

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN BIONANOCOMPOSITO FORMADO A PARTIR  
DE FIBRAS DE FIQUE Y NANOPARTÍCULAS DE COBRE Y HIERRO PARA LA  
DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN EN PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN  
DE TIPO FENTON EN UN RANGO DE PH NEUTRO

Génesis Samara Corredor Ovalle

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Director

Cristian Blanco Tirado

Doctor en Química

Codirector

Mauricio Cerón Cifuentes

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2024

### **Dedicatoria**

*A Dios por siempre estar presente en el camino, por guiarme y nunca dejarme sola.*

*A mis papás Nancy y Miguel, a mi hermana Lunita y mi hermano Carlos por ser mis pilares eternos, por su apoyo y amor incondicional.*

*A mi abuelita Elisa, que siento que todos los días estuvo desde arriba pendiente de mí.*

*A Pili y Mia mis compañeras de siempre, que estuvieron cuando más lo requería.*

*A Nico, por darme siempre las palabras correctas para seguir y por amarme.*

*A mí, por traerme a pesar de todo lo que se enfrentó hasta la meta de este camino.*

### **Agradecimientos**

A la Universidad industrial de Santander, el grupo de investigación GIFTEX y el proyecto H2020 por la financiación de este trabajo.

El Parque tecnológico Guatiguará por brindarme sus servicios, instalaciones y equipos.

El profesor Cristian Blanco Tirado, la profesora Marianny Yajaira Combariza y al Dr. Mauricio Cerón por la dirección de este trabajo y el apoyo académico y personal a lo largo del proyecto.

Mi compañero de trabajo en laboratorio, Alejo, alguien que considero mi más sincero amigo al día de hoy.

A la empresa PSL PROANALISIS SAS BIC, y mis compañeros de laboratorio, que me ayudaron en mis inicios laborales.

**Tabla de contenido**

	<b>Pág</b>
Introducción .....	12
1. Objetivos .....	15
1.1 Objetivo general .....	15
1.2 Objetivos específicos .....	15
2. Marco teórico .....	16
2.1 Referente conceptual.....	16
2.1.1 Fique ( <i>Furcraea bedinghausii</i> ).....	16
2.1.2 Producción de Fique en Colombia.....	17
2.1.3 Contaminantes orgánicos .....	18
2.1.4 Indigo carmín.....	19
2.1.5 Tratamiento de aguas residuales en la industria textil.....	22
2.1.6 Procesos de oxidación avanzada (POA).....	23
2.1.7 Reacción Fenton .....	24
2.1.8 Nanopartículas de Hierro y Cobre en Reacciones tipo Fenton .....	27
2.1.9 Persulfatos.....	29
2.1.10 Bionanocompositos.....	30
3. Metodología .....	33
3.1 Materiales y reactivos .....	34
3.2 Síntesis de los bionanocompositos.....	35
3.2.1 Alcalinización de fibras de fique .....	35
3.2.2 Síntesis de las NPs de Hierro y Cobre.....	35
3.3 Caracterización del bionanocomposito de hierro y cobre.....	36
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	36
3.3.2 Espectroscopía infrarroja (IR) .....	36
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	36
3.3.4 Microscopía electrónica de barrido emisión de campo (FESEM).....	36

3.3.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	37
3.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	37
3.4 Análisis del impacto del pH y del persulfato de sodio como oxidante en la eficacia de degradación del colorante índigo carmín .....	37
3.4.1 Evaluación de condiciones para ensayos de remoción .....	37
3.4.2 Ensayos de degradación del colorante índigo carmín .....	38
3.4.3 Ciclos de reciclabilidad .....	38
3.4.4 Ensayos de degradación con muestras reales .....	39
4. Resultados y discusión .....	39
4.1 Caracterización del bionanocomposito .....	39
4.1.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	39
4.1.2 Espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) .....	42
4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	45
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido emisión de campo (FESEM) .....	48
4.1.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	50
4.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	52
4.2 Ensayos de degradación .....	53
4.2.1 Ensayos de carga de colorante .....	53
4.2.2 Ensayos de carga de oxidante .....	56
4.2.3 Efecto del pH utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante .....	56
4.2.4 Efecto del pH utilizando Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> como agente oxidante .....	59
4.2.5 Evaluación de la Capacidad de Captura de Radicales Utilizando Isopropanol y Tert-Butanol .....	62
4.2.6 Ciclos de reciclabilidad .....	63
4.2.7 Ensayos en muestras reales de agua .....	64
5. Conclusiones .....	66
Bibliografía .....	68

### Listado de Figuras

Figura 1. Fique. <i>Furcraea bedinghausii</i> . .....	16
Figura 2. Esquema de tratamientos de aguas residuales usados comúnmente. ....	22
Figura 3. Ilustración esquemática de la reacción tipo fenton usando un híbrido de magnetita y óxido de cobre .....	28
Figura 4. Unidad estructural de la celulosa.....	32
Figura 5 . Esquema general de la estrategia metodológica .....	34
Figura 6. Diagrama de difracción de rayos X para las especies: magnetita, CuO y el bionanocomposito de Hierro y Cobre. ....	41
Figura 7. Diagrama de difracción de rayos X para las especies: magnetita, CuO y el precipitado de NPs de Hierro y Cobre. ....	41
Figura 8. Espectro infrarrojo del fique alcanilizado, NPs de FeCu y el bionanocomposito bimetálico .....	42
Figura 9. Micrografía SEM fibras crudas de fique.....	46
Figura 10. Micrografía SEM fibras alcalinizadas.....	46
Figura 11. Micrografía SEM bionanocomposito de hierro y cobre.....	47
Figura 12. Micrografía SEM de hierro .....	47
Figura 13. Micrografía SEM de cobre.....	48
Figura 14. Análisis elemental EDS del bionanocomposito de hierro y cobre.....	48
Figura 15. Micrografía FESEM de bionanocomposito hierro y cobre .....	49
Figura 16. Micrografía FESEM de bionanocomposito hierro y cobre, .....	49
Figura 18. Micrografía TEM de ) nanopartículas de Fe@Cu estabilizadas con carboximetilcelulosa (CMC) recién preparadas TEM de una partícula individual (Swiatkowska-Warkocka, 2021).....	50
Figura 19. Micrografía TEM de hidroxiapatita incorporada con Fe-Cu tomado de (Kalita et al., 2022) ...	50
Figura 20. Micrografía TEM de bionanocomposito de hierro y cobre a 100 nm.....	50
Figura 21. Micrografía TEM de bionanocomposito de hierro y cobre a 200 nm.....	51
Figura 22. Curva de TGA y curva DTG del bionanocomposito bimetálico de hierro y cobre .....	52
Figura 23. Porcentaje de Eliminación de Colorante vs. Concentración de Índigo Carmín (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	53
Figura 24. Comparación de Eliminación de Colorante con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	54
Figura 25. Cinética de Eliminación de Colorante a Diferentes Concentraciones (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	54
Figura 26. Cinética de Eliminación de Colorante a Diferentes Concentraciones (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) .....	55
Figura 27. Efecto de la Concentración de Oxidantes H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> en la Capacidad de Remoción de Colorante (C.R. %).....	56

Figura 28. Efecto del tiempo de reacción en la C.R. % a diferentes pH.....	57
Figura 29. Cinética de descomposición del colorante a pH 5.0 .....	58
Figura 30. Capacidad de remoción del colorante (C.R. %) en función del pH luego de 5 minutos de reacción .....	58
Figura 31. Cinética de descomposición del colorante a pH 7.0 medida por espectroscopia UV-Vis.....	59
Figura 32. Efecto del tiempo de reacción en la C.R. % a diferentes ph.....	60
Figura 33. Cinética de descomposición del colorante a pH 7.0 .....	60
Figura 34. Capacidad de remoción del colorante (C.R. %) en función del pH luego de 5 minutos de reacción .....	61
Figura 35. Cinética de descomposición del colorante a pH 8.0 .....	61
Figura 36. Efecto de Isopropanol (I-PrOH) y Tert-butanol (t-BuOH) con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como agente oxidante y Efecto de Isopropanol (I-PrOH) y Tert-butanol (t-BuOH) con persulfato de sodio (PS) como agente oxidante .....	62
Figura 37. Tiempo de remoción del 90% del color a lo largo de diferentes ciclos de tratamiento .....	64
Figura 38. Eficiencia de remoción de contaminantes (C.R.) en muestras de agua residual textil utilizando diferentes combinaciones de agentes oxidantes a lo largo del tiempo.....	66

**Lista de tablas**

Tabla 1.Regulaciones del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia (2015) y del Departamento de Medio Ambiente de Malasia (2015) para el vertimiento de aguas residuales textiles en cuerpos de agua.Regulaciones del Ministerio de Ambiente y Desa .....	21
Tabla 2.Reflexiones teóricas representativas de la magnetita.....	40
Tabla 3. <i>Reflexiones teóricas representativas del CuO.</i> .....	40
Tabla 4. Frecuencias de tensión de las bandas representativas de la figura 8 .....	43
Tabla 5. Análisis Fisicoquímico de Muestras de Agua Residual Textil Antes y Después del Tratamiento con Diferentes Agentes Oxidantes .....	65

## Glosario

**Aguas residuales:** agua que ha sido utilizada en procesos industriales o domésticos y contiene contaminantes.

**Bionanocompuestos:** materiales compuestos a nivel nano que combinan componentes biológicos y nanomateriales.

**Colorantes orgánicos:** compuestos químicos utilizados para teñir materiales, que pueden ser difíciles de degradar.

**DRX (Difracción de Rayos X):** técnica utilizada para identificar la estructura cristalina de materiales.

**Industria textil:** sector de producción que se dedica a la fabricación de productos de fibras, como ropa y textiles.

**Nanopartículas (NPs):** partículas extremadamente pequeñas, en el rango de nanómetros, utilizadas en diversas aplicaciones tecnológicas y científicas.

**Reacción tipo Fenton:** reacción química que utiliza peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro para oxidar y degradar contaminantes orgánicos.

**Recurso hídrico:** agua disponible para el consumo humano, uso industrial y mantenimiento de ecosistemas.

**Síntesis por coprecipitación:** método de producción de nanopartículas mediante la precipitación simultánea de dos o más compuestos químicos.

### Resumen

**Título:** Síntesis y caracterización de un bionanocomposito formado a partir de fibras de fique y nanopartículas de Cobre y Hierro para la degradación de índigo carmín en procesos avanzados de oxidación de tipo fenton en un rango de pH neutro.<sup>1</sup>

**Autor:** Génesis Samara Corredor Ovalle<sup>2</sup>

**Palabras claves:** Nanopartículas bimetálicas, Fenton, Fique, bionanocompositos, colorantes, POA.

#### Descripción:

El agua es esencial para la vida y el desarrollo económico y social, además de ser crucial para los ecosistemas. Sin embargo, el crecimiento industrial y poblacional amenaza los recursos hídricos, especialmente por la contaminación de la industria textil, que aporta un 20% de la contaminación mundial de aguas debido a los colorantes orgánicos difíciles de degradar. El grupo GIFTEX ha investigado la degradación de estos colorantes usando bionanocompositos, específicamente nanopartículas de óxido de hierro en fibras de fique. Han demostrado alta eficiencia en la eliminación de colorantes en aguas residuales con pH ácido. El estudio también plantea el uso de nanopartículas de hierro y cobre para degradar el índigo carmín en pH neutro mediante una reacción tipo Fenton con peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio. Las nanopartículas se sintetizaron por coprecipitación y el bionanocomposito se caracterizó con varias técnicas, logrando degradar el índigo carmín en un 90% en el primer minuto a pH 7 y 40 °C, demostrando alta eficiencia en pH neutro.

---

<sup>1</sup> Trabajo de grado

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Cristiana Blanco Tirado. Doctora en química. Coodirector. Mauricio Cerón Cifuentes. D

### Abstract

**Title:** Synthesis and Characterization of a Bionanocomposite Formed from Fique Fibers and Copper and Iron Nanoparticles for the Degradation of Indigo Carmine in Advanced Fenton-type Oxidation Processes at Neutral pH Range <sup>3</sup>

**Author:** Génesis Samara Corredor Ovalle<sup>4</sup>

**Key words:** Bimetallic Nanoparticles, Fenton, Fique, Bionanocomposites, Dyes, AOP

#### Description:

Water is essential for life, economic growth, and social development, as well as crucial for ecosystems. However, industrial and population growth threatens water resources, particularly through contamination from the textile industry, which contributes 20% of global water pollution due to hard-to-degrade organic dyes. The GIFTEX group has researched the degradation of these dyes using bionanocomposites, specifically iron oxide nanoparticles on fique fibers. They have demonstrated high efficiency in removing dyes from wastewater at acidic pH levels. The study also explores the use of iron and copper nanoparticles to degrade indigo carmine in neutral pH using a Fenton-like reaction with hydrogen peroxide and sodium persulfate. The nanoparticles were synthesized by co-precipitation, and the bionanocomposite was characterized using various techniques, achieving a 90% degradation of indigo carmine in the first minute at pH 7 and 40°C, demonstrating high efficiency in neutral pH conditions.

---

<sup>3</sup> Bachelor Thesis

<sup>4</sup> Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Cristiana Blanco Tirado. PhD in Chemistry. Co-director: Mauricio Cerón Cifuentes. PhD in Chemistry.

## Introducción

El tratamiento de aguas residuales se ha convertido en un desafío cada vez más apremiante debido a la creciente contaminación de los recursos hídricos, resultado del aumento de las actividades económicas (*El impacto de la producción textil y de los residuos en el medio ambiente*, 2020). La industria textil es una de las más significativas en términos de contaminación, utilizando una amplia variedad de compuestos orgánicos en sus procesos de teñido y acabado (Valadez, 2023). Cuando estos compuestos orgánicos se liberan en los cuerpos acuíferos sin el correcto tratamiento, tienen efectos perjudiciales tanto para el ecosistema como para la salud humana. La contaminación de fuentes hídricas generada por estas actividades representa aproximadamente el 20% de la contaminación mundial del agua (*El impacto de la producción textil y de los residuos en el medio ambiente*, 2020).

Tradicionalmente, las plantas de tratamiento de aguas residuales textiles emplean métodos como la coagulación, nanofiltración, floculación, tratamientos electroquímicos y lodos activados (Jojoa-Unigarro et al., 2015). Aunque estos tratamientos suelen ser efectivos en la eliminación de la mayoría de los contaminantes, presentan desventajas significativas, como el alto costo y la acumulación de lodos, que son difíciles de eliminar. Además, los contaminantes orgánicos persistentes (POPs, por sus siglas en inglés), como los pesticidas organoclorados (DDT), bifenilos policlorados (PCB), colorantes sintéticos y ciertos compuestos de la familia de las dioxinas y furanos, son altamente tóxicos y recalcitrantes, lo que dificulta su eliminación mediante procesos químicos o biológicos comunes (Donyinah, 2019).

Entre estos contaminantes, la industria textil utiliza colorantes derivados del índigo carmín y del azufre negro. El índigo carmín, utilizado para dar tonalidades azules a las prendas, se obtiene

a través de síntesis química que involucra el uso de productos tóxicos y la generación de subproductos no deseados (Arias et al., 2018). Los colorantes de azufre, como el azufre negro, contienen sulfuros que, al ser liberados en los cuerpos acuíferos, pueden conducir a la formación de ácido sulfúrico, alterando el equilibrio de pH en los cuerpos de agua y causando irritación en los ojos, la piel y las vías respiratorias (Mudasir et al., 2022).

Para mitigar la contaminación causada por estos colorantes, se han desarrollado prácticas más sostenibles en la industria. Entre los métodos de purificación de aguas, los procesos avanzados de oxidación (AOP) destacan por su alta eficiencia para degradar completamente la materia orgánica, hasta el punto de mineralizarla (Deng & Zhao, 2015). Uno de los métodos AOP más prometedores es la reacción Fenton, descrita en 1894 por Henry J. Fenton, que utiliza  $H_2O_2$  en presencia de iones ferrosos para oxidar compuestos orgánicos (Ghernaout et al., 2020).

Las limitaciones del método comienzan con la necesidad de ajustar el pH del medio a un nivel ácido (pH 2-4) para evitar la formación de lodos de hierro. Sin embargo, cuando el pH supera el valor de 3, se reduce significativamente la eficiencia catalítica del hierro debido a la formación de especies no reactivas. Esto no solo disminuye la efectividad del proceso, sino que también aumenta el costo del sistema debido al tratamiento de los lodos residuales generados (Bello et al., 2019). En contraste, el uso de nanopartículas de otros metales de transición puede favorecer la degradación del material orgánico en un rango de pH neutro. Las nanopartículas bimetálicas, en particular, han demostrado ser eficientes en procesos de degradación en rangos de pH amplios (Chen et al., 2022), incluyendo el neutro, lo que podría proporcionar una solución más eficaz y sostenible para el tratamiento de aguas residuales textiles (Pérez-Poyatos et al., 2023) (Manickam-Periyaraman et al., 2020a).

En el grupo de investigación GIFTEX se han estudiado bionanocompositos como el fique que soporta nanopartículas de hierro para la degradación de colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil. (Ravelo-Nieto et al., 2023) han demostrado que, utilizando este tipo de catalizador, es posible degradar el índigo carmín en un 98% en 10 minutos. A pesar de la alta eficiencia del catalizador, tiene desventajas, como la necesidad de un pH altamente ácido. Este estudio busca evaluar la eficacia de las nanopartículas bimetálicas de cobre y hierro en la degradación de contaminantes orgánicos, índigo carmín en este caso, en aguas residuales textiles, con el objetivo de proponer una alternativa viable y eficiente a los métodos tradicionales y a la reacción Fenton tradicional. La investigación se centra en la capacidad de estas nanopartículas para operar en condiciones de pH neutro, solucionando limitaciones de métodos previamente propuestos.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar un bionanocomposito formado a partir de fibras de fique y nanopartículas de cobre y hierro para la degradación de colorantes textiles en procesos avanzados de oxidación de tipo Fenton en un rango de pH neutro.

### **1.2 Objetivos específicos**

Sintetizar nanopartículas bimetálicas de cobre y hierro sobre una matriz de fibras de fique.

Caracterizar estructural y morfológicamente el bionanocomposito sintetizado mediante espectroscopía UV-Vis, FTIR-ATIR, DRX, SEM, FESEM, TEM y TGA.

Evaluar la capacidad de degradación del bionanocomposito en un rango de pH neutro usando índigo carmín como colorante de referencia.

Evaluar la capacidad oxidante de la reacción Fenton utilizando persulfato de Sodio.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Referente conceptual

#### 2.1.1 Fique (*Furcraea bedinghausii*)

El fique es una planta de la familia *Agavaceae*, conocida científicamente como *Furcraea beginghausii* (*Error! Reference source not found.*). Es una planta fibrosa nativa de los Andes de Colombia, Ecuador y Perú. Es valorado principalmente por sus fibras, que se utilizan en la industria y artesanía. El fique se cultiva de manera sostenible en diversas regiones de Colombia. Su cultivo y cosecha no agotan los recursos naturales, ya que las plantas pueden regenerarse y producir fibras continuamente.

#### Figura 1.

*Fique. Furcraea bedinghausii.*



*Nota:* [Fotografía de Vivo Boreal]. (n.d.). Vivo Boreal. [https://vivoboreal.com/el-fique-conoce-esta-fibra-natural-y-su-trabajo-artesanal/planta-de-fique\\_fucraea/](https://vivoboreal.com/el-fique-conoce-esta-fibra-natural-y-su-trabajo-artesanal/planta-de-fique_fucraea/)

Este material está formado por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de hemicelulosa y lignina (Ovalle-Serrano, Gómez, et al., 2018). Su superficie rugosa incrementa el área efectiva disponible para la adhesión de nanopartículas, aumentando los sitios de interacción, la irregularidad de su superficie también le permite un mayor anclaje mecánico ayudando a que se mantengan firmemente adheridas (Malucelli et al., 2017; Parra-Campos et al., 2022).

Las fibras de fique han encontrado aplicaciones innovadoras especialmente en el campo de la catálisis. Sus características estructurales y químicas hacen de las fibras de fique un material idóneo para ser empleado como soporte de nanopartículas (Bastidas G et al., 2018) (Ravelo-Nieto et al., 2023). Gracias a la presencia de sus compuestos orgánicos, como la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, el fique se degrada por microorganismos presentes en el medio ambiente, al final de su vida útil, las fibras se descomponen sin dejar residuos tóxicos ni persistentes.

### ***2.1.2 Producción de Fique en Colombia.***

La producción de fique en Colombia es una actividad agrícola importante y tradicional que se concentra principalmente en las regiones montañosas del país, las regiones que más cultivan son Santander, Nariño, Cauca y Antioquia (*El cultivo del fique en el Departamento de Santander / Banco de la República, s. f.*). Entre los años 2019 y 2022, en el departamento de Santander se cultivaron aproximadamente 5,000 hectáreas de fique. Esta producción resultó en alrededor de 15,000 toneladas anuales de fique, lo que representa aproximadamente el 50% de la producción nacional de esta planta en Colombia (Echeverri Echeverri et al., 2015). Además, la innovación y el desarrollo de productos derivados del fique, como los bionanocompositos, representan una oportunidad significativa para aumentar su valor agregado (Ravelo-Nieto et al., 2023). La mejora en las técnicas de cultivo y procesamiento también podría incrementar la eficiencia y la

competitividad del sector. En resumen, el fique no solo es un pilar económico para ciertas regiones de Colombia, sino que también tiene el potencial de expandirse y prosperar en un mercado global cada vez más orientado hacia la sostenibilidad (Echeverri Echeverri et al., 2015).

### **2.1.3 Contaminantes orgánicos**

Los contaminantes orgánicos son compuestos químicos que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y halógenos (Donyinah, 2019). Son usados ampliamente en la industria gracias a sus propiedades como solventes, colorantes y conservantes. Sin embargo, su uso extensivo y la liberación al medio ambiente representa impactos ambientales significativos (Mudasir et al., 2022). La polución generada por estos contaminantes ocurre principalmente a través de actividades industriales, agrícolas y urbanas. Estos compuestos pueden ser liberados al medio ambiente en forma de efluentes industriales, residuos agrícolas, aguas residuales urbanas y vertidos directos (Nodehi & Sheikhi, 2024). Muchos contaminantes orgánicos pueden ser tóxicos para los organismos acuáticos, afectando su salud y su capacidad para sobrevivir y reproducirse (Methneni et al., 2021). Algunos de estos compuestos tienen la capacidad de acumularse en los tejidos de los organismos acuáticos a través de la cadena alimentaria, lo que resulta en niveles altos y potencialmente tóxicos en los organismos superiores (Mudasir et al., 2022).

La presencia de contaminantes orgánicos en el agua interfiere con los procesos naturales del ecosistema acuático, como la fotosíntesis, la respiración y la reproducción de las especies acuáticas (Ghasemi et al., 2020). Muchas agencias de protección del medio ambiente clasifican estos contaminantes como prioritarios ya que su exposición dañaría el sistema nervioso y las células sanguíneas y provocaría mutaciones en el organismo (Krishnan et al., 2023). Los tratamientos convencionales de agua, como la filtración, la cloración y la coagulación-floculación,

enfrentan desafíos significativos para eliminar estos contaminantes orgánicos debido a su complejidad química y resistencia a la degradación.

Para abordar estos desafíos, es esencial desarrollar métodos avanzados y sostenibles que no solo sean eficaces en la eliminación de contaminantes orgánicos, sino que también minimicen los impactos ambientales adversos. Entre estos métodos avanzados se incluyen los procesos de oxidación avanzada (POA), como la fotocatálisis y la ozonización, que pueden degradar eficazmente una amplia gama de contaminantes orgánicos en agua. Además, la utilización de tecnologías emergentes como los bionanocompositos, que combinan materiales biológicos y nanomateriales, ofrece un enfoque prometedor para la remediación de agua contaminada. Estos avances tecnológicos, junto con una gestión integral de los recursos hídricos y una regulación ambiental más estricta, son cruciales para proteger y restaurar la calidad de los cuerpos de agua (Vergara & Del, 2015).

#### ***2.1.4 Indigo carmín***

El índigo carmín, un colorante azoico utilizado extensamente en la industria química, se distingue por su estructura química altamente estable, que le confiere una notable resistencia a la degradación biológica y química (Gilabert Pérez, 2020). Esta estabilidad se debe a la complejidad de su composición molecular, que incluye enlaces azo y sulfónico, facilitando su persistencia en el medio ambiente. Gracias a su solubilidad en agua y capacidad de formación de complejos con metales, el índigo carmín puede dispersarse ampliamente en cuerpos de agua, aumentando la demanda bioquímica y química de oxígeno (DBO y DQO), lo cual representa un desafío significativo para su tratamiento efectivo y mitigación en sistemas acuáticos (Alaoui et al., 2009). Esta capacidad de contaminación acuífera, combinada con su persistencia y potencial de afectar la

calidad del agua, subraya la importancia de implementar estrategias efectivas para gestionar y mitigar su impacto en los ecosistemas acuáticos y asegurar la sostenibilidad ambiental a largo plazo. En 2007, Colombia utilizó un total de 12 millones de metros cúbicos mensuales de índigo (Ruiz Balaguera, 2012), divididos equitativamente entre la producción nacional (6 millones de metros cúbicos) y las importaciones procedentes de Brasil y Chile (otros 6 millones de metros cúbicos). Este consumo se destinó exclusivamente al teñido de fibras textiles (Quintero & Cardona, 2010).

En cuanto a legislaciones, en Colombia la regulación proviene del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible con la resolución 631 del 2015, que reglamenta valores de ciertos parámetros como pH, DQO, DBO, SST, entre otros. A continuación, se presenta una comparación entre: valores generalizados de aguas residuales textiles, valores permitidos por ministerio de ambiente y desarrollo en Colombia y la regulación en Malasia (ley de calidad ambiental de 1974, administrada por el departamento de medio ambiente de Malasia). Al comparar estas legislaciones, es mucho menor la restricción en Colombia respecto a Malasia, donde la ley es más específica y estricta.

En la **Tabla 1** se presentan los valores límites permitidos para el vertimiento de los residuos de fabricación de productos textiles a cuerpos de agua, de algunos de los factores más importantes en las regulaciones en Colombia y Malasia (*Environmental Quality (Industrial Effluents) Regulations 2009 – P.U. (A) 434/2009 – Department of Environment, s. f.; Resolución 631 de 2015* -, s. f.). La Ley de Calidad Ambiental de Malasia proporciona una estructura robusta para la regulación de contaminantes en residuos acuíferos, ayudando a proteger y preservar los recursos hídricos del país. Generalmente, el agua proveniente de cada etapa del proceso productivo se

unifica en un solo efluente mediante un tanque de mezcla y homogeneización, en la tabla 1 también se exponen datos generalizados del proceso textil (JMDesign, 2021).

**Tabla 1.**

*Regulaciones del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia (2015) y del Departamento de Medio Ambiente de Malasia (2015) para el vertimiento de aguas residuales textiles en cuerpos de agua. Regulaciones del Ministerio de Ambiente y Desa*

<b>Factor</b>	<b>Agua residual textil</b>	<b>Resolución Colombia (2015)</b>	<b>Resolución Malasia (2015)</b>
<b>pH</b>	10	6.00 a 9.00	5.00 a 9.00
<b>DQO (mg/L O<sub>2</sub>)</b>	1650	400	-
<b>DBO (mg/L O<sub>2</sub>)</b>	460	200	20
<b>SST (mg/L)</b>	160	50	200
<b>Color (m-1)</b>	ADMI: 10 000	Análisis y reporte de absorbancia a 436, 525 y 620 nm	ADMI: 100

*Nota.* ADMI- *American Dye Manufacturers Institute.*

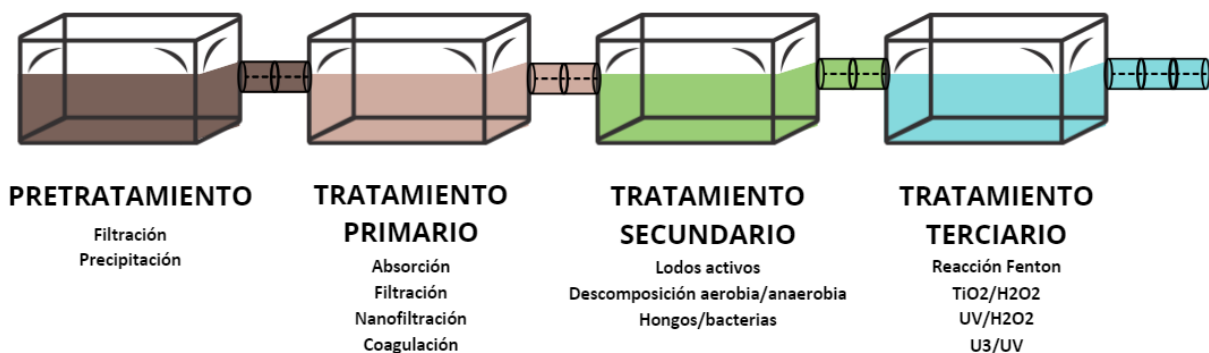
También es importante resaltar que la proyección a largo plazo es el logro de contaminación cero por parte de las industrias a nivel mundial para la preservación de recursos naturales. La organización Zero Discharge of Hazardous Chemicals (ZDHC) lanzó la versión 3.0 de la MRSL el 1 de noviembre del 2022 (Missing-Value, 2016). El documento es un esfuerzo colaborativo entre más de 170 contribuyentes de la industria textil, marcas, proveedores y proveedores de soluciones. Su propósito es eliminar el uso intencional de sustancias químicas peligrosas en las instalaciones que procesan materiales textiles, cuero, caucho, espumas entre otros. Este documento forma parte del programa “Roadmap to Zero” de esta misma organización,

por medio de la promoción de prácticas industriales sostenibles que protegen tanto a trabajadores como al medio ambiente.

### 2.1.5 Tratamiento de aguas residuales en la industria textil

#### Figura 2.

Esquema de tratamientos de aguas residuales usados comúnmente.



En la **Figura 2** se ilustra un esquema de tratamiento de aguas residuales compuesto por cuatro etapas. El pretratamiento incluye la filtración y la precipitación para eliminar sólidos suspendidos. El tratamiento primario utiliza técnicas como absorción, filtración, nanofiltración y coagulación para reducir la carga orgánica. En el tratamiento secundario, se emplean métodos biológicos como lodos activos, descomposición aerobia y anaerobia mediante la acción de hongos y bacterias para degradar los compuestos orgánicos restantes. Finalmente, el tratamiento terciario utiliza procesos avanzados como la reacción Fenton, para eliminar contaminantes específicos y desinfectar el agua, asegurando que cumpla con los estándares de calidad requeridos (Andrade & Francisco, s. f.).

En la industria textil, el tratamiento químico del agua es esencial para mitigar los impactos ambientales asociados con los efluentes generados durante los procesos de fabricación. Los tratamientos convencionales de agua, como la filtración, la cloración y la coagulación-floculación, enfrentan desafíos significativos para eliminar estos contaminantes orgánicos debido a su complejidad química y resistencia a la degradación. Por ejemplo, los compuestos orgánicos persistentes son resistentes a los procesos de tratamientos biológicos y químicos convencionales debido a su estructura química estable previamente mencionada. Además, algunos tratamientos, como la cloración, pueden generar subproductos tóxicos como los trihalometanos (THMs), que pueden tener efectos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente (Gil, 2022; Vergara & Del, 2015). Esto hace que la eliminación completa de los contaminantes orgánicos sea un reto significativo. Otro de los tratamientos comúnmente usados incluye coagulación química con sales de hierro o aluminio, combinado con procesos de adsorción. Este proceso es eficiente si hablamos de sólidos suspendidos, que es aproximadamente la mitad de la demanda química de oxígeno (DQO) total de efluentes textiles (Ramalho, 2021). Estos procesos vienen a ser un pretratamiento y es por ello que se necesita seguidamente remover los compuestos persistentes. Con el fin de ello, los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales en la industria textil se han complementado con POA como la reacción tipo Fenton, nanofiltración, fotocátalisis, entre otros (Garrido-Cardenas et al., 2019).

### ***2.1.6 Procesos de oxidación avanzada (POA)***

Dentro de las alternativas en procesos químicos, los POA son una opción con grandes ventajas para el tratamiento de aguas residuales. En la década de 1980, se introdujeron los POA que utilizan radicales de hidroxilo o sulfato como agentes oxidantes principales para el tratamiento de agua potable. Con el tiempo, estos procesos se aplicaron extensamente al tratamiento de

diversos tipos de aguas residuales, dado que los oxidantes con un alto potencial redox son capaces de descomponer de manera eficaz contaminantes orgánicos difíciles de tratar y eliminar ciertos contaminantes inorgánicos presentes en las aguas residuales (Deng & Zhao, 2015). Estos procesos suelen ser empleados en las últimas etapas de tratamiento de agua residual. Se caracterizan por generar radicales libres de forma *in situ* libres y utilizan diferentes agentes oxidantes como precursores. En los POA se utilizan múltiples métodos como foto-fenton que utiliza  $UV/H_2O_2$ , la clásica Fenton con  $Fe^{2+} + H_2O_2$ , fotocatalisis o fenton heterogéneo que usa  $H_2O_2$  y especies sólidas de hierro principalmente (Joseph et al., 2009).

Oxidantes fuertes que pueden iniciar los POA para degradar contaminantes a moléculas no tóxicas pueden ser los oxígenos reactivos, un tipo de molécula inestable que reacciona fácilmente con otras moléculas. Metales de transición como el hierro y cobre mejoran el poder oxidante, también su poder catalítico conduce a la eliminación rápida de contaminantes orgánicos (L. Wang et al., 2022).

Los POA son también una mejor alternativa en el tratamiento de aguas residuales ya que resultan en la oxidación completa de los contaminantes orgánicos recalcitrantes al punto de mineralizarlos a dióxido de carbono y agua, contrario a otros métodos que solo los transfieren de una fase a otra (Aris et al., 2008; Vasquez-Medrano et al., 2018).

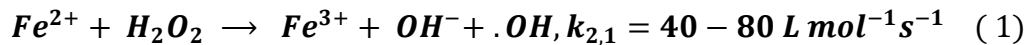
### **2.1.7 Reacción Fenton**

La reacción Fenton se utiliza en la remoción de colorantes de cuerpos acuíferos debido a su capacidad de generar radicales hidroxilos, altamente reactivos y capaces de oxidar y degradar contaminantes orgánicos como los colorantes (M. Zhang et al., 2019). Presenta constantes de

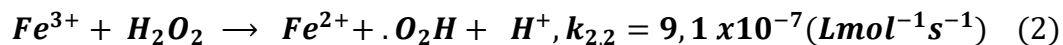
velocidades de reacción de  $10^6 - 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y es hasta  $10^9$  veces más poderosa que el ozono ( $10^2 - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (Ameta & Ameta, 2018) .

Las reacciones Fenton y tipo Fenton abarcan las reacciones de peróxidos (usualmente  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) con iones hierro para formar especies activas de oxígeno que oxidan compuestos orgánicos o inorgánicos. La reacción Fenton fue descubierta por H. J. H. Fenton en 1894, quien reportó que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  podía ser activado por sales ferrosas ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para oxidar el ácido tartárico (Fenton, 1894).

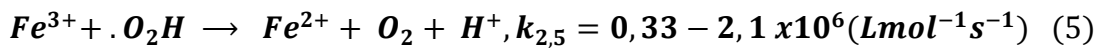
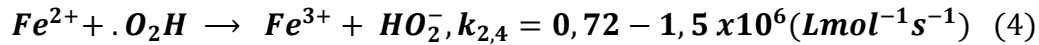
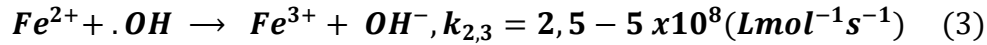
El mecanismo de la reacción Fenton se representa en las ecuaciones 1 a 5 (Ghernaout et al., 2020). La ecuación 1 se reconoce como la principal de la reacción Fenton e implica la oxidación de iones ferrosos a férricos para descomponer el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ).



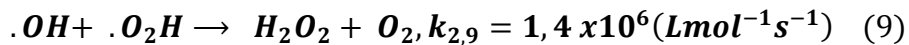
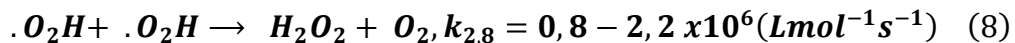
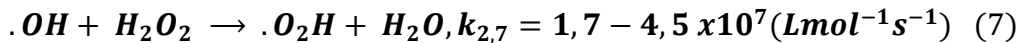
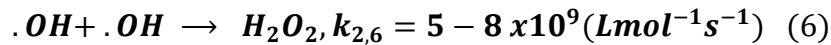
Los iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) producidos durante la reacción de Fenton pueden ser convertidos nuevamente a iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) mediante su interacción con radicales hidroxilo. Esta regeneración de iones férricos permite que el proceso continúe, facilitando la generación continua de  $\bullet\text{OH}$  y, por lo tanto, la degradación continua de los contaminantes. como se muestra en la ecuación 2. Esta reacción se llama reacción de tipo Fenton y es más lenta que la reacción Fenton, permite la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  en un mecanismo cíclico eficaz (Bello et al., 2019). Hay que resaltar que el hierro añadido en pequeñas cantidades actúa como catalizador mientras que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se consume continuamente para producir  $\bullet\text{OH}$ .



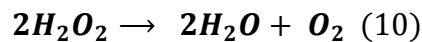
Las ecuaciones 2, 3, 4 y 5 representan los pasos limitantes de velocidad en la reacción Fenton ya que el  $H_2O_2$  se consume y el  $Fe^{2+}$  se regenera a partir de iones  $Fe^{3+}$  por medio de las reacciones representadas en las ecuaciones 3 a 5.



Las ecuaciones 6, 7, 8 y 9 también ocurren durante el proceso Fenton y son reacciones radical-radical o  $H_2O_2$  – radical.



En ausencia o presencia de cualquier molécula orgánica a oxidar, la descomposición del  $H_2O_2$  en oxígeno molecular y agua ocurre de acuerdo con la ecuación 10.



Las ecuaciones demuestran el complejo mecanismo de la reacción Fenton. La producción del radical  $\cdot OH$  empieza por la reacción de iniciación en cadena. Sin embargo, dichos radicales pueden ser barridos por  $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  y radicales hidropéroxilo ( $\cdot OOH$ ). Este tipo de reacciones

requiere que sean llevadas a cabo en condiciones ácidas (debajo de 5) para evitar la precipitación del hierro como hidróxido (Bokare & Choi, 2014; Fenton, 1894).

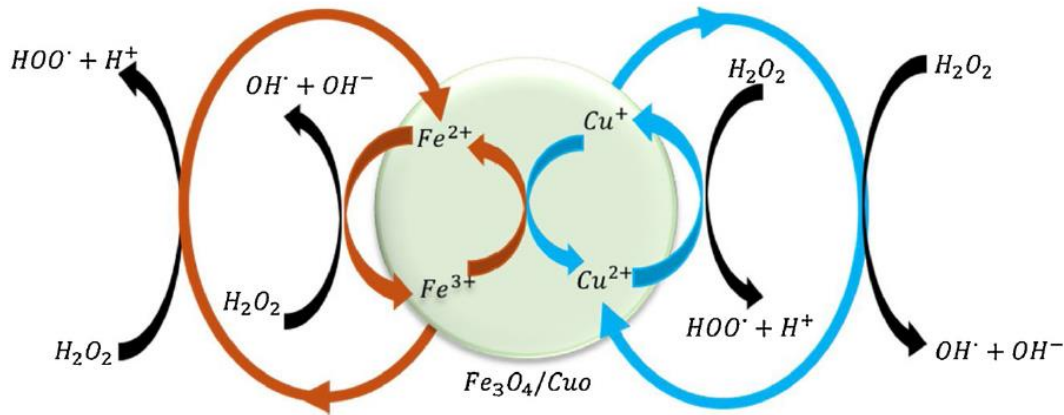
### ***2.1.8 Nanopartículas de Hierro y Cobre en Reacciones tipo Fenton***

La reacción Fenton convencional es un proceso ampliamente utilizado en la remediación ambiental debido a su capacidad para generar radicales  $\bullet\text{OH}$  altamente reactivos a partir del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Los radicales  $\bullet\text{OH}$  son extremadamente eficaces en la degradación de una amplia gama de contaminantes orgánicos. Sin embargo, una de las limitaciones de este proceso es la regeneración ineficiente de  $\text{Fe}^{2+}$ , lo que puede reducir la eficacia del tratamiento. Para superar estas limitaciones, se ha desarrollado una variante bimetalica de la reacción Fenton que utiliza un nanocompuesto de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ). En este sistema mejorado, tanto el hierro ( $\text{Fe}$ ) como el cobre ( $\text{Cu}$ ) participan en ciclos redox que facilitan la generación continua de radicales  $\bullet\text{OH}$ . El ciclo redox de los iones ferroso y férrico ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), junto con el ciclo de los iones cúprico y cuproso ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ), no solo acelera la regeneración de los iones metálicos, sino que también aumenta la producción de radicales  $\bullet\text{OH}$ .

El diagrama adjunto ilustra cómo el  $\text{H}_2\text{O}_2$  interactúa con estos iones metálicos en el nanocompuesto de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ . A través de las interacciones entre  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ , se facilitan múltiples reacciones redox que culminan en la producción eficiente de radicales  $\bullet\text{OH}$ .

**Figura 3.**

*Ilustración esquemática de la reacción tipo fenton usando un híbrido de magnetita y óxido de cobre*



Esta sinergia entre el hierro y el cobre no solo mejora la degradación de los contaminantes, sino que también aporta estabilidad y eficiencia al sistema en diversas condiciones ambientales (Ghasemi et al., 2020; Ren et al., 2021; Scaria et al., 2020; Swiatkowska-Warkocka, 2021).

El efecto sinérgico entre diferentes componentes en catalizadores bimetalicos puede mejorar de manera significativa su acción (Liu et al., 2024; Zhao et al., 2021). Según estudios previos, diversos metales de transición como el Cromo (Cr), Cobre (Cu), Manganeseo (Mn), Cobalto (Co) y Cerio (Ce), han sido utilizados para fabricar catalizadores que actúan en reacciones tipo Fenton para la activación del  $H_2O_2$  (Liang et al., 2021), teniendo la capacidad de degradar colorantes orgánicos a través de su efecto sinérgico. Los metales añadidos proporcionan una mayor cantidad de sitios activos para la producción de  $\cdot OH$ , facilitando el proceso de transferencia de electrones entre catalizador-componentes (Li et al., 2017).

La combinación sinérgica de cobre y hierro tiene el potencial de optimizar la actividad catalítica de los catalizadores sólidos. La elaboración de nanopartículas bimetálicas de hierro-cobre sobre diversos catalizadores sólidos heterogéneos se ha establecido como un área de investigación clave en el campo de la reacción Fenton (Kalita et al., 2022). Por ejemplo, Xia et al. reportaron que un catalizador bimetálico con estos dos metales en presencia de aluminio soportado en MCM41, presentaba una actividad catalítica superior en la mineralización de fenoles en comparación con la presencia de solo hierro o cobre (Xia et al., 2011). Uno de los aspectos más importantes sobre las NPs bimetálicas de hierro y cobre es su funcionalidad a pH neutro, alcance que se comprobó en el presente estudio, solucionando limitaciones que presenta el método tradicional (Ren et al., 2021; J. Zhang et al., 2022).

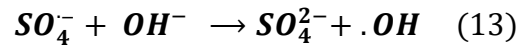
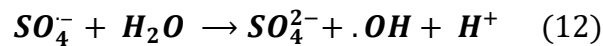
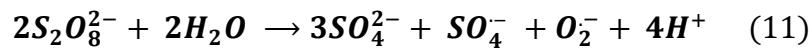
### **2.1.9 Persulfatos**

Los persulfatos son sales o compuestos químicos que contienen el ion peroxodisulfato. Estos compuestos son una fuente de oxígeno activo y se utilizan en diversas aplicaciones industriales y químicas. Los persulfatos son conocidos por su capacidad para liberar oxígeno cuando se descomponen, lo que los hace útiles en reacciones químicas redox y como agentes iniciadores en la polimerización de ciertos monómeros (Yang et al., 2021).

De manera similar al  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el persulfato puede ser descompuesto en radicales sulfatos ( $\text{SO}_4^\cdot$ ) cuando están presentes iones  $\text{Fe}^{2+}$ . En comparación con los radicales  $\cdot\text{OH}$ , los radicales  $\text{SO}_4^\cdot$  presentan un potencial redox comparable o superior (2.6–3.1 V), dependiendo del método utilizado para su respectiva activación (Ghauch & Tuqan, 2012). Los radicales provenientes del persulfato también tienen la capacidad de permanecer más tiempo en el medio en comparación al  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo que mejora su capacidad de degradación en contaminantes persistentes (S. Wang & Wang,

2018). Presentan mayor estabilidad y su selectividad es también mejor en comparación al  $H_2O_2$ , reduciendo la probabilidad de consumo de radicales por la presencia de materia orgánica (Mahdi Ahmed et al., 2012).

Furman et al. estudiaron el mecanismo de degradación por catálisis con  $Na_2S_2O_8$  y encontraron que los aniones superóxidos y los radicales  $SO_4^{\cdot-}$  se regeneraban a partir del sistema expuesto en la ecuación 11. El  $\bullet OH$  se formaba a partir de la reacción del  $SO_4^{2-}$  con agua o iones hidroxilo (ecuaciones 12 y 13). Los radicales hidroxilo generados en el proceso de activación del agente oxidante, el  $Na_2S_2O_8$ , son los principales responsables de la degradación de los contaminantes orgánicos, rompiendo enlaces de las moléculas y llevándolas en un proceso de mineralización (Furman et al., 2011).



### 2.1.10 Bionanocompositos

Los bionanocompositos son materiales conformados por dos o más materiales; su interacción provoca una sinergia que mejora las propiedades del material respecto a las propiedades de cada material por separado (Pérez-Poyatos et al., 2023). Los bionanocompositos son compuestos organo-inorgánicos que combinan componentes biológicos y nanométricos. Estos materiales suelen estar formados por una matriz biológica, como fibras vegetales o proteínas, en la que se soportan nanopartículas de diversos tipos, como las metálicas (Ravelo-Nieto et al., 2023). La combinación de la estructura biológica con las características específicas de las nanopartículas

permite el desarrollo de materiales con mejores propiedades, como una mayor resistencia, mayor capacidad de absorción y propiedades catalíticas avanzadas (Durán-Álvarez et al., 2015).

Para la selección de la matriz biológica, la celulosa se presenta como una alternativa en auge, debido a su abundancia y disponibilidad (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018), al ser el polímero natural más abundante en la Tierra, ofrece una fuente sostenible y económica para la producción de materiales avanzados. Su capacidad para formar estructuras cristalinas y su notable porosidad permiten una amplia funcionalización y compatibilidad con otros componentes, lo que es crucial para la fabricación de bionanocompositos de alto rendimiento. La celulosa es un homopolisacárido constituido por unidades de  $\beta$ -glucosa anhidra, en las que cada unidad se orienta  $180^\circ$  en relación con las demás.

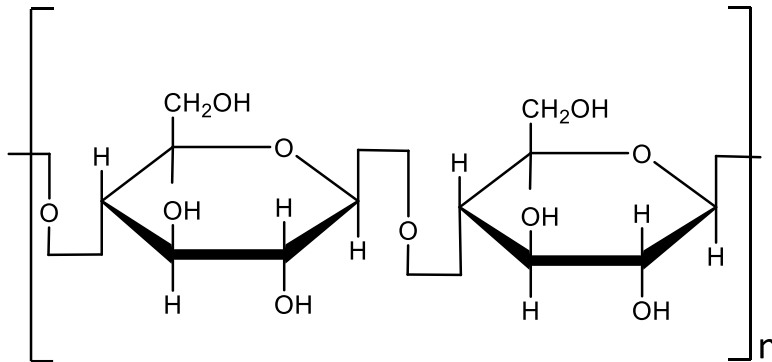
Estas unidades monoméricas están interconectadas mediante puentes de hidrógeno, originados por los grupos hidroxilo presentes en las cadenas acopladas de glucosa, lo que da lugar a la formación de fibras densamente empaquetadas (Hernández-Varela et al., 2021). El fique puede ser modificado químicamente gracias a la presencia de grupos funcionales reactivos en su estructura. Las fibras de fique contienen grupos hidroxilo (-OH) de la celulosa, que tienen la capacidad de reaccionar con reactivos químicos, permitiendo incorporar así nuevas funcionalidades (Gañán & Mondragon, 2004).

El proceso de alcalinización de las fibras de fique permite usar su principal ventaja, la presencia de grupos hidroxilo en la celulosa, ya que, por medio de la alcalinización, la hemicelulosa y lignina es removida. Durante el proceso de síntesis del bionanocomposito, el hidróxido de sodio (NaOH) es utilizado para crear un medio básico. En este entorno, los iones de sodio (Na<sup>+</sup>) se unen a los átomos de oxígeno presentes en los grupos hidroxilo (-OH) de la

celulosa, específicamente en el carbono 6 de la estructura de glucosa que compone la celulosa. Este enlace es facilitado por la presencia de nanopartículas de hierro (Fe) y cobre (Cu), que se inmovilizan sobre la fibra de fique.

**Figura 4.**

*Unidad estructural de la celulosa*



En los bionanocompositos, la celulosa es una solución popular para la creación de nuevos materiales, gracias a que permite la combinación con una variedad de matrices poliméricas, sintéticas y naturales. Ofrece una alta resistencia mecánica y biodegradabilidad, baja densidad, porosidad y alta cristalinidad. Las propiedades de la celulosa mejoran la síntesis *in situ* de nanopartículas gracias a la abundancia de grupos hidroxilo en la cadena polimérica, facilitando la formación de enlaces químicos con las especies presentes (Swiatkowska-Warkocka, 2021).

La porosidad y alta cristalinidad proporcionan un amplio espacio para la nucleación de nanopartículas facilitando su incorporación a la matriz, permitiendo un mejor control sobre el tamaño y distribución de las nanopartículas, fundamental en la optimización de sus propiedades funcionales. Por último, las fibras de fique son de bajo costo en el mercado, mejorando su situación como opción de matriz para síntesis de bionanocompositos.

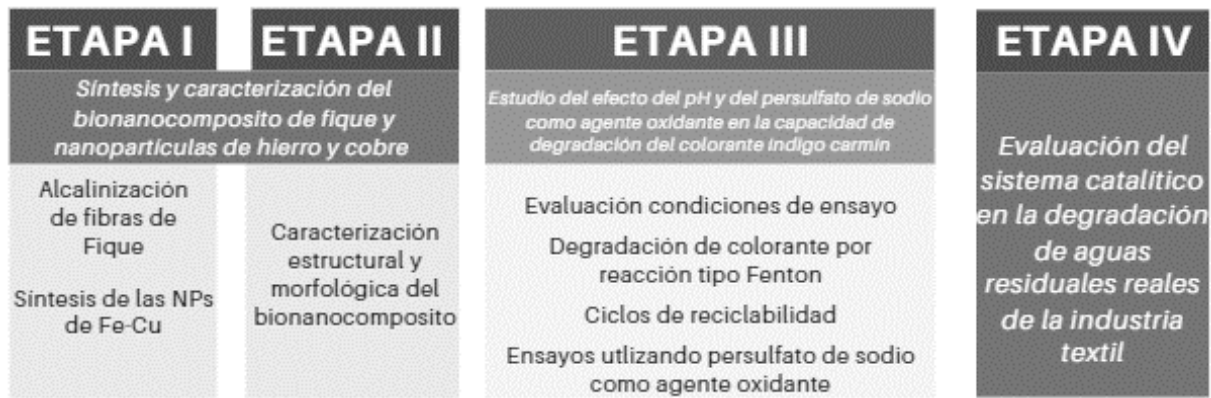
Manickam-Periyaraman et al. (2020) estudiaron y sintetizaron un catalizador heterogéneo de nanopartículas de hierro y cobre, soportadas en diamantes hidroxilado (D3) para la degradación heterogénea de fenol por medio de la reacción Fenton bajo irradiación de luz solar natural o simulada, en comparación con NPs de FeCu soportadas en grafito y carbón activado. En la reacción heterogénea Fenton asistida por irradiación solar natural o simulada, alcanzaron un grado de mineralización del 90% a pH 6 con una relación molar de  $H_2O_2$  a fenol de 1 a 6. Ghasemi et al. (2020) sintetizaron un híbrido de nanopartículas de hierro y cobre por coprecipitación y lo usaron como catalizador de una reacción tipo Fenton para la degradación de una solución de tinta que incluye azul de metileno. Las condiciones óptimas para lograr la máxima eficacia de degradación del color del 94% se obtuvieron a pH 7 en un sistema de 50 mL de muestra con una concentración de 10 ppm de azul de metileno, y el agente oxidante tuvo una concentración de 16 mmol/L.

### 3. Metodología

La **Figura 5** muestra un esquema general que representa las etapas metodológicas de la propuesta. El procedimiento experimental se dividió en cuatro etapas: 1) Síntesis del bionanocomposito de fique y nanopartículas de hierro y cobre, 2) Caracterización estructural y morfológica del bionanocomposito, 3) Estudio del efecto del pH y del persulfato de sodio como agente oxidante en la capacidad de degradación del colorante índigo carmín y 4) Evaluación del sistema catalítico en la degradación de aguas residuales reales de la industria textil.

**Figura 5 .**

*Esquema general de la estrategia metodológica*



### 3.1 Materiales y reactivos

Se utilizó como material orgánico fibras de fique obtenidas de la compañía Ecofibras en Mogotes, Santander. Las muestras de agua residual fueron proporcionadas por una compañía textil local. El sulfato de hierro heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), cloruro de hierro hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), sulfato de cobre pentahidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), hidróxido de sodio (NaOH), ácido clorhídrico (HCl), persulfato de sodio ( $Na_2S_2O_8$ ) y peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) fueron adquiridos de MERCK y Panreac. Los reactivos no fueron sometidos a procesos de purificación adicional.

*Etapa 1: Síntesis del bionanocomposito de fique y nanopartículas de hierro y cobre.*

## 3.2 Síntesis de los bionanocompositos

### 3.2.1 Alcalinización de fibras de fique

Las fibras de fique se sometieron a un proceso de alcalinización, sumergiéndose en una solución acuosa de NaOH 6% m/v al 10% de carga durante una hora a temperatura ambiente. Se lavaron seguidamente con agua del grifo. Por último, en este proceso de alcalinización, las fibras se secaron en un deshidratador hasta eliminar por completo la humedad presente.

### 3.2.2 Síntesis de las NPs de Hierro y Cobre

La solución de óxidos de hierro y cobre se preparó a partir de la mezcla de una solución de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  y  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  en una relación 1:2 en una concentración 0,1 M. Seguidamente, la solución de sales de hierro se mezcló con una solución acuosa de  $CuSO_4$  0,05 M en agitación constante. Finalmente, las fibras de fique previamente alcalinizadas se sumergieron en la solución final preparada, después de 30 minutos se ajustó el pH a 10 con una solución acuosa de NaOH 5 M. La reacción se mantuvo en agitación constante a durante 1 hora. Seguidamente, las fibras se lavaron con agua del grifo y se llevaron al deshidratador por 24 horas.

***Etapa 2: Caracterización estructural y morfológica del bionanocomposito de hierro y cobre.***

### **3.3 Caracterización del bionanocomposito de hierro y cobre**

#### **3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)**

El registro de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci, provisto con una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha 1$  (40 kV y 40 mA), filtro de Níquel y detector lineal LynxEye.

#### **3.3.2 Espectroscopía infrarroja (IR)**

La toma de los espectros infrarrojo de fibras alcalinizadas, bionanocompositos y las nanopartículas, se realizó con el equipo FTIR-ATR4000 de JASCO en un rango de adquisición de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , un detector TGS, resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y velocidad de scan de 2mm/seg.

#### **3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Para la toma de imágenes y análisis químicos de las fibras alcalinizadas y el bionanocomposito, se utilizó un haz de electrones con gran profundidad enfocando la muestra. Las imágenes fueron tomadas con un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650, con alto vacío, voltaje de aceleración de 30kV, electrones secundarios (SE) Everhart Thomley detector ETD y electrones retrodispersados (BSE) Back scattered electron detector (BSED) tipo SSD.

#### **3.3.4 Microscopía electrónica de barrido emisión de campo (FESEM)**

Se utilizó un microscopio electrónico de emisión de campo dual Beam FIB-FESEM marca Thermo Fisher Scientific modelo socios 2 con las siguientes características:

- T1: electrones retrodispersados
- T2: electrones secundarios
- Referencia detector EDX: UltraDry EDS modelo No: SDBX-30PM-B

### ***3.3.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)***

El microscopio usado fue el F20 Super Twin TMP de Thermo Fisher con un sistema de microanálisis EDS (Oxford instruments XMAX), un detector STEM (FISCHIONE Instrumentes modelo M3000 FP5360/22 HAADF Detector 120/200 Kv) con resolución 0,1nm a 200kV y cámara GATAN US 1000XP-P.

### ***3.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)***

El análisis termogravimétrico tanto de las fibras crudas como de los bionanocompositos, se utilizó el equipo *NETZSCH STA 449 F5 Jupiter* con una rampa de calentamiento de 10 (K/min), desde una temperatura de 32 °C a 600 °C y un flujo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min.

***Etapas 3: Estudio del efecto del pH y del persulfato de sodio como agente oxidante en la capacidad de degradación del colorante índigo carmín.***

## **3.4 Análisis del impacto del pH y del persulfato de sodio como oxidante en la eficacia de degradación del colorante índigo carmín**

### ***3.4.1 Evaluación de condiciones para ensayos de remoción***

Es importante evaluar en los ensayos de remoción los valores y condiciones que favorecen la degradación teniendo mayor capacidad de remoción de colorante en el menor tiempo posible. Por medio del UV-Vis se midió la absorbancia y la variación a lo largo del tiempo durante la

reacción tipo Fenton para la degradación de índigo carmín. Se tuvieron en cuenta factores como el pH de la solución y la concentración del agente oxidante. Una vez se encontraron las mejores condiciones de reacción, se implementaron para evaluar la capacidad de degradación por medio del bionanocomposito en aguas residuales reales. Tomando como referencia el estudio previo del grupo de investigación de fisicoquímica teórica y experimental GIFTEX (Ravelo-Nieto et al., 2023), se concluyó utilizar una carga del 1% de bionanocomposito y una concentración del 0,2% del agente oxidante como condiciones catalíticas iniciales en la degradación de índigo carmín como colorante de referencia.

### ***3.4.2 Ensayos de degradación del colorante índigo carmín***

Las reacciones de degradación se llevaron a cabo utilizando soluciones de índigo carmín como colorante de referencia en una concentración de 100 ppm. Las condiciones de reacción óptimas obtenidas en el anterior numeral, se emplearon para llevar a cabo diferentes ensayos con el objetivo de evaluar la capacidad del catalizador sólido. El proceso de degradación fue monitoreado por medio de espectroscopía UV-Vis tomando alícuotas a determinados tiempos. La banda máxima de absorción del índigo carmín es a 610 nm y fue tomada como banda referencia para medir el porcentaje de degradación del colorante, alcanzando un 98,5% de remoción en los primeros cinco minutos de reacción con una temperatura de 40 °C y pH 7. El montaje por ensayo tenía una carga al 1% de catalizador y 0,2% de agente oxidante.

### ***3.4.3 Ciclos de reciclabilidad***

Para determinar los ciclos de reciclabilidad, cada ensayo se llevó a cabo bajo las condiciones óptimas de reacción establecidas y, al finalizar cada ciclo, la fibra se lavó para dar inicio a un nuevo ciclo. Como condicionante para medir la eficacia de remoción del catalizador en

cada ciclo, se estableció la degradación del 90% del colorante en un tiempo no mayor a los 10 minutos.

#### ***3.4.4 Ensayos de degradación con muestras reales***

Con los resultados del apartado de evaluación de condiciones para los ensayos de remoción, se realizaron pruebas con muestras reales para evaluar el potencial del catalizador. Utilizando las variables encontradas como pH y concentración de agente oxidante.

### **4. Resultados y discusión**

#### **4.1 Caracterización del bionanocomposito**

##### ***4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)***

En la **figura 6** se muestra el difractograma de rayos X del bionanocomposito formado por nanopartículas de hierro y cobre inmovilizadas sobre la superficie de fibras de fique. Los patrones de difracción muestra picos característicos de las especies de óxido de cobre y magnetita en  $2\theta = 35.4^\circ$  y  $38.6^\circ$  correspondientes a los planos cristalográficos (311) y (111) respectivamente (Ghasemi et al., 2020; M. Zhang et al., 2019). En la **tabla 2 y Tabla 3** se muestran los índices de Miller característicos a los patrones de difracción de la magnetita y óxido de cobre, respectivamente.

**Tabla 2.***Reflexiones teóricas representativas de la magnetita.*

<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Índices de Miller</b>
18,2	1,1,1
21,1	2,0,0
35,4	3,1,1
56,9	5,1,1

*Nota.* Tomado de (Li et al., 2017)**Tabla 3.***Reflexiones teóricas representativas del CuO.*

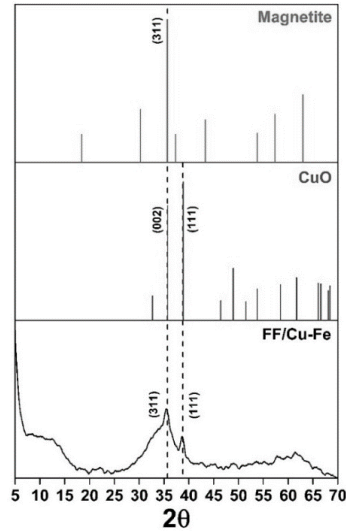
<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Índices de Miller</b>
35,7	0,0,2
38,9	1,1,1
49,0	2,0,2
53,6	0,2,0

*Nota.* Tomado de (Hosseini et al., 2021)

Se encuentran concordancias en dos puntos, resaltados en la **Figura 6**, señalando la presencia de estas dos especies en el bionanocomposito (Ghasemi et al., 2020; Hosseini et al., 2021; Li et al., 2017).

**Figura 6.**

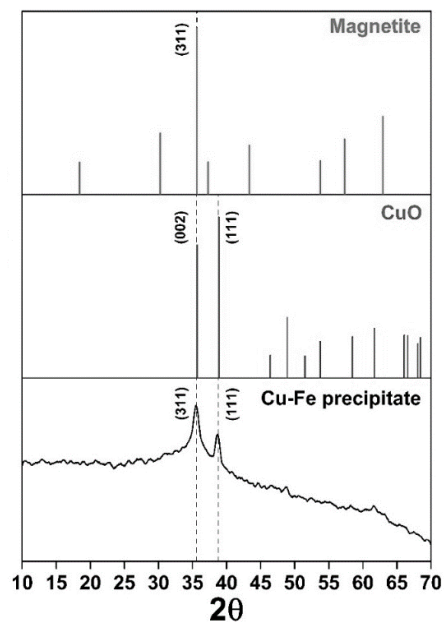
Diagrama de difracción de rayos X para las especies: magnetita, CuO y el bionanocomposito de Hierro y Cobre.



En la **figura 7** se puede observar el difractograma del precipitado de las nanopartículas de cobre y hierro remanentes en la solución de la reacción de coprecipitación sobre las fibras de fique.

**Figura 7.**

Diagrama de difracción de rayos X para las especies: magnetita, CuO y el precipitado de NPs de Hierro y Cobre.



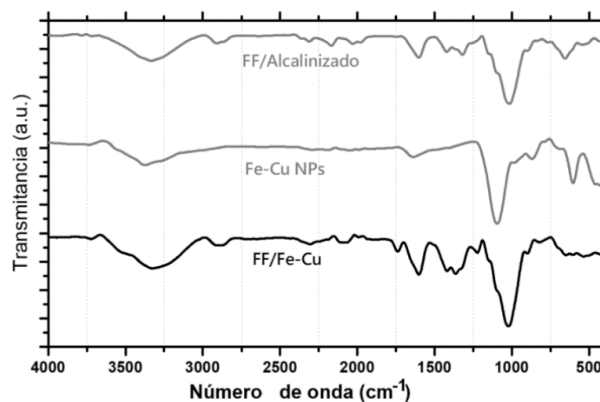
El precipitado de las nanopartículas presenta dos picos en  $2\theta$  35,48 y 38,8 correspondiente a los planos cristalográficos (311) y (111) respectivamente. La presencia de los picos anteriormente mencionados en el precipitado de las nanopartículas de cobre y hierro, confirman la formación de los respectivos óxidos de hierro y cobre sobre las fibras de fique. El difractograma del precipitado presenta bandas más anchas respecto al bionanocomposito, el ensanchamiento de las bandas se asocia al carácter nanoparticulado del material, las partículas presentan mayor complejidad en sus estructuras y menor cristalinidad en comparación con el material macro (Chacón-Patiño et al., 2013; Ravelo-Nieto, 2013) .

#### 4.1.2 Espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Por medio del espectro de FTIR-ATR (**Figura 8**) se identificó y analizó las bandas representativas de los grupos funcionales presentes en las muestras. Una confirmación adicional de la presencia de especies de hierro y cobre en la fibra después de la síntesis se obtiene a través de la caracterización estructural. Esto incluye el análisis del precipitado resultante de la síntesis de las nanopartículas bimetálicas, así como del bionanocomposito de hierro y cobre.

#### Figura 8.

*Espectro infrarrojo del fique alcanilizado, NPs de FeCu y el bionanocomposito bimetalico*



En la **Figura 8** se muestra el espectro IR del precipitado de nanopartículas de hierro y cobre, producto de la síntesis *in situ*, presenta una banda de valor  $3676\text{ cm}^{-1}$  que representa vibraciones características de los grupos hidroxilos (O-H) presentes en la estructura del material. También se puede observar las bandas en los valores  $1637\text{ cm}^{-1}$ ,  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $860\text{ cm}^{-1}$  y  $598\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los grupos funcionales H-O-H, C-O, C-H y Fe-O Cu-O respectivamente.

**Tabla 4.**

*Frecuencias de tensión de las bandas representativas de la figura 8*

Número de onda $\text{cm}^{-1}$	Observación
3676	Estiramiento O-H
1637	Flexión H-O-H
1090	Estiramiento C-O, alcoholes secundarios
860	Deformación del C-H
598	Fe-O, Cu-O
1023	Estiramiento C-O
1600	Adsorción de agua
2890	Estiramiento C-H
1390	Deformación del C-H
1317 - 1419	Flexión C6-H2, tensión simétrica CH <sub>2</sub>
1015	Tensión C-O

*Nota.* Tomado de (Ravelo-Nieto, 2013; Ravelo-Nieto et al., 2023; Theophile, 2012)

La flexión H-O-H se presenta por la posible humedad remanente del proceso de síntesis. La banda a  $1090\text{ cm}^{-1}$  puede corresponder a estiramientos C-O o alcoholes secundarios, debido a la presencia de grupos hidroxilo provenientes de la celulosa, la interacción con NaOH o la formación de complejos de iones metálicos con grupos hidroxilo. La deformación del C-H indica la presencia de grupos orgánicos en la superficie de las nanopartículas, una deformación fuera del plano. Por último, el enlace Fe-O y Cu-O representa la presencia de los óxidos formados a partir de los precursores de la síntesis (Nanoparticle Technology Handbook, 2018, pp. 611-630; Ravelo-Nieto et al., 2023).

El bionanocomposito de hierro y cobre presenta una banda ancha alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a las vibraciones características de los enlaces O-H de los grupos hidroxilo. También se observa una banda ancha alrededor de los  $2890\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al estiramiento de los enlaces C-H. Las interacciones entre las nanopartículas bimetálicas y la celulosa causan variaciones en las energías de enlace, lo que se refleja en un ensanchamiento de estas bandas. Además, se identifica una banda cercana a los  $1390\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la deformación del enlace C-H, y una banda alrededor de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración del agua adsorbida, debido a la alta afinidad de la celulosa por el agua (Mahanta et al., 2012; Ovalle-Serrano, Gómez, et al., 2018).

El espectro de las fibras alcalinizadas de fique muestra bandas a  $3335\text{ cm}^{-1}$  y  $2890\text{ cm}^{-1}$  que representan tensión de los grupos C-H y O-H debido a la humedad remanente. Las bandas a  $1317\text{ cm}^{-1}$  y  $1419\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las flexiones del C6-H2 y la tensión de CH2 simétrica (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018). La señal a  $1015\text{ cm}^{-1}$  representa la tensión C-O presente en los carbonos 2, 3 y 6.

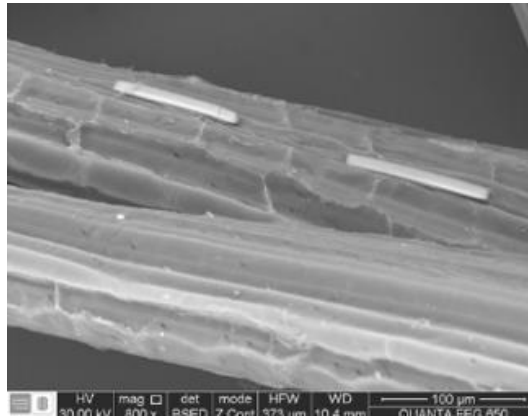
#### **4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió analizar y determinar la morfología de las fibras crudas, alcalinizadas y modificadas con las nanopartículas de cobre y hierro. En la figuras siguientes se observan las diferentes micrograffías de las fibras, y se puede observar cómo el fique está formado por microestructuras helicoidales que proporcionan robustez mecánica y flexibilidad elástica (Gomez et al., 2020; Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018). El fique evidencia tener una superficie heterogénea con diferentes sitios disponibles para la síntesis in situ de las nanopartículas bimetálicas; al someter las fibras al proceso de alcalinización se evidencia la remoción de lignina y hemicelulosa que cubre la superficie de la celulosa, aumentando su rango de heterogeneidad. La transformación de las fibras alcalinizadas se observa claramente en las micrograffías. A través de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de barrido de alta resolución (FESEM), se evidencia un aumento de la heterogeneidad de las fibras a medida que se someten a las etapas de alcalinización y síntesis. Las nanopartículas de hierro y cobre se adhieren a la superficie de las fibras alcalinizadas, ocupando los espacios disponibles y mejorando la estructura del bionanocomposito.

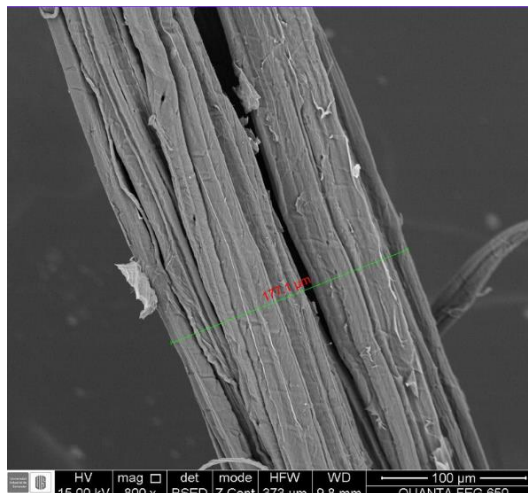
Por otro lado, el análisis elemental EDS (Espectroscopia de Dispersión de Energía) revela que los elementos más abundantes en el bionanocomposito son carbono, calcio y oxígeno, los cuales se representan en forma de filamento (**figura 14**). Además, se detecta la presencia de hierro y cobre sobre la superficie de las fibras. El mapa de análisis elemental mediante FESEM muestra que tanto el hierro como el cobre están distribuidos uniformemente en toda la superficie de las fibras, confirmando su efectiva incorporación y distribución en el bionanocomposito.

**Figura 9.**

*Micrografía SEM fibras crudas de fique*

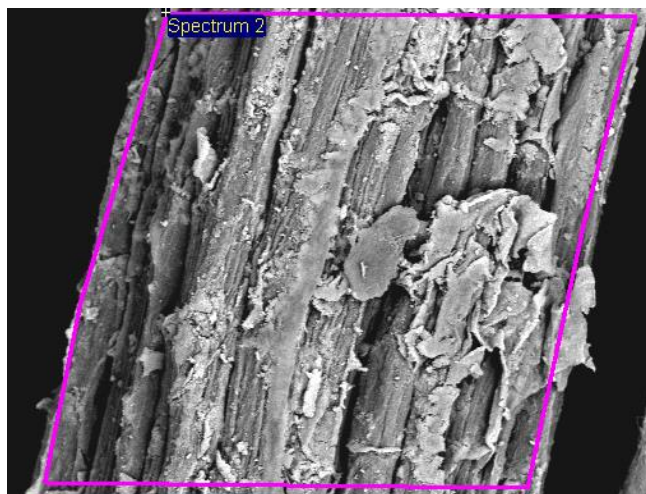
**Figura 10.**

*Micrografía SEM fibras alcalinizadas*

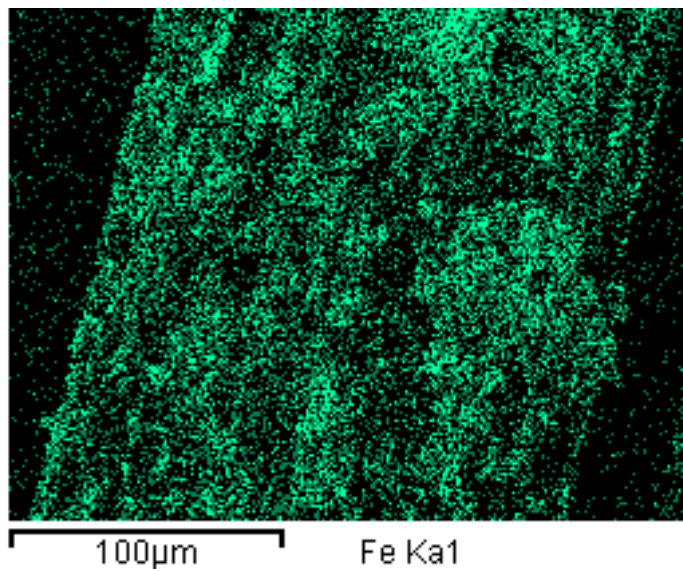


**Figura 11.**

*Micrografía SEM bionanocomposito de hierro y cobre*

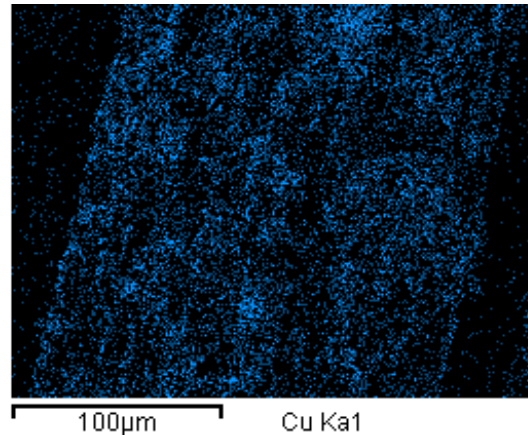
**Figura 12.**

*Micrografía SEM de hierro*

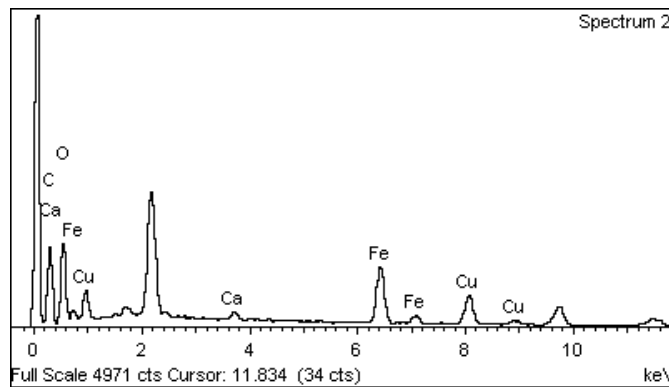


**Figura 13.**

*Micrografía SEM de cobre*

**Figura 14.**

*Análisis elemental EDS del bionanocomposito de hierro y cobre*

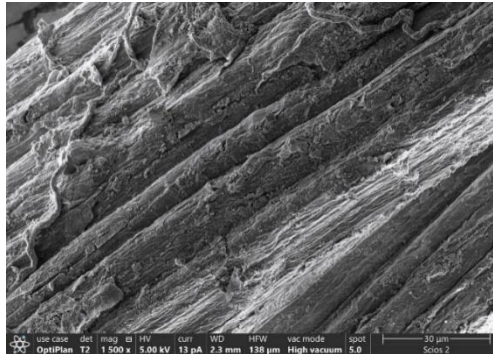


#### ***4.1.4 Microscopía electrónica de barrido emisión de campo (FESEM)***

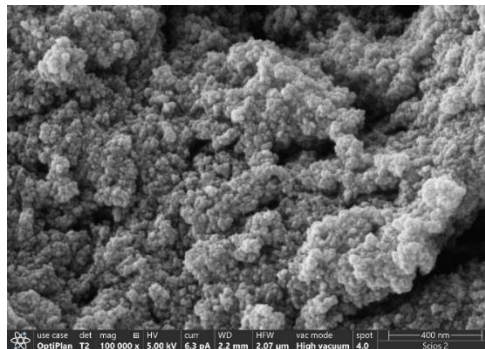
El FESEM es una variante avanzada del SEM que utiliza una fuente de emisión de campo (generalmente de punta de tungsteno) para generar electrones. Al utilizar una fuente de emisión de campo, proporcionando un haz de electrones mucho más fino, mejora la resolución y claridad de las imágenes.

**Figura 15.**

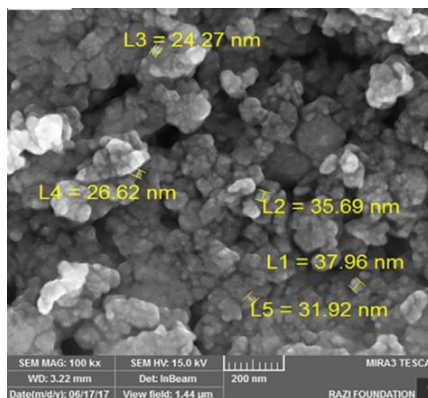
*Micrografía FESEM de bionanocomposito hierro y cobre*

**Figura 16.**

*Micrografía FESEM de bionanocomposito hierro y cobre*

**Figura 17.**

*Micrografía FESEM de 10 wt% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CuO tomado de (Ghasemi et al., 2020)*



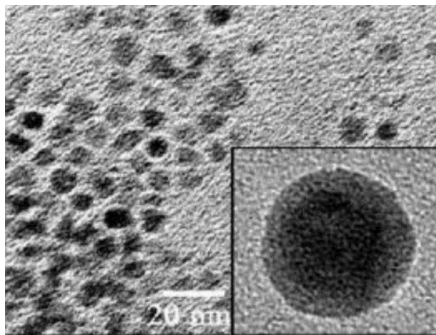
Al comparar las figuras anteriores, se evidencia que hay similitud en la forma de las nanopartículas, el estudio de Ghasemi et al. utiliza los mismos precursores para la síntesis que se utilizó en este estudio, a diferencia de que no usaron celulosa como soporte. También en la Figura 15 se observa el catalizador evidenciando canales en donde la superficie se muestra heterogénea y sin espacios disponibles por la síntesis in situ de las nanopartículas bimetálicas.

#### 4.1.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó esta técnica para caracterizar y analizar la morfología del bionanocomposito en una escala nanométrica, obteniendo imágenes de alta resolución con información de la muestra.

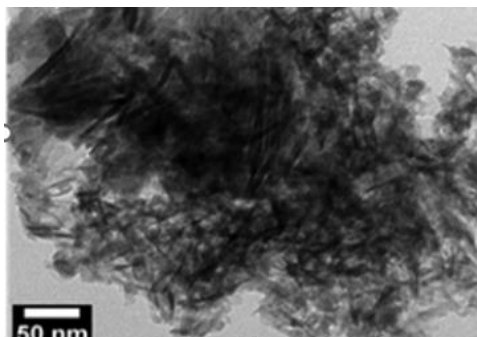
#### Figura 18.

*Micrografía TEM de nanopartículas de Fe@Cu estabilizadas con carboximetilcelulosa (CMC) recién preparadas TEM de una partícula individual (Swiatkowska-Warkocka, 2021)*



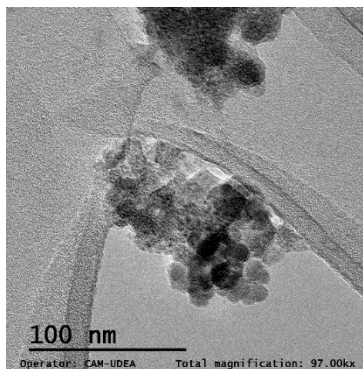
#### Figura 19.

*Micrografía TEM de hidroxiapatita incorporada con Fe-Cu tomado de (Kalita et al., 2022)*

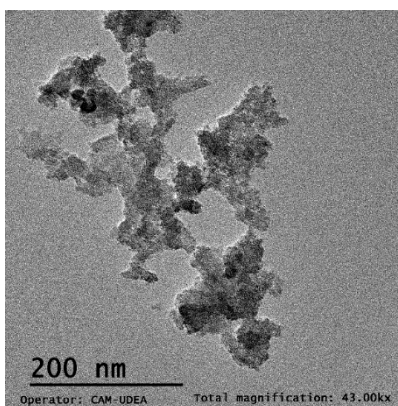


**Figura 20.**

*Micrografía TEM de bionanocomposito de hierro y cobre a 100 nm*

**Figura 21.**

*Micrografía TEM de bionanocomposito de hierro y cobre a 200 nm*



Las imágenes presentadas muestran un análisis comparativo de nanopartículas bimetálicas de hierro y cobre. Las imágenes 18 y 19 han sido extraídas de estudios académicos previos que también investigaron nanopartículas bimetálicas de Fe-Cu. Por otro lado, las imágenes 20 y 21 corresponden al presente estudio. Al comparar estas imágenes, se puede observar que tanto los estudios anteriores como el actual revelan la formación de agregados de nanopartículas con distribuciones de tamaño y morfología similares, indicando una reproducibilidad en los métodos

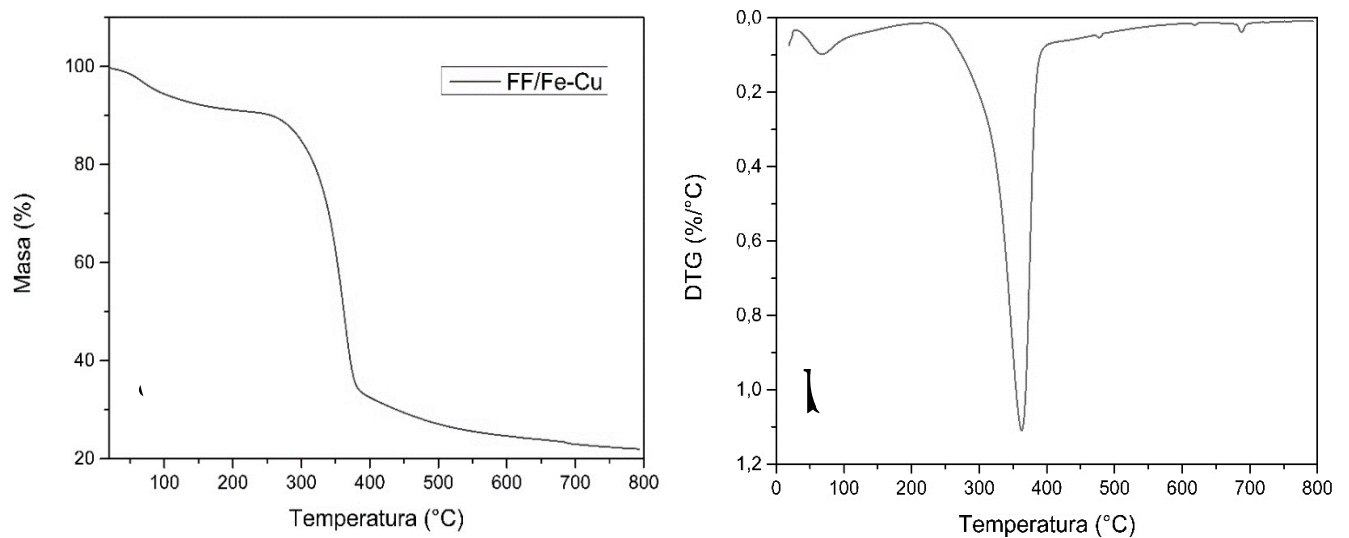
de síntesis y confirmando la consistencia en las propiedades estructurales de las nanopartículas bimetalicas de Fe-Cu.

#### 4.1.6 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

La **figura 22** muestra el análisis termogravimétrico al que se sometió el bionanocomposito, en el primer tramo de 0 a 100 °C se evidencia la primera pérdida de masa correspondiente a la evaporación del agua remanente en la fibra, reduciendo el peso del bionanocomposito en un 5%. Entre 230 y 375 °C se presenta el segundo descenso drástico de masa, representa la descomposición de compuestos presentes en la fibra, llegando a una pérdida total de masa del 64%. Entre 180 y 350°C ocurre la despolimerización de la hemicelulosa mientras que en el rango de 275 a 350 °C ocurre la ruptura de la celulosa (Andrea, 2022).

#### **Figura 22.**

*Curva de TGA y curva DTG del bionanocomposito bimetalico de hierro y cobre*



## 4.2 Ensayos de degradación

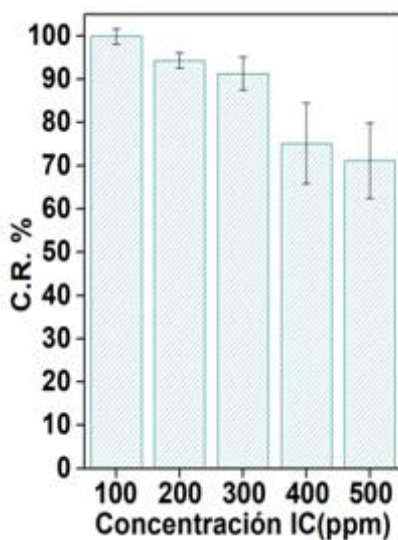
A diferencia de los catalizadores homogéneos, los catalizadores heterogéneos tienen una ventaja y es su capacidad de reutilización después de cada reacción (Jain et al., 2018).

### 4.2.1 Ensayos de carga de colorante

Se realizaron ensayos con diferentes concentraciones de índigo carmín (100, 200, 300, 400 y 500 ppm) a un pH 7 y 40 °C utilizando  $H_2O_2$  y  $Na_2S_2O_8$ . Se tomaron alícuotas en los minutos 1, 2, 3, 5, 7 y 10 de la reacción, por medio del UV-Vis se analizó la longitud de onda 610 nm para determinar el porcentaje de degradación del colorante.

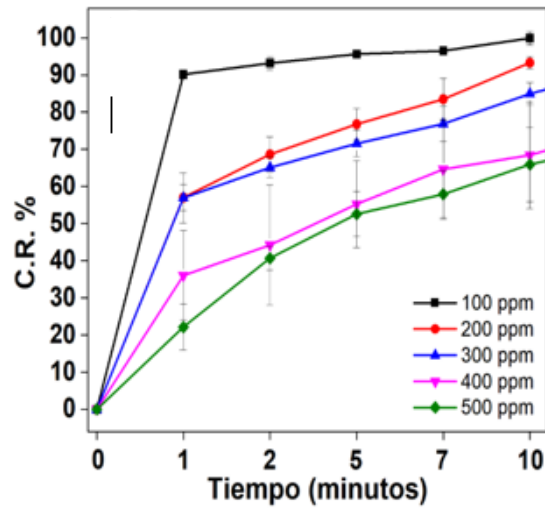
**Figura 23.**

*Porcentaje de Eliminación de Colorante vs. Concentración de Índigo Carmín ( $H_2O_2$ )*



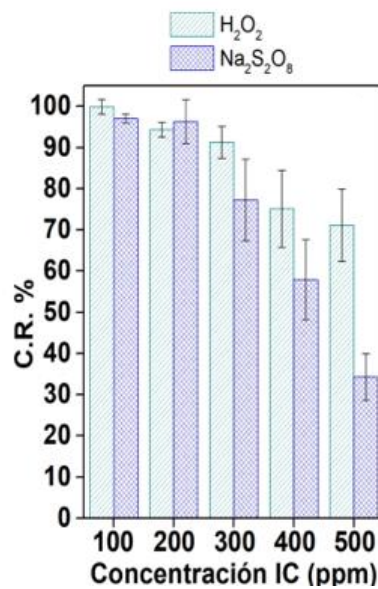
**Figura 24.**

*Comparación de Eliminación de Colorante con  $H_2O_2$  y  $Na_2S_2O_8$*



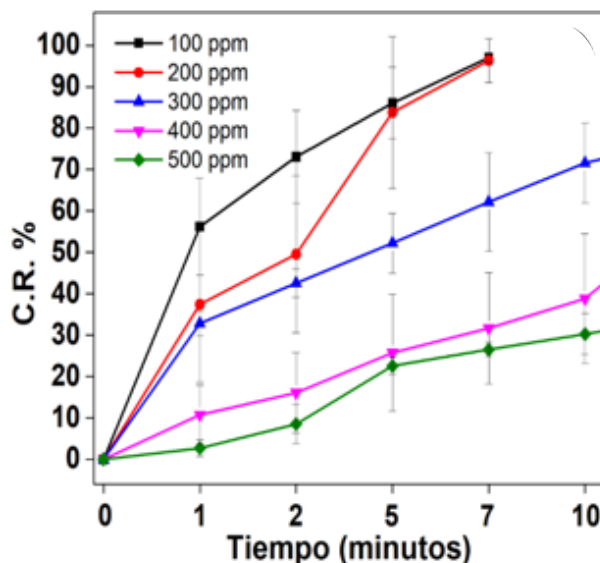
**Figura 25.**

*Cinética de Eliminación de Colorante a Diferentes Concentraciones ( $H_2O_2$ )*



**Figura 26.**

*Cinética de Eliminación de Colorante a Diferentes Concentraciones ( $Na_2S_2O_8$ )*



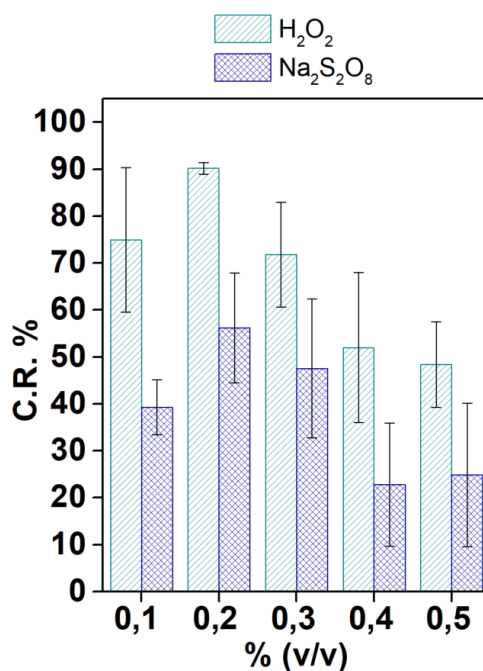
Para concentraciones bajas (100 y 200 ppm) la capacidad de degradación es rápida y eficaz en los primeros minutos, a medida que la concentración aumenta, la cinética de la reacción disminuye. Comparando la capacidad oxidante de ambos agentes en estudio,  $H_2O_2$  y  $Na_2S_2O_8$ , se evidencia que la reacción con  $H_2O_2$  alcanza mayores porcentajes de remoción en un menor rango de tiempo en cada una de las concentraciones de índigo carmín, el  $H_2O_2$  alcanza en un rango de 100 a 500 ppm un 70% de remoción en máximo 10 minutos de reacción mientras que la reacción con  $Na_2S_2O_8$  alcanza estas condiciones únicamente en un rango de 100 a 300 ppm, llegando a valores altos como 400 y 500 ppm su alcance oxidante es menor al 50%, mostrando poca capacidad de degradación. La ventaja en un rango completo de tiempo y concentración siempre la mantuvo el  $H_2O_2$ .

#### 4.2.2 Ensayos de carga de oxidante

Se realizaron ensayos con diferentes concentraciones % v/v de  $H_2O_2$  y  $Na_2S_2O_8$  a un pH 7 y 40 °C, se analizó el primer minuto de reacción.

#### Figura 27.

*Efecto de la Concentración de Oxidantes  $H_2O_2$  y  $Na_2S_2O_8$  en la Capacidad de Remoción de Colorante (C.R. %)*



Nuevamente la capacidad de degradación del  $H_2O_2$  es mayor que la capacidad del  $Na_2S_2O_8$ , la concentración óptima para la remoción máxima es 0,2% para ambos oxidantes, aunque el  $H_2O_2$  mantiene la mayor eficiencia con un 90% de remoción de colorante en el primer minuto.

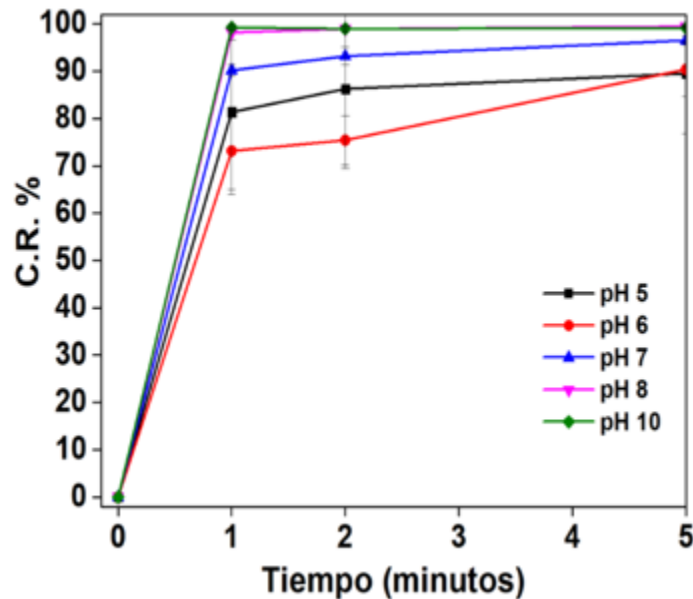
#### 4.2.3 Efecto del pH utilizando $H_2O_2$ como agente oxidante

Se realizaron ensayos a pH 5, 6, 7, 8 y 10, a una temperatura de 40 °C en una solución de índigo carmín de 100 ppm. La carga de catalizador fue del 1% m/m,  $H_2O_2$  al 30% y 0,2% v/v (Datos obtenidos del numeral anterior).

Las imágenes posteriores indican que la remoción del colorante índigo carmín mediante el proceso estudiado es altamente efectiva en un amplio rango de pH, con una eficiencia ligeramente superior en condiciones neutras, solucionando la problemática que se ha mencionado sobre la limitación de funcionamiento del método tradicional que es solo funcional en pH ácidos, menores a pH 3. La cinética de descomposición monitoreada por espectroscopia UV-Vis respalda estos hallazgos, mostrando una rápida disminución de la absorbancia del colorante tanto a pH 5.0 como a pH 7.0, logrando una remoción del 89,5% y 96,5% respectivamente a los 5 minutos de reacción. Así finalmente podemos evidenciar que en un rango completo de pH en donde el método tradicional, no logra ser efectivo, el catalizador bimetálico si logra altos porcentajes de degradación de color en un tiempo corto.

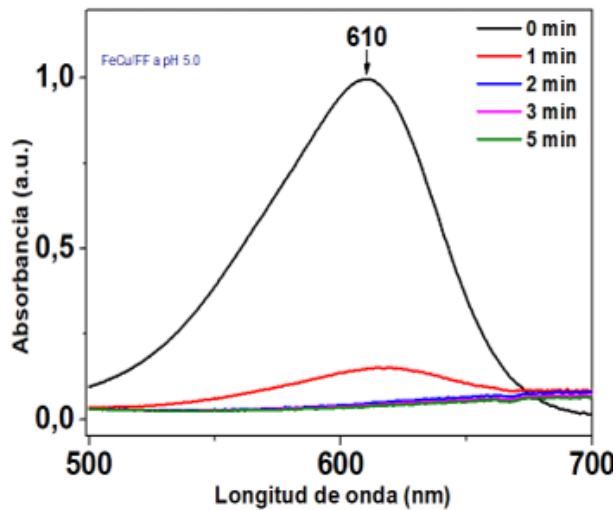
### Figura 28.

*Efecto del tiempo de reacción en la C.R. % a diferentes pH*

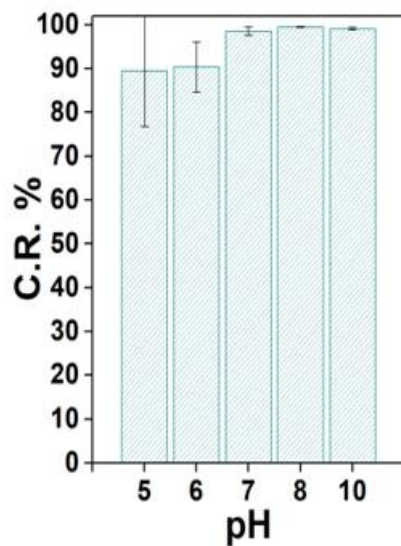


**Figura 29.**

*Cinética de descomposición del colorante a pH 5.0*

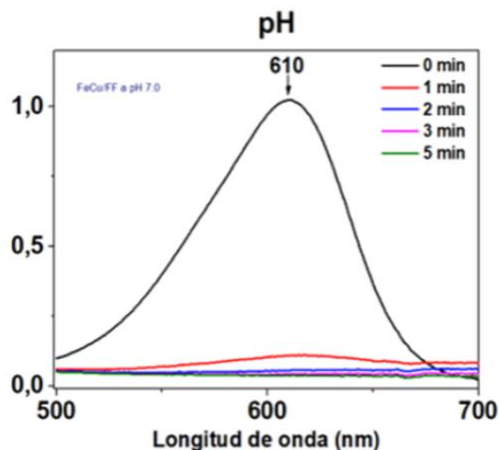
**Figura 30.**

*Capacidad de remoción del colorante (C.R. %) en función del pH luego de 5 minutos de reacción*



**Figura 31.**

*Cinética de descomposición del colorante a pH 7.0 medida por espectroscopia UV-Vis*



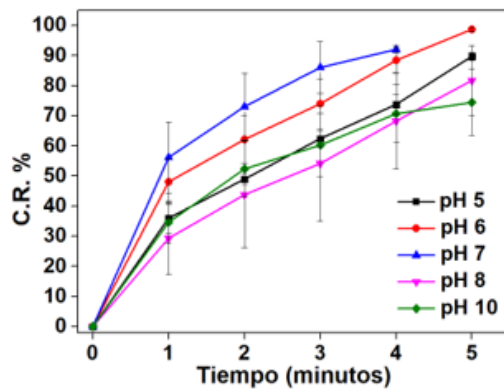
#### **4.2.4 Efecto del pH utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante**

Se realizaron ensayos a pH 5, 6, 7, 8 y 10, a una temperatura de 40 °C en una solución de índigo carmín de 100 ppm. La carga de catalizador fue del 1% m/m,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  con concentración 30% y 0,2% v/v.

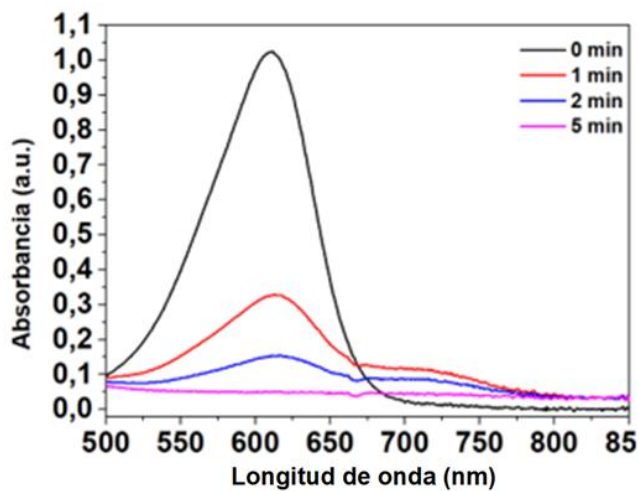
La **Figura 32** demuestra que el persulfato de sodio como agente oxidante es efectivo para la remoción del colorante índigo carmín en un amplio rango de pH, siendo más eficiente en condiciones neutras o ligeramente ácidas (pH 6-7). La cinética de descomposición, observada a través de la espectroscopia UV-Vis, respalda estos hallazgos, mostrando una rápida disminución de la absorbancia del colorante tanto a pH 7.0 como a pH 8.0. Estos resultados sugieren que el persulfato de sodio es un agente oxidante eficaz para la degradación de colorantes en diversas condiciones de pH, con una eficiencia óptima en condiciones neutras. Sin embargo, en comparación con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no supera su capacidad de degradación.

**Figura 32.**

*Efecto del tiempo de reacción en la C.R. % a diferentes pH*

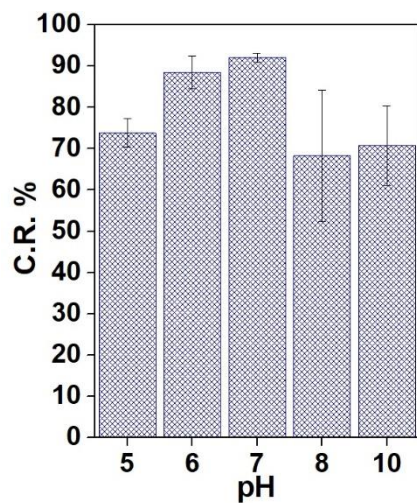
**Figura 33.**

*Cinética de descomposición del colorante a pH 7.0*

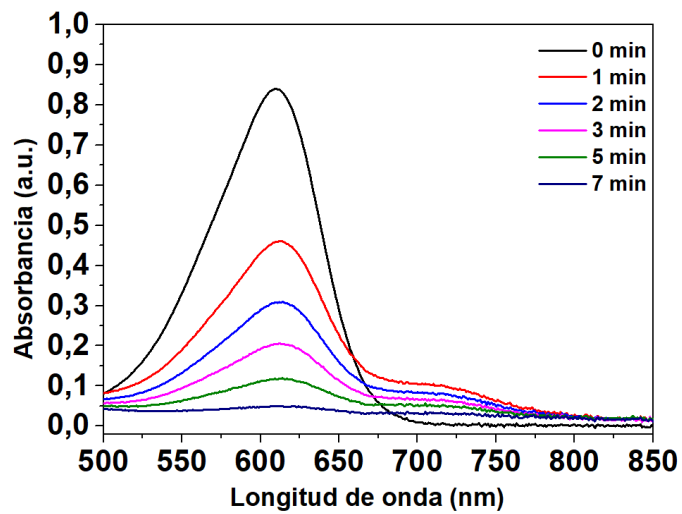


**Figura 34.**

Capacidad de remoción del colorante (C.R. %) en función del pH luego de 5 minutos de reacción

**Figura 35.**

Cinética de descomposición del colorante a pH 8.0

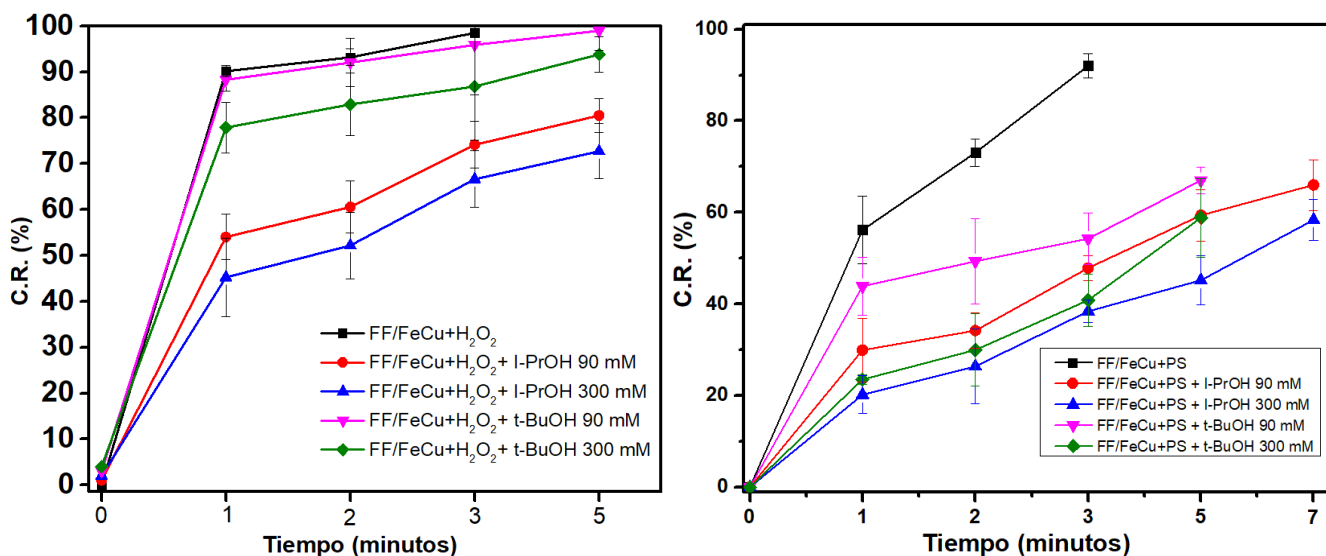


#### 4.2.5 Evaluación de la Capacidad de Captura de Radicales Utilizando Isopropanol y Tert-Butanol

El ensayo de capacidad de captura de radicales se llevó a cabo para investigar si la reacción ocurría vía formación de radical libre ( $\cdot\text{OH}$  y  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), evidenciando que al tener la presencia de estos “secuestradores” de radicales (I-PrOH y t-BuOH) el tiempo de remoción aumenta en comparación a cuando están ausentes.

**Figura 36.**

*Efecto de Isopropanol (I-PrOH) y Tert-butanol (t-BuOH) con  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante y Efecto de Isopropanol (I-PrOH) y Tert-butanol (t-BuOH) con persulfato de sodio (PS) como agente oxidante*



Los resultados obtenidos en la *Figura 36* de este estudio son coherentes con investigaciones previas que han demostrado la mayor especificidad y eficiencia del t-BuOH como secuestrante de radicales  $\cdot\text{OH}$   $\text{SO}_4^{\bullet-}$  en comparación con el I-PrOH. Por ejemplo, se ha observado

que el t-BuOH puede disminuir significativamente la actividad de los radicales hidroxilo en sistemas de oxidación avanzada debido a su estructura molecular terciaria, la cual proporciona una mayor estabilidad y capacidad de interacción con los radicales libres.

Este alcohol terciario reacciona de manera más selectiva con los radicales  $\cdot\text{OH}$ , formando productos intermedios menos reactivos y, por ende, reduciendo la eficacia de los radicales en la degradación de contaminantes, en contraste, el I-PrOH, aunque efectivo, muestra una menor especificidad y puede interactuar con una gama más amplia de especies radicalarias, lo que disminuye su eficiencia en la captura de radicales específicos. (Duan et al., 2018; Hou et al., 2021).

Por medio de este ensayo se puede determinar que la cinética o efectividad de la reacción, sucede por la presencia de radicales  $\cdot\text{OH}$ , los radicales libres terc-tbutilo ( $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) e isopropilo ( $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), tuvieron la capacidad de neutralizar los radicales libres  $\cdot\text{OH}$  y así reducir su capacidad de degradación de colorante.

#### ***4.2.6 Ciclos de reciclabilidad***

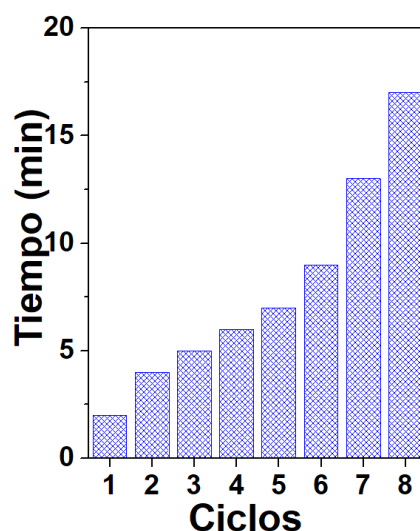
Los catalizadores heterogéneos tienden a tener más ciclos de reciclabilidad en comparación con los catalizadores homogéneos, la estructura sólida del catalizador permite que este se recupere y reutilice, su estabilidad lo hace útil en condiciones de reacción severas (pH, presión o temperatura), lo que le permite también una menor degradación química durante sus ciclos de reacción aumentando su vida útil (Bastidas G et al., 2018).

La **Figura 37** muestra el tiempo en minutos necesario para alcanzar un 90% de remoción de colorante a medida que aumentan los ciclos. En los primeros ciclos (1 a 5), el tiempo de remoción se mantiene por debajo del umbral de 10 minutos, indicando un tratamiento eficiente, a

partir del ciclo 6 el tiempo de remoción supera el umbral indicando resultados no óptimos. El aumento progresivo en el tiempo de remoción a medida que los ciclos aumentan sugiere una pérdida de eficiencia del catalizador, pueden influir en ello factores como la degradación del material del bionanocomposito o la acumulación de subproductos inhibidores. Los ciclos 1 a 5 son eficientes para la remoción del color, ya que cumplen con el criterio de ser óptimos (menos de 10 minutos).

**Figura 37.**

*Tiempo de remoción del 90% del color a lo largo de diferentes ciclos de tratamiento*



#### **4.2.7 Ensayos en muestras reales de agua**

Se realizaron análisis fisicoquímicos de muestras reales de agua residual textil, analizando parámetros que se establecen en la normativa (Resolución 0631 de 2015) como demanda química de oxígeno y color real a tres longitudes de onda. Los datos se evidencian en la tabla 5.

Los resultados demuestran que la combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y PS es la más efectiva en la reducción de la DQO y la decoloración de las muestras de agua residual textil, seguida por el tratamiento individual con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y luego con PS. La sinergia entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y PS parece potenciar la capacidad oxidante de ambos, resultando en una mayor eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos y la reducción de color.

**Tabla 5.**

*Análisis Fisicoquímico de Muestras de Agua Residual Textil Antes y Después del Tratamiento con Diferentes Agentes Oxidantes*

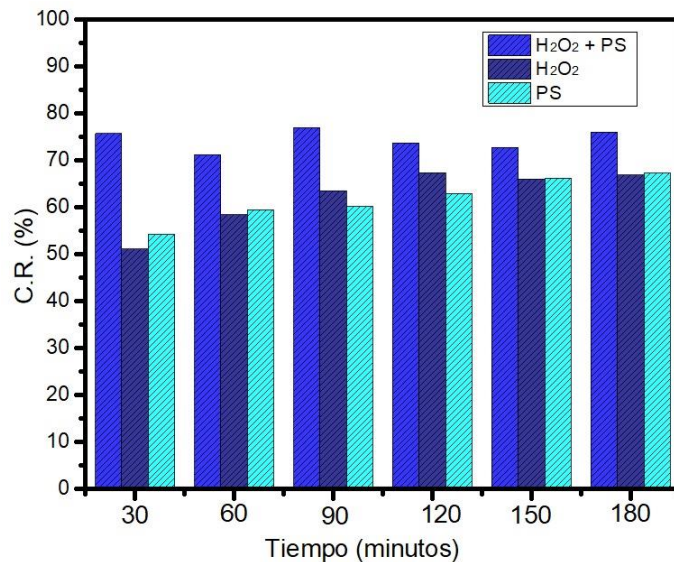
	<b>Muestra sin tratar</b>	<b>Muestra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>+ Muestra PS</b>	<b>+ Muestra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + PS</b>
<b>DQO (mg/L O<sub>2</sub>)</b>	2199,2	1962,3	1986,3	1568,6
<b>Color 436 nm (m<sup>-1</sup>)</b>	650	302,6	348,6	285,7
<b>Color 525 nm (m<sup>-1</sup>)</b>	730	242,4	308,4	59,1
<b>Color 620 nm (m<sup>-1</sup>)</b>	670	120	59,1	109,1

La gráfica presentada **Figura 38** ilustra la eficiencia de remoción de contaminantes en muestras de agua residual textil, provenientes de una empresa textilera de Bucaramanga llamada Tintax que realiza teñido y lavado de textil. El porcentaje de degradación en función del tiempo se midió utilizando tres combinaciones diferentes de agentes oxidantes: peróxido de hidrógeno

( $H_2O_2$ ), persulfato (PS), y una combinación de ambos ( $H_2O_2 + PS$ ). Los tiempos de exposición considerados son 30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos.

**Figura 38.**

*Eficiencia de remoción de contaminantes (C.R.) en muestras de agua residual textil utilizando diferentes combinaciones de agentes oxidantes a lo largo del tiempo*



La superioridad de la combinación de  $H_2O_2 + PS$  puede atribuirse a la sinergia entre estos dos agentes oxidantes, con la posibilidad de generar radicales libres con mayor capacidad de oxidación y, por ende, mayor eficiencia en la remoción de contaminantes. El  $H_2O_2$  solo también demuestra ser un agente oxidante eficiente, pero su capacidad de remoción es inferior cuando no se encuentra en combinación con PS. PS, aunque efectivo, tiene la menor eficiencia de remoción cuando se usa de manera aislada.

Estos resultados son significativos para el diseño y optimización de procesos avanzados de tratamiento de aguas residuales textiles, sugiriendo que la combinación de agentes oxidantes puede ser una estrategia altamente efectiva para mejorar la eficiencia de remoción de contaminantes en condiciones reales de operación.

## 5. Conclusiones

En la síntesis *in situ* del catalizador el fique (celulosa) actúa como soporte de las nanopartículas de hierro y cobre. La caracterización morfológica irregular de la superficie del fique y la estructura molecular de la celulosa aumenta la estabilización de las nanopartículas en sus canales tubulares.

El proceso de alcalinización con NaOH de las fibras de fique crudas aumenta la exposición de la celulosa por medio de la remoción de lignina y hemicelulosa (moléculas no celulósicas) para así aumentar la interacción con los precursores de hierro y cobre.

La caracterización por medio de DRX, SEM, FESEM, FTIR-ATR, TEM y TGA permitió el análisis estructural y morfológico del bionanocomposito de hierro y cobre sintetizado sobre fibras de fique.

El bionanocomposito bimetálico de hierro y cobre evidenció una remoción del 90,5% de índigo carmín 100 ppm en el primer minuto de reacción a pH 7, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% de concentración y 0,2 % v/v con una carga de catalizador del 1%.

El bionanocomposito logra más del 90% en un rango de pH de 5 a 10, en menos de 5 minutos, solucionando la limitación del método tradicional Fenton gracias a la sinergia catalítica producto de la presencia de dos metales de transición (hierro y cobre).

Los bionanocompositos orgánicos son materiales prometedores en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil

### Bibliografía

Agudelo Valencia, R. N., Ovalle González, D. P., & Rodríguez Rodríguez, L. F. (2020). Aplicación de foto fenton (VIS) para la remoción de sulfuros y DQO en aguas residuales de curtiembre. *Luna Azul*, 50, 215–228. <https://doi.org/10.17151/luaz.2020.50.11>

Aguilar-Tapia, A., & Zanella, R. (2017). Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 10(19), 72–92. <https://doi.org/10.22201/ceich.24485691e.2017.19.61783>

Ameta, R., & Ameta, S. (2018). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging green chemical technology.

Arias, P. E. Z., Nájera, J. B. P., Hernández, I. C., Iván, H., & Ayala, S. (2018). Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión.

Bello, M. M., Abdul Raman, A. A., & Asghar, A. (2019). A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 119–140. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>

Brown, D. (1987). Effects of colorants in the aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 13(2), 139–147. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(87\)90001-7](https://doi.org/10.1016/0147-6513(87)90001-7)

Cano, C. I. M., Vásquez, N. Y. G., Orozco, L. F. O., Ángel, E. S. B., Arcila, M. O. V., & Torres, J. M. C. (2022). Morphoagronomic characterization of a germplasm collection of *Furcraea* spp. and *Agave* spp. *Revista Ceres*, 69(3), 283–293. <https://doi.org/10.1590/0034-737x202269030005>

Castro, J. (2021). La Industria Textil y de la Moda, Responsabilidad Social y la Agenda 2030. *Cuadernos Del Centro de Estudios En Diseño y Comunicación. Ensayos*, 100, 66–84. <https://doi.org/10.18682/cdc.vi100.3986>

Chacón-Patiño, M. L., Blanco-Tirado, C., Hinestroza, J. P., & Combariza, M. Y. (2013). Biocomposite of nanostructured MnO<sub>2</sub> and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chemistry*, 15(10), 2920. <https://doi.org/10.1039/c3gc40911b>

Chen, H., Wang, S., Huang, L., Zhang, L., Han, J., Ren, W., Pan, J., & Li, J. (2022). Core-Shell Hierarchical Fe/Cu Bimetallic Fenton Catalyst with Improved Adsorption and Catalytic Performance for Congo Red Degradation. *Catalysts*, 12(11), 1363. <https://doi.org/10.3390/catal12111363>

Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>

Donyinah, S. K. (2019). Persistent Organic Pollutants. IntechOpen.

Durán-Álvarez, J. C., Avella, E., & Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 8(14), 17–39. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52510>

Echeverri Echeverri, R. D., Franco Montoya, L. M., & González Velásquez, M. R. (2015). Fique en Colombia. Instituto Tecnológico Metropolitano. <https://doi.org/10.22430/9789588743820>

El cultivo del fique en el Departamento de Santander | Banco de la República. (n.d.). Retrieved July 9, 2024, from <https://www.banrep.gov.co/es/el-cultivo-del-fique-el-departamento-santander>

Environmental Quality (Industrial Effluents) Regulations 2009 – P.U. (A) 434/2009 – Department of Environment. (n.d.). Retrieved July 22, 2024, from <https://www.doe.gov.my/en/environmental-quality-industrial-effluents-regulations-2009-p-u-a-434-2009/>

Flores, R. C. (2012). *Ecología y medio ambiente: con enfoque en competencias: sexto semestre*. Cengage Learning.

Forero, J. E., Ortiz, O. P., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F - Ciencia, tecnología y futuro*, 3(1), 97–109. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5513926>

Furman, O., Teel, A., Ahmad, M., Merker, M., & Watts, R. (2011). Effect of Basicity on Persulfate Reactivity. *Journal of Environmental Engineering*, 137, 241–247. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000323](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000323)

Garzón-Cucaita, V., & Carriazo, J. G. (2022). Óxidos de hierro como catalizadores de procesos tipo Fenton con potencial aplicación en tecnologías de remoción de contaminantes. *TecnoLógicas*, 25(55), e2393–e2393. <https://doi.org/10.22430/22565337.2393>

Ghasemi, H., Aghabarari, B., Alizadeh, M., Khanlarkhani, A., & Abu-Zahra, N. (2020). High efficiency decolorization of wastewater by Fenton catalyst: Magnetic iron-copper hybrid oxides. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101540. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101540>

Ghauch, A., & Tuqan, A. M. (2012). Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H<sub>2</sub>O systems: Kinetics and products. *Chemical Engineering Journal*, 183, 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.048>

Gil, N. L. S. (2022). Aspectos a considerar en la cloración de aguas residuales. *Agua, Saneamiento & Ambiente*, 17(2), 56–61. <https://doi.org/10.36829/08ASA.v17i2.1492>

Gilabert Pérez, E. (2020). *Química textil. Tomo II: materias colorantes*. Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia. <https://elibro.net/es/ereader/uiv/153584?page=305>

Gomez, T. S., Navacerrada, M. A., Díaz, C., & Fernández-Morales, P. (2020). Figue fibres as a sustainable material for thermoacoustic conditioning. *Applied Acoustics*, 164, 107240. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2020.107240>

Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., & Gürses, M. S. (2016). Colorants in Health and Environmental Aspects. In A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, & M. S. Gürses, *Dyes and Pigments* (pp. 69–83). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_5)

Hadi, S., Taheri, E., Amin, M. M., Fatehizadeh, A., & Gardas, R. L. (2021). Empirical modeling and kinetic study of methylene blue removal from synthetic wastewater by activation of persulfate with heterogeneous Fenton-like process. *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115408. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115408>

Hernández-Varela, J. D., Chanona-Pérez, J. J., Calderón Benavides, H. A., Cervantes Sodi, F., & Vicente-Flores, M. (2021). Effect of ball milling on cellulose nanoparticles structure obtained from garlic and agave waste. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117347. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117347>

Hosseini, M., Chin, A., Behzadinasab, S., Poon, L., & Ducker, W. (2021). Cupric Oxide Coating That Rapidly Reduces Infection by SARS-CoV-2 via Solids. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19465>

Hussain, S., Aneggi, E., & Goi, D. (2021). Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2405–2424. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z>

Jolaei, M. M., Montazer, M., Rashidi, A.-S., & Moghadam, M. B. (2015). Usage of alkaline glucose for Synthesis Copper Nano particle on Polyester Fabric. *Ciência e Natura*, 37, 63. <https://doi.org/10.5902/2179460X20831>

Kalita, J., Das, B., & Dhar, S. S. (2022). Synergistic effect of iron and copper in hydroxyapatite nanorods for Fenton-like oxidation of organic dye. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 643, 128750. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128750>

Liu, X., Wang, D., & Li, Y. (2012). Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today*, 7(5), 448–466. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.003>

Mahanta, N., Leong, W. Y., & Valiyaveetil, S. (2012). Isolation and characterization of cellulose-based nanofibers for nanoparticle extraction from an aqueous environment. *Journal of Materials Chemistry*, 22(5), 1985–1993. <https://doi.org/10.1039/C1JM15018A>

Mahdi Ahmed, M., Barbati, S., Doumenq, P., & Chiron, S. (2012). Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. *Chemical Engineering Journal*, 197, 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.040>

Manickam-Periyaraman, P., Espinosa, J. C., Ferrer, B., Subramanian, S., Álvaro, M., García, H., & Navalón, S. (2020). Bimetallic iron-copper oxide nanoparticles supported on nanometric diamond as efficient and stable sunlight-assisted Fenton photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124770. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124770>

Maribel Cano, Constanza Neri, Ana L López, José H Castorena, & Victor Santiago. (2021). REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES UTILIZANDO TRAMETES VERSICOLOR, PLEUROTUS OSTREATUS Y AGARICUS BISPORUS. *Avances en ciencias e ingeniería*, 12(1), 1–11.

Martinez, R. G. P. (n.d.). REMOCIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN A PARTIR DE CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO DE NEUMÁTICOS USADOS.

Mudasir, M., Rehman, S. U., Fahad, M., Raza, I., & Alam, F. (2022). Denim dyeing effluent treatment by electrocoagulation for maximum reduction in indigo and sulphur black dye discharge. *Coloration Technology*, 138(6), 621–631. <https://doi.org/10.1111/cote.12625>

Nambela, L., Haule, L. V., & Mgani, Q. (2020). A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119036. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119036>

Nanoparticle Technology Handbook. (2018). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01011-X>

Ovalle-Serrano, S. A., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018). Exploring the composition of raw and delignified Colombian fique fibers, tow and pulp. *Cellulose*, 25(1), 151–165. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1599-9>

Ovalle-Serrano, S. A., Carrillo, V. S., Blanco-Tirado, C., Hinestroza, J. P., & Combariza, M. Y. (2015). Controlled synthesis of ZnO particles on the surface of natural cellulosic fibers: effect of concentration, heating and sonication. *Cellulose*, 22(3), 1841–1852. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0620-4>

Parra-Campos, A., Serna-Cock, L., & Solanilla-Duque, J. F. (2022). Effect of the addition of fique bagasse microparticles in obtaining a biobased material based on cassava starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 207, 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.016>

Peña-Álvarez, A., & Castillo-Alanís, A. (2015). Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *TIP*, 18(1), 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.recqb.2015.05.003>

Pérez-Poyatos, L. T., Pastrana-Martínez, L. M., Morales-Torres, S., Sánchez-Moreno, P., Bramini, M., & Maldonado-Hódar, F. J. (2023). Iron-copper oxide nanoparticles supported on reduced graphene oxide for the degradation of cyclophosphamide by photo-Fenton reaction. *Catalysis Today*, 423, 114010. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.01.017>

Ravelo-Nieto, E. (2013). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS CON BASE EN FIBRAS DE FIQUE Y ÓXIDO DE HIERRO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES [Tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander.

Ren, Y., Yu, J., Zhang, J., Lv, L., & Zhang, W. (2021). An in-situ strategy to analyze multi-effect catalysis in iron-copper bimetal catalyzed Fenton-like processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 299, 120697. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120697>

Resolución 631 de 2015 -. (n.d.). Retrieved July 22, 2024, from <https://www.minambiente.gov.co/documento-normativa/resolucion-631-de-2015/>

Rodríguez, O. G., & Valadez, F. J. R. (n.d.). Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.

Ruiz Balaguera, S. E. (2012). Evaluación de la remoción del colorante INDIGO utilizado en empresas dedicadas a la producción de telas tipo DENIM empleando a *Pleurotus ostreatus* como modelo biológico [Tesis de maestría, Universidad de La Sabana]. <https://intellectum.unisabana.edu.co/handle/10818/3170>

Shafeeyan, M. S. (2024). Application of photocatalytic and fenton processes for the degradation of toxic pollutants from pulp and paper industry effluents. *Water Resources and Industry*, 32, 100260. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2024.100260>

Silva, M. P., Drummond, A. L., Aquino, V. R. R., Silva, L. P., Azevedo, R. B., Sales, M. J. A., Morais, P. C., Bakuzis, A. F., & Sousa, M. H. (2017). Facile green synthesis of nanomagnets for modulating magnetohyperthermia: tailoring size, shape and phase. *RSC Adv.*, 7(75), 47669–47680. <https://doi.org/10.1039/C7RA09446A>

Swiatkowska-Warkocka, Z. (2021). Bimetal CuFe Nanoparticles—Synthesis, Properties, and Applications. *Applied Sciences*, 11(5), 1978. <https://doi.org/10.3390/app11051978>

Theophile, T. (2012). *Infrared Spectroscopy: Materials Science, Engineering and Technology*. BoD – Books on Demand.

Ulucan-Altuntas, K., & Kuzu, S. L. (2019). Modelling and optimization of dye removal by Fe/Cu bimetallic nanoparticles coated with different Cu ratios. *Materials Research Express*, 6(11), 1150a4. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4bb5>

Umbarila-Ortega, M. F., Prado-Rodríguez, J. S., & Agudelo-Valencia, R. N. (2019). Remoción de sulfuro empleando ozono como agente oxidante en aguas residuales de curtiembres. *Revista Facultad de Ingeniería*, 28(51), 25–38. <https://doi.org/10.19053/01211129.v28.n51.2019.9081>

Universidad Nacional Federico Villarreal, Perú, & Brañez Sánchez, M. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil. *Campus*, 23(26), 129–143. <https://doi.org/10.24265/campus.2018.v23n26.03>

Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., & Vedrenne, M. (2018). Ferrioxalate-Mediated Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology* (pp. 89–113). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00004-8>

Vergara, B. de, & Del, M. (2015). Cloración frente a ozonización en el tratamiento de agua potable. Ventajas y desventajas de ambos procesos. <https://hdl.handle.net/20.500.14352/66209>

Wang, J., Liu, C., Li, J., Luo, R., Hu, X., Sun, X., Shen, J., Han, W., & Wang, L. (2017). In-situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.032>

Wang, J., Liu, C., Tong, L., Li, J., Luo, R., Qi, J., Li, Y., & Wang, L. (2015). Iron–copper bimetallic nanoparticles supported on hollow mesoporous silica spheres: an effective heterogeneous Fenton catalyst for orange II degradation. *RSC Advances*, 5(85), 69593–69605. <https://doi.org/10.1039/C5RA10826H>

Wang, L., Jiang, J., Ma, J., Pang, S., & Zhang, T. (2022). A review on advanced oxidation processes homogeneously initiated by copper(II). *Chemical Engineering Journal*, 427, 131721. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131721>

Wang, S., & Wang, J. (2018). Trimethoprim degradation by Fenton and Fe(II)-activated persulfate processes. *Chemosphere*, 191, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.040>

Wayback Machine. (2007, July 2). [https://web.archive.org/web/20070702085417/http://ces.unicauca.edu.co/archivos/aspectos\\_del\\_cultivo\\_del\\_fique.doc](https://web.archive.org/web/20070702085417/http://ces.unicauca.edu.co/archivos/aspectos_del_cultivo_del_fique.doc)

Xia, M., Long, M., Yang, Y., Chen, C., Cai, W., & Zhou, B. (2011). A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 110, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.033>

Xie, J., Fu, W., Wu, H., Zheng, Y., Li, S., Gu, J., Zhang, H., & Zhou, M. (2023). Encapsulating Fe-Co bimetal inside carbon aerogel to boost electron transfer for efficient heterogeneous electro-peroxone oxidation of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 477, 147004. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147004>

Xu, X., Zong, S., Chen, W., & Liu, D. (2019). Comparative study of Bisphenol A degradation via heterogeneously catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and persulfate: Reactivity, products, stability and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 369, 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.099>

Yang, J., Zhu, M., & Dionysiou, D. D. (2021). What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? *Water Research*, 189, 116627. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116627>

Zhang, J., Niu, Y., Zhou, Y., Ju, S., & Gu, Y. (2022). Green preparation of nano-zero-valent iron-copper bimetal for nitrate removal: Characterization, reduction reaction pathway, and mechanisms. *Advanced Powder Technology*, 33(11), 103807. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103807>

Zhang, M., Dong, H., Zhao, L., Wang, D., & Meng, D. (2019). A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of The Total Environment*, 670, 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>