

SÍNTESIS *IN SITU* Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE
MANGANESO EN FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE
AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES

MARTHA LILIANA CHACÓN PATIÑO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FALCULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA, COLOMBIA

2011

SÍNTESIS *IN SITU* Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE
MANGANESO EN FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE
AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES

MARTHA LILIANA CHACÓN PATIÑO

Trabajo de grado presentado para optar por el título de Química

Director:

Dra. MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FALCULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA, COLOMBIA

2011

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Dios, por todo el amor que ha irradiado en mi vida, por toda la fortaleza que me ha dado para llevar a cabo mis estudios, este proyecto; por todas las oportunidades que me ha dado para crecer como persona y como profesional. Dios colocó a las personas apropiadas en mi camino, sin las cuales no podría haber sido capaz de alcanzar mis logros con éxito.

Este trabajo fue gracias a mis padres, en especial a mi mamá, quien con su amor y tenacidad, logró ayudarme. Gracias a mis hermanos, a mis tíos, a mi Padrino Jaime Alberto Huérfano, por su apoyo incondicional.

También agradezco a todos mis compañeros del grupo de investigación, quienes hicieron del proceso de aprendizaje, una experiencia agradable. Agradezco a Marianny Yajaira Combariza y a Cristian Blanco Tirado, por confiar en mí, y darme la oportunidad de ser parte de un grupo de investigación con gran potencial y un futuro brillante y prometedor.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2.1 NANOPARTÍCULAS	20
2.1.1 Síntesis de nanopartículas en fase líquida	20
2.2 BIONANOCOMPOSITOS	21
2.2.1 Síntesis de nanopartículas en fase sólida	22
2.2.2 Síntesis <i>in situ</i> de óxidos de manganeso nanoestructurados	23
2.3 CONTAMINACIÓN DEL AGUA CON COLORANTES	25
2.4 TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES	25
2.5 DEGRADACIÓN DE COLORANTES CON NANOPARTÍCULAS	26
2.6 TÉCNICAS DE ANÁLISIS USADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS	27
2.6.1 Microscopía de barrido de electrones (SEM) [32]	27
2.6.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (RD) [33] [34]	27
2.6.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) [35]	28
2.6.4 Espectroscopia fotoacústica (PAS) [36,37]	29
3. ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA	30
3.1 USO DE ÓXIDOS DE MANGANESO NANOESTRUCTURADOS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES	34
3.2 USO DE ÓXIDOS DE MANGANESO NANOESTRUCTURADOS EN LA EXTRACCIÓN SELECTIVA DE METALES PESADOS EN AGUA	35
4. METODOLOGÍA	37
4.1 MATERIALES Y REACTIVOS	38
4.2 SÍNTESIS DE BIONANOCOMPOSITOS	38
4.2.1. Preparación de las fibras de fique: cepillado y limpieza [43]	38
4.2.2. Síntesis de bionanocompositos de MnO ₂	38
4.2.2.1. Síntesis sonoquímica	38
4.2.2.2. Síntesis etanólica	39

4.2.3. Síntesis de bionanocompositos de Mn ₃ O ₄	39
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIONANOCOMPOSITOS SINTETIZADOS	40
4.3.1. Identificación de los óxidos de manganeso depositados en la superficie de las fibras de fique.	40
4.3.1.1. Difracción de rayos X	40
4.3.1.2. Espectroscopia fotoacústica	40
4.3.1.3. Espectroscopia infrarroja de sólidos convencional	41
4.3.2. Investigación de la interacción entre los óxidos de manganeso y la superficie de las fibras de fique: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	41
4.3.3. Caracterización de la superficie de los bionanocompositos.	42
4.3.3.1. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (UV-Vis RD).	42
4.3.3.2. Cuantificación del manganeso depositado en la superficie de las fibras de fique.	42
4.3.3.3. Microscopía de barrido de electrones (FESEM)	43
4.3.4. Investigación de las propiedades mecánicas: Pruebas de resistencia a la tensión [45]	43
4.4 INVESTIGACIÓN DE LAS APLICACIONES	44
4.4.1. Uso de los bionanocompositos sintetizados en ensayos de decoloración de soluciones modelo contaminadas con colorantes.	44
4.4.1.1. Decoloración de soluciones acuosas de azul de metileno con bionanocompositos de MnO ₂ y Mn ₃ O ₄ .	44
4.4.1.2. Decoloración de muestras modelo de procesos de tinción: degradación de Índigo Carmín con bionanocompositos de MnO ₂ .	44
4.4.1.3. Identificación de productos de degradación de colorantes por espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI-MS).	45
4.4.2. Ensayos de adsorción de Pb(II) en agua con bionanocompositos de MnO ₂ .	45
5.1 SÍNTESIS DE LOS BIONANOCOMPOSITOS	46
5.1.1. Tratamiento preliminar de las fibras de fique.	46
5.1.2. Deposición de MnO ₂ y Mn ₃ O ₄ nanoestructurados en la superficie de las fibras de fique.	46
5.1.3. Determinación del tiempo óptimo de reacción en la síntesis sonoquímica de bionanocompositos de MnO ₂ .	47
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIONANOCOMPOSITOS SINTETIZADOS	49
5.2.1. Identificación del óxido de manganeso depositado en la superficie de las fibras de fique.	50

5.2.1.1. Difracción de Rayos X	50
5.2.1.2. Espectroscopia Infrarroja	51
5.2.1.2.1. Espectroscopia fotoacústica	52
5.2.1.2.2. Espectroscopia infrarroja de sólidos convencional	56
5.2.2. Estudio de la interacción entre los óxidos de manganeso nanoestructurados y la superficie de las fibras de fique por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).	59
5.2.3. Morfología superficial de los bionanocompositos sintetizados.	63
5.2.3.1. Estudio de la dispersión de los óxidos de manganeso en la superficie de las fibras de fique por medio de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.	63
5.2.3.2. Cuantificación de manganeso depositado en las fibras	66
5.2.3.3. Caracterización microscópica: microscopía de barrido de electrones	67
5.2.4. Evaluación de la resistencia mecánica de los bionanocompositos [67]	71
5.3 APLICACIONES	74
5.3.1. Uso de los bionanocompositos sintetizados en ensayos de decoloración de soluciones modelo contaminadas con colorantes.	74
5.3.1.1. Decoloración de soluciones acuosas de azul de metileno con bionanocompositos de MnO ₂ .	74
5.3.1.2. Decoloración de soluciones modelo de índigo carmín (colorante usado en procesos de tinción de textiles) con bionanocompositos de MnO ₂ .	81
5.3.2. Ensayos de adsorción de Plomo(II)	87
6. CONCLUSIONES	94
7. RECOMENDACIONES	96
BIBLIOGRAFIA	97

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura molecular de la celulosa.	22
Figura 2. Síntesis de nanopartículas de Ag en fibras de celulosa.	23
Figura 3. Síntesis de nanopartículas de MnO ₂ en fibras de celulosa.	24
Figura 4. Síntesis de nanopartículas de Mn ₃ O ₄ en fibras de celulosa.	25
Figura 5. SEM de las microfibras de MnO ₂ . Se observa que la microfibra está compuesta de abundantes “nanobarras”. La concentración del precursor fue (KMnO ₄) de 5 g/mL	32
Figura 6. Esquema de la metodología empleada en la realización del proyecto.	37
Figura 7. Muestra utilizada en espectroscopia fotoacústica.	41
Figura 8. Preparación de la muestra para análisis por espectroscopia UV-Vis RD.	42
Figura 9. a) Fibras de fique suministradas por ASEDEFIQUE; b) fibras de fique después del proceso de cepillado y limpieza.	46
Figura 10. Fibras de fique modificadas con MnO ₂ nanoestructurado, a) síntesis sonoquímica, b) síntesis etanólica. Del color más claro al más oscuro: [KMnO ₄]= 2, 5, 10, 100 mM.	47
Figura 11. Fibras de fique modificadas con Mn ₃ O ₄ nanoestructurado, sintetizado a partir de MnSO ₄ . De izquierda a derecha: [MnSO ₄]=0.5, 5, 10 y 100 mM.	47
Figura 12. a) Seguimiento UV-Vis de la conversión del ión MnO ₄ ⁻ a nanopartículas coloidales de MnO ₂ ; b) disminución de la concentración de MnO ₂ debido al exceso de aplicación de ondas de ultrasonido.	48
Figura 13. Cambio de pH en el transcurso de la reducción sonoquímica del ion MnO ₄ ⁻ a MnO ₂ .	49
Figura 14. Espectro infrarrojo desde 4000-400 cm ⁻¹ de fibras de fique limpias, fibras de fique cationizadas y bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con ultrasonido.	53
Figura 15. Espectros infrarrojos de fibras de fique limpias, fibras de fique cationizadas y bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con ultrasonido entre a) 1500 – 700 cm ⁻¹ y b) 700 – 400 cm ⁻¹ .	53

Figura 16. Espectros infrarrojos de fibras de fique limpias y bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con etanol.	54
Figura 17. Espectros infrarrojos de fibras de fique limpias y bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con etanol entre 1500 – 700 cm ⁻¹ .	55
Figura 18. Espectros infrarrojo de fibras de fique limpias y bionanocompositos de Mn ₃ O ₄ , a) entre 4000 – 400 cm ⁻¹ , b) entre 1500 – 700 cm ⁻¹ . Bionanocompositos I (sintetizados con MnSO ₄); bionanocompositos II (sintetizados con MnCl ₂).	56
Figura 19. Espectro infrarrojo del MnO ₂ sintetizado con etanol: a) espectro infrarrojo total, b) espectro infrarrojo medio, c) espectro infrarrojo lejano, d) espectro infrarrojo cercano.	57
Figura 20. Espectro infrarrojo de MnO ₂ sintetizado con ultrasonido: a) espectro infrarrojo total, b) espectro infrarrojo medio, c) espectro infrarrojo lejano, d) espectro infrarrojo cercano.	58
Figura 21. Espectro infrarrojo de Mn ₃ O ₄ sintetizado con MnSO ₄ ; a) espectro infrarrojo total, b) espectro infrarrojo lejano.	59
Figura 22. Espectro XPS de bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con ultrasonido.	60
Figura 23. Modelo de estabilización de MnO ₂ nanoestructurado sobre el soporte de celulosa.	61
Figura 24. Espectro XPS de bionanocompositos de Mn ₃ O ₄ sintetizados con MnSO ₄ .	62
Figura 25. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con a) ultrasonido y b) etanol. La muestra de referencia usada fue BaSO ₄ .	63
Figura 26. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con a) etanol y b) ultrasonido. Se especifica la concentración del precursor. La muestra de referencia fue fibras de fique limpias.	64
Figura 27. Espectros UV-Vis RD de bionanocompositos a) Mn ₃ O ₄ sintetizado a partir de MnSO ₄ ; b) Mn ₃ O ₄ sintetizado a partir de MnCl ₂ . Muestra de referencia: BaSO ₄ .	65
Figura 28. Espectros UV-Vis RD de bionanocompositos a) Mn ₃ O ₄ sintetizado a partir de MnSO ₄ ; b) Mn ₃ O ₄ sintetizado a partir de MnCl ₂ . Muestra de referencia: fibras de fique limpias.	66
Figura 29. Imágenes FESEM de las fibras de fique	68

Figura 30. a) Imagen FESEM de bionanocompositos de óxidos de manganeso (concentración del precursor 5 mM); b) imagen SEM de bionanocompositos de óxidos de manganeso (concentración del precursor 30 mM).	68
Figura 31. Imágenes FESEM de: A. fibra de fique modificada con MnO ₂ sintetizado con ultrasonido; B. Ampliación de la imagen A; C. fibra de fique modificada con MnO ₂ sintetizado con etanol; D. Ampliación de la imagen C.	69
Figura 32. Imágenes FESEM de bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con ultrasonido. A, B, C y D corresponden a ampliaciones de la misma sección de la fibra de fique.	70
Figura 33. Imágenes FESEM de bionanocompositos de Mn ₃ O ₄ sintetizados partir de MnSO ₄ . A y B, concentración de precursor 5 mM; C y D, concentración de precursor 100 mM. Se muestra la imagen de la fibra y la respectiva ampliación.	71
Figura 34. Comportamiento de la resistencia a la tensión de los bionanocompositos de MnO ₂ en función de la concentración del precursor; Bionanocompositos A (síntesis etanólica); Bionanocompositos B (síntesis sonoquímica).	72
Figura 35. Interconexión de microfibras por medio de coordinación de átomos de oxígeno de la celulosa con manganeso.	73
Figura 36. a) Seguimiento espectroscópico del transcurso de la reacción de decoloración de 50 mL de una solución de azul de metileno 20 ppm, con bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con etanol; b) progreso visual del ensayo de decoloración.	75
Figura 37. Porcentaje de remoción de color en soluciones de azul de metileno en función de la cantidad y el tamaño de las nanopartículas de los bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con a) etanol, b) ultrasonido.	76
Figura 38. a) espectro ESI-MS de la solución inicial de azul de metileno; b) espectro ESI-MS de la solución de degradación con bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con ultrasonido (tiempo de reacción: 5 minutos).	78
Figura 39. Ruta probable de degradación del azul de metileno con bionanocompositos de MnO ₂ .	78
Figura 40. Fragmentación del ion de m/z 138 (producto de degradación de MB con MnO ₂).	79
Figura 41. Estructura del ion de m/z 316, producto de la oxidación del azul de metileno.	80

Figura 42. a) Fragmentación del ion de m/z 138; b) fragmentación del ion de m/z 316.	80
Figura 43. a) Espectro de masas de una solución de degradación de azul de metileno con bionanocompositos de MnO ₂ ; b) espectro de fragmentación del ion de m/z 231.	80
Figura 44. Fragmentación del ion de m/z 231.	81
Figura 45. a) Seguimiento espectroscópico de la reacción de degradación de índigo carmín (pH 2.5) con bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con ultrasonido; b) progreso visual del ensayo de decoloración.	82
Figura 46. Porcentaje de remoción de color en soluciones de índigo carmín en función de la cantidad y el tamaño de las nanopartículas de los bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con a) ultrasonido, b) etanol.	83
Figura 47. a) Espectro ESI-MS de la solución inicial de índigo carmín; b) espectro ESI-MS de la solución de degradación con bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con ultrasonido.	84
Figura 48. Esquema de fragmentación del ion de m/z 244.	84
Figura 49. Ruta 1 de degradación propuesta para el índigo carmín.	85
Figura 50. Ruta 2 de degradación propuesta para el índigo carmín.	86
Figura 51. Pares iónicos detectados por ESI-MS.	87
Figura 52. Curvas de adsorción de plomo con bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con a) ultrasonido, b) etanol.	88
Figura 53. Cantidad de plomo desorbido por los bionanocompositos utilizados en los ensayos de adsorción.	90
Figura 54. Representación gráfica de la cantidad de plomo adsorbido en ensayos consecutivos de adsorción.	91
Figura 55. Adsorción de plomo en función de la fuerza iónica de la solución.	92

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones empleadas en la toma de datos en difracción de rayos X.	40
Tabla 2. Fases cristalinas encontradas en los bionanocompositos sintetizados, analizados por difracción de rayos X.	51
Tabla 3. Energías de enlace para la banda $2p_{1/2}$ de MnO_2 depositado en diferentes soportes.	62
Tabla 4. Longitudes de onda de reflectancia mínima para cada bionanocomposito sintetizado.	65
Tabla 5. Cantidad de manganeso depositado en bionanocompositos de MnO_2 .	67
Tabla 6. Cantidad de manganeso depositado en bionanocompositos de Mn_3O_4 .	67
Tabla 7. Porcentaje de remoción del color en el transcurso de la reacción. Bionanocompositos de MnO_2 (Síntesis etanólica, $[KMnO_4]=10$ mM)	75
Tabla 8. Efecto de las condiciones de síntesis de los bionanocompositos de MnO_2 en el porcentaje de remoción de color de soluciones de azul de metileno.	77
Tabla 9. Productos de degradación del azul de metileno con bionanocompositos de MnO_2 .	79
Tabla 10. Efecto del tamaño y cantidad de MnO_2 sintetizado en el porcentaje de decoloración de soluciones de índigo carmín.	83
Tabla 11. Iones fragmento de los productos principales de degradación.	86
Tabla 12. Porcentajes de plomo adsorbido con bionanocompositos de MnO_2 (tiempo de adsorción: 30 min.)	88
Tabla 13. Porcentajes de adsorción de plomo a diferentes valores de pH.	89
Tabla 14. Porcentaje de plomo desorbido por los bionanocompositos.	90
Tabla 15. Porcentaje de plomo adsorbido en ciclos consecutivos de adsorción – desorción.	91

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS	106
ANEXO B. DIFRACTOGRAMAS DE BIONANOCOMPOSITOS CALCINADOS DE MNO_x .	108
ANEXO C. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA TENSIÓN.	109
ANEXO D. TABLAS DE DATOS DEGRADACIÓN DE COLORANTES	111
ANEXO E. ESPECTROS DE MASAS DE ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.	112
ANEXO F. ESPECTROS DE MASAS DE ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN	117

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS *IN SITU* Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE MANGANESO EN FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN EL TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES.*

AUTOR: MARTHA LILIANA CHACÓN PATIÑO, MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ.**

PALABRAS CLAVES: FIBRAS DE FIQUE, ÓXIDOS DE MANGANESO, BIONANOCOMPOSITOS, DEGRADACIÓN OXIDATIVA, ADSORCIÓN.

En este trabajo se sintetizaron bionanocompositos constituidos por fibras de fique y óxidos de manganeso nanoestructurados. Los bionanocompositos se caracterizaron por medio de diversas técnicas, que permitieron la identificación del óxido de manganeso depositado en la superficie de las fibras, el estudio de la interacción entre las nanoestructuras sintetizadas y el soporte, la investigación de la morfología superficial de los bionanocompositos y el análisis de su resistencia térmica y mecánica.

Los resultados obtenidos en la caracterización por espectroscopia infrarroja, evidenciaron la deposición de MnO_2 y Mn_3O_4 en la superficie de las fibras de fique. Los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, indicaron que el soporte fue indispensable en la estabilización de las nanoestructuras. Por otra parte, los resultados de espectroscopia ultravioleta visible y microscopía de barrido de electrones, demostraron que la concentración de precursor utilizada en los procesos de síntesis, influyó en el tamaño y la dispersión de las partículas. Finalmente, el estudio de la resistencia mecánica indicó que la inmovilización de óxidos de manganeso nanoestructurados, incrementó la resistencia tensil de las fibras.

Los bionanocompositos se emplearon en ensayos de decoloración de muestras modelo contaminadas con colorantes (soluciones acuosas de índigo carmín y azul de metileno). El uso de los bionanocompositos, permitió la remoción de más del 95% del color en cinco minutos de reacción. El análisis por espectrometría de masas, reveló que los productos de degradación de los ensayos realizados coinciden con productos reportados para procesos de oxidación fotocatalítica. Adicionalmente, se realizaron experimentos de adsorción de Pb(II) en agua en los que se observó que las fibras modificadas son útiles en procesos de remoción de este metal.

Estos resultados demuestran que los bionanocompositos sintetizados son materiales promisorios en procesos de remediación ambiental, tales como la degradación de colorantes y la purificación de agua contaminada con metales pesados.

* Proyecto de grado.

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañés.

ABSTRACT

TITLE: *IN SITU* SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MANGANESE OXIDE NANOPARTICLES ON FIQUE FIBERS AND THEIR APPLICATION IN THE TREATMENT OF DYE POLLUTED WATER *

AUTHOR: MARTHA LILIANA CHACÓN PATIÑO, MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ.**

KEY WORDS: FIQUE FIBERS, MANGANESE OXIDES, BIONANOCOMPOSITES, OXIDATIVE DEGRADATION, SORPTION.

Bionanocomposites of Fique fibers and nanostructured manganese oxides were synthesized. The new bionanocomposites were characterized using various techniques, which allowed the identification of the oxide deposited on the surface of the fibers, the study of the interaction between the synthesized nanostructures and the template, the investigation of the bionanocomposites surface morphology and the analysis of their mechanical and thermal resistance.

Infrared spectroscopy analyses allowed MnO_2 and Mn_3O_4 identification on the surface of Fique fibers. On the other hand, X-ray photoelectron spectroscopy indicated that the template was indispensable for nanostructures stabilization. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and scanning electron microscopy showed that precursor concentration influenced the size and dispersion of the nanoparticles. Finally, measurements of mechanical resistance indicated that the immobilization of nanostructured manganese oxides increased the tensile strength of fibers.

The bionanocomposites were used in decolorizing tests of model samples contaminated with dyes (aqueous solutions of indigo carmine and methylene blue). The use of bionanocomposites allowed the removal of more than 95% of color within the first five minutes of the reaction. The mass spectrometry analysis revealed that some degradation products in the tests have been reported for photocatalytic oxidation processes. Additionally, adsorption experiments of Pb(II) were performed in water; the experiments showed that the modified fibers are useful in processes for the removal of this metal.

These results demonstrate that the synthesized bionanocomposites are promising materials in environmental remediation processes, such as the degradation of dyes and purification of water contaminated with heavy metals.

* Degree Project.

** Universidad Industrial de Santander, Science Faculty, Chemistry School, Director PhD. Marianny Yajaira Combariza Montañés.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de manganeso nanoestructurados han llamado la atención en los últimos años debido a sus múltiples aplicaciones, entre las que sobresale la solución de problemas ambientales [1]. Por ejemplo, cabe destacar el MnO_2 y el Mn_3O_4 , que tienen uso potencial en la fabricación de baterías, pueden ser aplicados en procesos de adsorción molecular y en biosensores. Adicionalmente, tienen propiedades magnéticas y poseen excelente actividad catalítica en reacciones de oxidación o reducción, como por ejemplo en procesos de oxidación de complejos de arsénico o reducción selectiva de nitrobenzeno [2,3]. Consecuentemente resulta atractivo aprovechar las propiedades catalíticas de los óxidos de manganeso, selectivas hacia la degradación de sustancias xenobióticas, para solucionar problemas específicos de contaminación ambiental.

Recientemente la preocupación en torno a la contaminación del agua con colorantes va en aumento a nivel global. Los colorantes que se utilizan en la industria textil son una de las mayores fuentes de contaminación del agua. Estas sustancias se caracterizan por ser altamente tóxicas y por disminuir la captación de la luz interfiriendo con la fotosíntesis de las plantas acuáticas [1]. Aproximadamente entre el 40-50% del colorante inicial utilizado en el proceso de tintura termina en el vertimiento final [4]. La estructura molecular de estas sustancias es muy compleja, son muy solubles en agua y no son biodegradables, lo cual trae como consecuencia que las plantas de tratamiento de agua convencionales presenten un bajo porcentaje de remoción de colorantes, razón por la cual, en muchas industrias textiles, el agua contaminada es vertida al medio ambiente sin ser tratada [5]. A pesar de que las técnicas físicas tradicionales como adsorción sobre carbón activado y coagulación electroquímica son generalmente eficientes para la remoción de colorantes del agua, sus costos de implementación y funcionamiento son elevados. Adicionalmente, estas técnicas sólo transfieren el colorante desde el agua a una fase sólida, que eventualmente causará polución secundaria [6]. Es por esto que se hace necesario investigar sobre alternativas de solución a la problemática descrita, que no generen contaminación alterna y que empleen estrategias que a largo plazo no se conviertan en problemas ambientales.

Los óxidos de manganeso pueden actuar como catalizadores en reacciones de oxidación de colorantes. Se ha reportado que nanopartículas de los óxidos de Mn^{3+} y Mn^{4+} en suspensión pueden remover el color de soluciones contaminadas con colorantes, con un 95% de eficiencia en tiempos de reacción variados entre 1 y 24 horas [1]. Por otra parte, existe un nuevo grupo de materiales bionanotecnológicos denominado bionanocompositos, que resultan de la combinación de polímeros naturales y de sólidos inorgánicos de dimensión nanométrica [7], que pueden ser utilizados en tecnologías de descontaminación ambiental. Los bionanocompositos poseen las propiedades combinadas de los polímeros naturales y de los sólidos inorgánicos nanoestructurados [8]. De esta manera, es posible sintetizar bionanocompositos que combinen la resistencia de las fibras duras de celulosa y la capacidad degradativa de sustancias xenobióticas por parte de los óxidos de manganeso.

Con el propósito de contribuir en el desarrollo de tecnologías que promuevan el tratamiento efectivo de agua contaminada con colorantes, se han sintetizado bionanocompositos constituidos por óxidos de manganeso nanoestructurados y celulosa de las fibras de fique. Los materiales compuestos sintetizados se han caracterizado y se ha evaluado su eficiencia en el tratamiento de muestras contaminadas con colorantes. El uso de las fibras de fique como soporte en la síntesis de óxidos de manganeso nanoestructurados elimina la necesidad de usar agentes protectores que prevengan la aglomeración de partículas, permite la separación sencilla del óxido activo del agua tratada y facilita su reutilización. Estas características hacen posible el uso de los bionanocompositos, en la construcción de filtros o columnas empacadas que puedan emplearse en sistemas de tratamiento de agua.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el impacto de los bionanocompositos sintetizados en el tratamiento de agua contaminada con colorantes.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar nanoestructuras de óxidos de manganeso (MnO_2 y Mn_3O_4) en la superficie de las fibras de fique.

Investigar el efecto de la variación de parámetros (precursor, concentración de precursor, irradiación ultrasónica) en la morfología, tamaño y dispersión de las nanopartículas inmovilizadas en las fibras del fique.

Caracterizar cualitativa y estructuralmente los bionanocompositos sintetizados.

Utilizar los bionanocompositos sintetizados en procesos de decoloración de soluciones de un colorante modelo y un colorante utilizado en procesos de tinción de textiles.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas son agregados de átomos o moléculas que poseen un diámetro inferior de 1000 nm. Las nanopartículas poseen propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas mejores que los materiales de dimensiones microscópicas [9]. Este tipo de materiales puede existir en fase líquida como coloides, en fase gaseosa como aerosoles y en fase sólida como unidades discretas inmovilizadas en un soporte [10,11].

Las nanopartículas poseen propiedades y aplicaciones novedosas gracias al incremento de la relación entre el área superficial y el volumen, que se da a nivel nanométrico, lo cual conlleva a que en la superficie de las nanopartículas exista el mayor porcentaje de átomos o moléculas que las componen. Cuando las nanopartículas de una sustancia determinada pasan a ser parte de otro material, como por ejemplo un polímero sintético, éstas influyen en sus propiedades. Por ejemplo, determinados polímeros pueden ser reforzados mediante la inclusión de nanopartículas metálicas, originándose materiales más resistentes, con la capacidad de reemplazar algunos metales [12].

El uso de nanopartículas en nanotecnología requiere que éstas se sintetizen como partículas discretas no aglomeradas, con forma homogénea y con una distribución estrecha de tamaño. La meta de todos los métodos de síntesis es la producción de nanopartículas monodispersas y de elevada pureza, ya que las propiedades de los materiales nanotecnológicos modificados con nanopartículas dependen del tamaño, forma y distribución de las mismas [13].

2.1.1 Síntesis de nanopartículas en fase líquida

La síntesis de nanopartículas metálicas en solución se ha estudiado ampliamente. El interés en esta área radica en que las nanopartículas metálicas en estado coloidal poseen aplicaciones promisorias como catalizadores, ferrofluidos y semiconductores. Las técnicas usuales de síntesis de nanopartículas en solución, con una estrecha distribución en tamaño, incluyen reducción química o electroquímica de iones metálicos en presencia de

un estabilizador (agente protector), como por ejemplo polímeros lineales o ligandos, los cuales previenen la agregación de nanopartículas y permiten la obtención de partículas discretas [14].

Existen diversos métodos de síntesis de nanoestructuras de óxidos de manganeso en solución. En la síntesis de nanopartículas de MnO_2 se destaca un procedimiento que contempla el uso de polielectrolitos como agentes reductores y encapsulantes. El procedimiento consiste en mezclar una solución acuosa de KMnO_4 con una solución acuosa de poli (hidrocloruro de polialilamina). La formación espontánea de nanopartículas de MnO_2 en suspensión se atribuye a que el KMnO_4 es un agente oxidante muy fuerte, por lo cual ocurre una reacción redox entre el poli (hidrocloruro de polialilamina) y el KMnO_4 , produciéndose nanopartículas de MnO_2 encapsuladas en el agente protector oxidado [15].

En la síntesis de nanopartículas de Mn_3O_4 coloidales sobresale un método sonoquímico que consiste en mezclar una solución de MnCl_2 con etanolamina (agente reductor y protector), bajo la aplicación de ultrasonido, con lo cual se consigue la formación de nanopartículas Mn_3O_4 [16]. Otros métodos de síntesis en solución utilizan hidrólisis forzada, que consiste en hidrolizar el catión Mn^{2+} en una solución salina mediante calentamiento fuerte durante varias horas, en presencia de un agente protector. Adicionalmente, sobresalen los procedimientos que contemplan ablación con láser, en soluciones acuosas que contienen aminas protectoras [17].

2.2 BIONANOCOMPOSITOS

Los bionanocompositos son un nuevo grupo de materiales nanoestructurados de naturaleza híbrida. Los bionanocompositos son el resultado de la combinación de polímeros naturales y de sólidos inorgánicos, y presentan por lo menos, una dimensión en escala nanométrica [18]. Los bionanocompositos exhiben propiedades estructurales y funcionales de gran interés para diferentes aplicaciones; estos materiales combinan las características de los polímeros naturales (biocompatibilidad, biodegradabilidad) y de los sólidos inorgánicos, por lo cual, resultan ser materiales amigables con el medio ambiente. El desarrollo de bionanocompositos representa un campo de investigación promisorio que

aprovecha la sinergia de la combinación de biopolímeros con sólidos inorgánicos de tamaño nanométrico [18].

Los biotemplates son materiales de origen natural que actúan como soportes de sustancias o plantillas en síntesis de carácter orgánico e inorgánico. Numerosos polímeros naturales, como el papel, la madera, raíces de plantas y fibras naturales, han sido utilizados como biotemplates en la síntesis de nanopartículas de sólidos inorgánicos. Las fibras naturales, como es el caso de las fibras de fique, se encuentran formadas por celulosa; este polímero se encuentra empaquetado de tal manera que produce una microestructura porosa, por lo cual puede actuar como biotemplate [19].

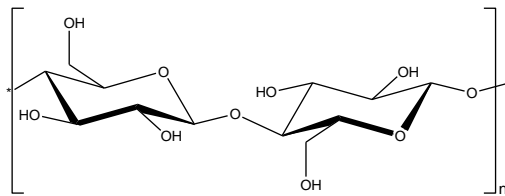


Figura 1. Estructura molecular de la celulosa.

La celulosa es un homopolisacárido compuesto por unidades de β -glucosa anhidra; es rígido e insoluble en agua. Tiene una estructura lineal o fibrosa, en donde se establecen numerosos puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de diferentes cadenas yuxtapuestas de glucosa, con lo cual se originan fibras compactas impenetrables al agua [20]. Las fibras naturales compuestas por celulosa, tienen una estructura porosa y están formadas por microfibras de un grosor de 10-30 nm, que forman una red tridimensional mediante interconexiones. Estas características de las fibras naturales hacen sean templates ideales en la síntesis de nanopartículas y por consiguiente, en la producción de bionanocompositos [19].

2.2.1 Síntesis de nanopartículas en fase sólida

La síntesis de nanopartículas en fase sólida, utilizando polímeros como soportes, denominada síntesis *in situ*, se lleva a cabo, por lo general, en condiciones ambientales. En este tipo de síntesis, se usan los poros de las fibras, que poseen diámetros nanométricos, como reactores, por lo cual reciben el nombre de nanoreactores. La estructura de los nanoporos y la alta densidad de oxígeno (grupos éter e hidroxilo) hace

que la síntesis *in situ* sea un procedimiento fácil y versátil para la obtención de nanopartículas de metales nobles y óxidos de metales de transición en fase sólida. Los nanoporos son esenciales para la incorporación de los iones de los metales y el agente reductor dentro de las fibras de celulosa. Los oxígenos de los grupos éter e hidroxilo no sólo anclan los iones del metal a las fibras de celulosa vía interacciones ion – dipolo, también estabilizan las nanopartículas sintetizadas por medio de fuertes enlaces con sus átomos superficiales [19].

Como ejemplo de síntesis *in situ* de nanopartículas, se han reportado procedimientos de síntesis de nanopartículas de plata, entre otros metales nobles. La síntesis inicia con la inmersión de las fibras naturales de celulosa en una solución del metal de interés, en este caso, nitrato de plata. Mediante interacciones electrostáticas, los iones Ag^+ se unen a los grupos hidroxilo de la celulosa. Después de un tiempo de inmersión determinado, el polímero se extrae de la solución salina y se sumerge en una solución del agente reductor, comúnmente, borohidruro de sodio, el cual reduce los cationes plata a plata metálica, obteniéndose nanopartículas de plata inmovilizadas en la matriz de celulosa [21].

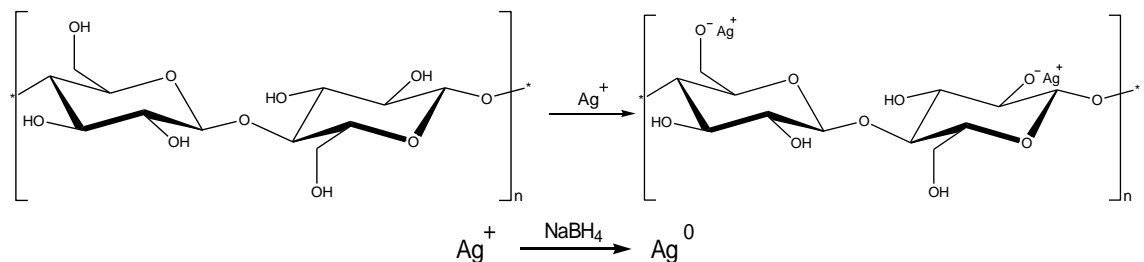


Figura 2. Síntesis de nanopartículas de Ag en fibras de celulosa.

2.2.2 Síntesis *in situ* de óxidos de manganeso nanoestructurados

En la síntesis *in situ* de nanopartículas de óxidos de manganeso en las fibras de fique, se utilizan los nanoporos formados por la celulosa como reactores. En la síntesis de nanopartículas de MnO_2 se utiliza comúnmente KMnO_4 como sal precursora. Debido a que el ion MnO_4^- se repele con los grupos OH^- , es necesario modificar el ambiente electrostático de la celulosa, con el fin de lograr mayor adherencia de las partículas

sintetizadas a las fibras. La modificación del ambiente electrostático implica la formación de grupos $-\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$, por medio de los cuales los iones MnO_4^- se anclan a los nanoporos de las fibras de fique. Estos aniones precursores pasan a ser MnO_2 por medio de la aplicación de ondas de ultrasonido [22]. La cavitación acústica, fenómeno que se da por medio de la aplicación de ondas de ultrasonido, produce radicales reactivos en el agua y otras soluciones acuosas. Estos radicales reactivos, que poseen temperatura, presión y tasas de enfriamiento extremadamente altas, pueden reducir los iones metálicos a nanopartículas de metales u óxidos de metales, por lo cual no es necesario utilizar ninguna sustancia química que actúe como agente reductor [23].

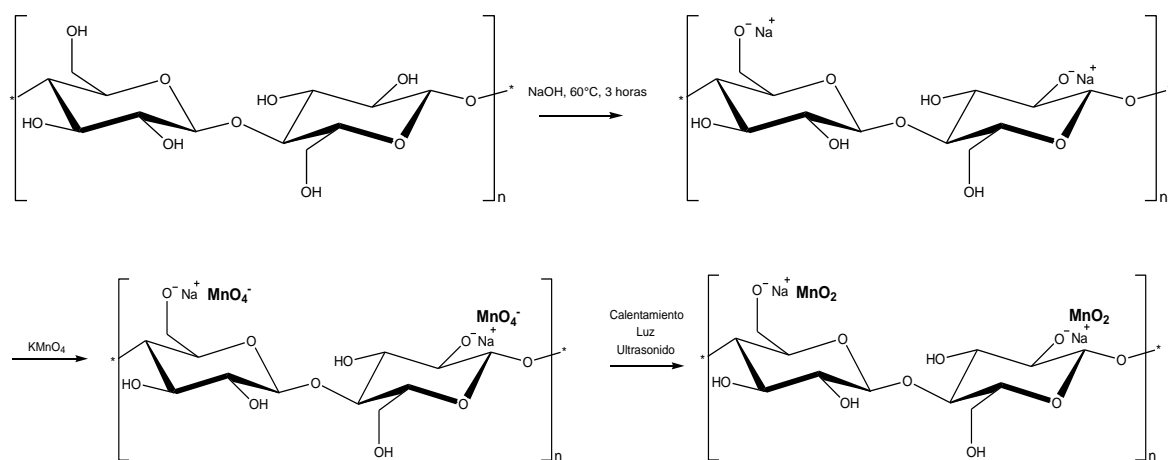


Figura 3. Síntesis de nanopartículas de MnO_2 en fibras de celulosa.

En la síntesis *In Situ* de nanopartículas de Mn_3O_4 , se utilizan sales precursoras que contienen cationes Mn^{2+} ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa de la celulosa establecen interacción electrostática de atracción con los cationes Mn^{2+} . Después de que los poros de las fibras de fique se impregnan con los cationes de manganeso, se adiciona amoníaco al medio de reacción con el propósito de formar un complejo amoniacal, que por medio de calentamiento se descompone en Mn_3O_4 [24].

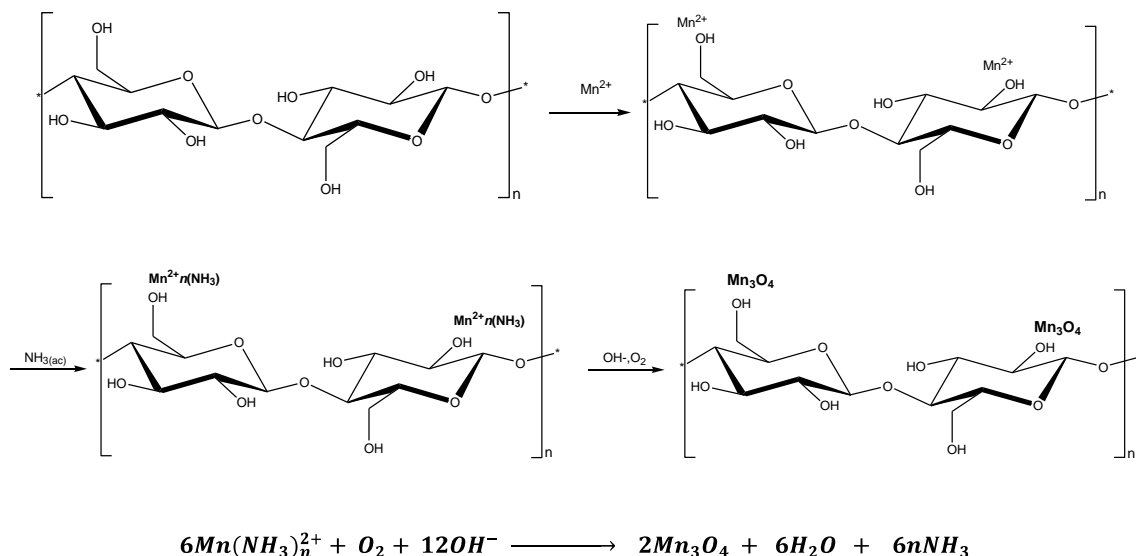


Figura 4. Síntesis de nanopartículas de Mn3O4 en fibras de celulosa.

2.3 CONTAMINACIÓN DEL AGUA CON COLORANTES

Los colorantes originados en la industria textil son una de las mayores fuentes de contaminación del agua. Estas sustancias disminuyen la captación de la luz interfiriendo con la fotosíntesis de las plantas acuáticas, lo cual trae consecuencias devastadoras en los ecosistemas, como por ejemplo la disminución del oxígeno disuelto, eutrofización progresiva y la bioacumulación de estas sustancias cancerígenas [1]. Cada día se descargan aguas contaminadas con altas concentraciones de colorantes al medio ambiente [25]. Se estima que entre el 40-50% del colorante inicial, utilizado en el proceso de tintura se encuentra en los vertimientos finales en las industrias textiles [4]. De esta manera, se hace necesario innovar en alternativas de tratamiento de aguas contaminadas con colorantes.

2.4 TRATAMIENTO DE AGUA CONTAMINADA CON COLORANTES

Existen numerosas tecnologías de tratamiento de agua contaminada con colorantes, entre las que se destacan procesos de oxidación con H_2O_2 activado por luz UV [26], procesos avanzados de oxidación con el reactivo Fenton [27], coagulación electroquímica [28], adsorción por medio de cucurbiturilos (polímeros cíclicos sintetizados a partir de glicoluril

y formaldehído) [29] y tratamientos biológicos (bacterianos o fúngicos)[30]. Estas tecnologías de eliminación de color en agua representan costos altos y algunos producen contaminación secundaria, es decir, transfieren el contaminante de la fase líquida a la fase sólida [6]. De esta manera, es necesario contribuir en el desarrollo de tecnologías de tratamiento de agua contaminada con colorantes que sean económicas y que no produzcan contaminación secundaria a corto o largo plazo.

2.5 DEGRADACIÓN DE COLORANTES CON NANOPARTÍCULAS

Se han utilizado nanopartículas de óxidos de manganeso en suspensión en la degradación oxidativa de soluciones modelo de colorantes. Los productos de oxidación obtenidos no presentan coloración. Los análisis espectroscópicos UV-Vis revelan que las bandas fuertes de absorción de los colorantes utilizados (azul de metileno y rodamina B) desaparecen después de la oxidación catalítica. De esta manera, las nanopartículas de los óxidos de manganeso actúan como catalizadores en la degradación de colorantes, con lo cual se obtienen especies menos tóxicas, que no absorben luz visible y que por consiguiente no interfieren en la captación de la luz por parte de las plantas en los ecosistemas acuáticos [1,31].

El mecanismo de degradación oxidativa de colorantes con nanoestructuras de óxidos de manganeso no se ha establecido, pero se cree que la degradación oxidativa de la materia orgánica ocurre mediante un mecanismo de superficie. Este proceso consiste en la adsorción de las sustancias contaminantes en la superficie de los óxidos de manganeso, para formar un complejo precursor superficial. Posteriormente, ocurre la transferencia de electrones desde el reductor orgánico a la superficie enlazante de Mn (III, IV), seguido de la liberación de los productos de degradación oxidativa [1].

2.6 TÉCNICAS DE ANÁLISIS USADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE BIONANOCOMPOSITOS

2.6.1 Microscopía de barrido de electrones (SEM) [32]

SEM es una técnica de análisis microscópico en la cual se utilizan electrones para iluminar el objeto a observar. Debido a que los electrones usados poseen una longitud de onda más corta que la luz visible, al interactuar con la materia pueden mostrar estructuras de dimensión nanométrica. En microscopía de barrido de electrones se requiere que los materiales a analizar sean conductores, por lo cual las muestras se recubren con una capa de carbón o un metal como el oro, con el fin de conferirles propiedades conductoras. En SEM, se aplica un voltaje entre la muestra y un filamento que emite electrones, lo cual ocurre en un ambiente de vacío ($10^{-1} - 10^{-10}$ torr). Los electrones son dirigidos hacia la superficie de la muestra por medio de una serie de lentes electromagnéticas. Posteriormente, los electrones chocan con la muestra y dan lugar a un conjunto de sucesos, entre los que se destacan, la emisión de electrones (electrones secundarios) y fotones por parte de los átomos que componen la superficie de la muestra. La señal de los electrones secundarios proporciona información de la morfología superficial de la muestra. La imagen SEM es el resultado de la intensidad de los electrones secundarios emitidos para cada punto x,y de la superficie de la muestra.

2.6.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (RD) [33] [34]

Esta técnica es una variante de la espectroscopia UV-Vis convencional (análisis de sustancias en solución) que permite el estudio de sustancias sólidas. Esta técnica se basa en que cuando un haz de luz incide en la superficie de materiales sólidos, como por ejemplo óxidos de metales de transición particulados, sólo una pequeña fracción de la luz es reflejada. El resto de la radiación es absorbida, lo cual es dependiente del color de la sustancia; dicha radiación se dispersa (se dan múltiples reflexiones, refracciones y difracción). El análisis de los espectros de reflectancia difusa es útil en la identificación y caracterización de diferentes tipos de óxidos de metales de transición, como por ejemplo Fe_2O_3 . Debe tenerse en cuenta que el color de las sustancias depende del tamaño, forma, aglomeración de las partículas e impurezas presentes. Por este motivo, en el estudio de materiales biocompuestos, el análisis por medio de espectroscopia UV-Vis de reflectancia

difusa puede dar información acerca de la cantidad de material depositado en los soportes, el tamaño y la distribución de tamaños de las partículas.

2.6.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) [35]

Los rayos X son útiles en la caracterización de sustancias sólidas y sus estructuras. Además de difractarse, los rayos X también pueden ser absorbidos por la materia (interacción inelástica), lo cual produce transiciones electrónicas en los niveles internos de los átomos. Debido a que la radiación que incide en la superficie de la muestras es de gran energía, ocurre ionización de electrones internos de los átomos. El análisis de las energías de los electrones emitidos constituye la técnica XPS. La medición de la energía cinética del electrón arrancado y la energía de la radiación incidente da información acerca de la energía de ligadura (energía de enlace), que depende del átomo que se estudia.

La técnica XPS usa fuentes de excitación de energías de 1253.6 y 1486.0 eV. Para medir la energía cinética de los fotoelectrones que salen de la superficie de la muestra, se usan analizadores electrostáticos o magnéticos, que miden el cambio de dirección de los electrones. Debido a que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte, las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas (≤ 1.5 keV), por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado con la superficie de la muestra, pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por esto, la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).

En un espectro XPS, se pueden observar las energías de los electrones arrancados de las diferentes capas o niveles. En el caso de una muestra con un sólo elemento, las intensidades dependen de la probabilidad de que se dé esa excitación; para fases con varios elementos, las intensidades son proporcionales a la estequiometría. De esta manera, XPS permite detectar los elementos presentes en la superficie, cuantificarlos y obtener sus estados de oxidación y entornos de coordinación.

2.6.4 Espectroscopia fotoacústica (PAS) [36,37]

La espectroscopia fotoacústica es una herramienta que permite obtener espectros de absorción ultravioleta, visible e infrarrojo, de muestras sólidas, semisólidas y líquidos turbios. La espectroscopia fotoacústica se basa en el efecto fototérmico, que consiste en el calentamiento de la muestra después de haber absorbido energía óptica, seguido de la expansión termoelástica de la muestra. En los estudios fotoacústicos de muestras sólidas, la muestra se coloca en una cubeta cerrada que contiene un gas no absorbente y un micrófono. El efecto fototérmico se da cuando la muestra absorbe la radiación incidente. Posteriormente, ocurre la relajación no radiante de la muestra sólida, la cual provoca un flujo de calor desde ésta hacia el gas contenido en la cubeta; las fluctuaciones de presión resultantes en el gas son detectadas por el micrófono. De esta manera, se produce un sonido, cuya potencia está directamente relacionada con el grado de absorción de radiación. El posterior tratamiento de las señales detectadas permite la obtención de un espectro convencional. De esta manera, la espectroscopia fotoacústica es una herramienta útil en el análisis de materiales biocompuestos.

3. ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA

Recientemente, los óxidos de manganeso nanoestructurados han llamado la atención gracias a las aplicaciones potenciales que pueden tener, por ejemplo, como componentes importantes de los sistemas de baterías en estado sólido y como catalizadores en un rango amplio de procesos industriales. El MnO_2 es el óxido de manganeso más importante, posee más de 14 polimorfos y es ampliamente utilizado debido a que su estructura interna presenta cavidades con tamaños aproximados a los de los cationes alcalinos y alcalinotérreos, y los cationes de metales pesados. De esta manera, el MnO_2 es un candidato prometedor para aplicaciones potenciales como tamices moleculares y sistemas de purificación de agua [15].

Existen varios reportes bibliográficos en donde se describe la síntesis y caracterización de nanopartículas de MnO_2 en solución. El procedimiento más común es la reducción química de las sales de Mn(VII) con un agente reductor apropiado [15]. La reducción sonoquímica de Mn(VII) en un sistema acuoso en presencia de surfactantes también ha sido ensayada en la preparación de nanopartículas de MnO_2 . Los reportes bibliográficos indican que la aplicación de ondas de ultrasonido permite la obtención de estructuras con mayor homogeneidad en forma y tamaño. Adicionalmente, se ha reportado que el exceso de aplicación de ondas de ultrasonido permite la reducción del Mn(IV) a iones Mn^{2+} [15].

Las propiedades interesantes observadas en las nanopartículas en solución indican que estos materiales pueden tener mayor versatilidad en aplicaciones si se sintetizan en fase sólida, inmovilizados en algún soporte. De esta manera se evitan los procesos de “protección” de las nanopartículas con monocapas de moléculas orgánicas que eventualmente impiden el aprovechamiento de la superficie del material. Se han reportado métodos que contemplan la síntesis, en un sólo paso, de nanocristales de dióxido de manganeso dentro de los canales de sílica mesoporosa (SBA-15) usando como precursor nitrato de manganeso. La formación de nanocristales de MnO_2 en SBA-15 se realizó mediante digestión con microondas, lográndose que el 40% del volumen mesoporoso del soporte se ocupara con el óxido del metal [23].

En el año 2004, se desarrolló una técnica efectiva denominada “método de los dos solventes”, que permitió un llenado completo de los poros de SBA-15. El primer paso de la síntesis consistió en incorporar precursores inorgánicos dentro de los canales de SBA-15 mediante dos clases de solventes, que facilitan la transferencia del ion precursor desde la mezcla de reacción a la superficie de los canales de la sílica mesoporosa. El siguiente paso fue conectar los precursores dentro de los poros por medio de tratamiento térmico, lo cual indujo su transformación en nanopartículas de óxidos. La desventaja que presentó este método fue la imposibilidad de controlar la morfología del óxido sintetizado [38].

Paralelamente, los procedimientos sonoquímicos se han utilizado para generar materiales novedosos en tiempos cortos de reacción. Se ha reportado que los materiales nanocristalinos de óxidos obtenidos sonoquímicamente, son de alta pureza en comparación con los materiales obtenidos por los métodos clásicos [23]. El efecto químico del ultrasonido se debe al fenómeno de cavitación acústica, que causa la formación, crecimiento y colapso de burbujas en un líquido, dando propiedades particulares a las soluciones irradiadas con ondas de ultrasonido. La cavitación acústica produce radicales reactivos en el agua y otras soluciones acuosas. Estos radicales reactivos, que poseen temperatura, presión y tasas de enfriamiento extremadamente altas, pueden reducir los iones metálicos a nanopartículas de metales u óxidos de metales [23].

En 2006 Shenmin Zhu y colaboradores [23], reportaron la síntesis de MnO_2 mesoporoso utilizando como matriz sílica SBA-15 y KMnO_4 en una solución acuosa de HCl como precursor, en presencia de ondas de ultrasonido durante 6 horas. Los análisis de difracción de rayos X revelaron que el producto de la reacción fue MnO_2 amorfo con una pequeña cantidad de fase nanocristalina. Adicionalmente, los análisis de microscopía de electrones confirmaron la síntesis de nanoestructuras de forma homogénea.

Como se puede observar, la sílica mesoporosa y las sustancias surfactantes han sido utilizadas ampliamente en la preparación de óxidos nanoestructurados. En los años recientes, se ha incrementado el interés en utilizar soportes biológicos debido a que sus estructuras interesantes pueden ser útiles en la síntesis de nanopartículas. En comparación con otros soportes, los materiales biológicos son “ecoamistosos” y fáciles de obtener. La estructura de los materiales biológicos provee condiciones estables y

controlables en el ensamblaje de óxidos nanoestructurados, los cuales pueden replicar la morfología del templete e incluso sus funcionalidades [22].

En el año 2009, Huan-qinWang y colaboradores [22], reportaron la síntesis de microfibras de MnO_2 con nanoestructura secundaria mediante el uso de algodón como soporte y KMnO_4 como precursor. El algodón fue tratado con soluciones acuosas de HCl y NaOH con el fin de mejorar su estructura porosa y crear el ambiente iónico adecuado para la inserción de los iones MnO_4^- en la fibra. Una pequeña cantidad de algodón tratado fue dispersado en una solución acuosa de KMnO_4 , e irradiado posteriormente con ondas de ultrasonido durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue secada y calcinada a 500°C . Mediante el tratamiento descrito, se obtuvieron microfibras de MnO_2 , sobre las cuales crecieron nanobarras y nanopartículas de MnO_2 en la medida en que se incrementó la concentración de KMnO_4 durante la síntesis.

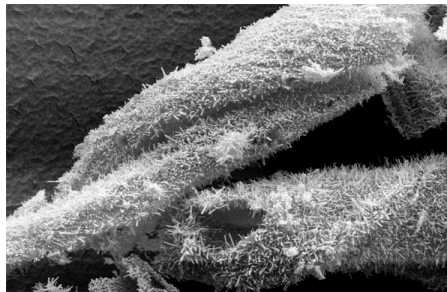


Figura 5. Imagen SEM de las microfibras de MnO_2 . Se observa que la microfibra está compuesta de abundantes “nanobarras”. La concentración del precursor fue (KMnO_4) de 5g/mL [22].

Otro óxido de manganeso de gran interés es el Mn_3O_4 , el cual actúa como catalizador activo en varias reacciones de oxidación o reducción; por ejemplo, puede ser usado como catalizador en la oxidación de metano y monóxido de carbono [3] y la reducción selectiva de nitrobenzono [39]. El Mn_3O_4 ha sido sintetizado ampliamente en solución, siendo su síntesis en algún soporte biológico, una carencia en los reportes bibliográficos.

En 2009, Al-Nakib Chowdhury y colaboradores [1], reportaron un método de síntesis de nanopartículas de Mn_3O_4 en solución, que consistió en realizar hidrólisis forzada de acetato de Mn(II) por medio de calentamiento de una solución acuosa de esta sal, a 80°C durante tiempos de reacción variables (entre 2-12 horas); el producto disperso resultante fue recolectado por medio de centrifugación. Los análisis del sólido obtenido revelaron

que las partículas nanométricas obtenidas presentaron morfología granular y que su aglomeración incrementó al aumentar el tiempo de calentamiento. Un aspecto importante de esta síntesis es que el ion acetato presente en el medio de reacción actuó como agente protector, impidiendo la aglomeración masiva de las nanoestructuras.

En 2009, Pengqu Zhang y colaboradores [24] reportaron un método de síntesis de nanoestructuras de Mn_3O_4 con morfología controlada, por medio del uso de sustancias surfactantes como “agentes directores” de la geometría estructural. La síntesis consistió en formar un complejo amoniacal del ion $Mn(II)$ en una solución acuosa de una sal de este metal, en presencia de agentes surfactantes, como por ejemplo polivinilpirrolidona. Dicho complejo, fue sometido a calentamiento fuerte con el fin de hidrolizarlo y formar Mn_3O_4 . La formación de nanoestructuras de Mn_3O_4 con forma octaédrica se consiguió gracias a la presencia del agente surfactante presente en el medio de reacción y la formación del complejo de geometría octaédrica como precursor inmediato del óxido de interés.

Shuijin Lei y colaboradores [16] reportaron un método de síntesis de nanopartículas de Mn_3O_4 a temperatura y presión ambiente, por medio de la aplicación de ondas de ultrasonido. El procedimiento consistió en mezclar una solución acuosa de $MnCl_2$ con etanolamina e irradiar la mezcla con ondas de ultrasonido de 56 kHz de frecuencia. En este procedimiento, la aplicación de ultrasonido fue determinante en la obtención de nanocristales de Mn_3O_4 . Cuando una solución es expuesta a ultrasonido, además de facilitarse la disolución y homogenización completa de los reactivos, se genera el fenómeno de cavitación acústica, el cual contribuyó en la nucleación y crecimiento de nanocristales de Mn_3O_4 . Experimentos adicionales, mostraron que la mezcla de $MnCl_2$ y etanolamina bajo agitación durante varias horas, conllevó a la obtención de Mn_3O_4 amorfo. Este reporte bibliográfico demuestra que los métodos de síntesis sonoquímicos permiten la obtención de materiales con una morfología controlada.

En 2010, Xinsheng Peng y colaboradores [40] reportaron la síntesis verde a gran escala, de nanofibras de $MnO(OH)$ en una solución acuosa a temperatura ambiente, por medio de la mezcla de $Mn(NO_3)_2$ y etanolamina, bajo agitación durante 1 minuto y posterior reposo durante 24 horas. Las nanofibras de $MnO(OH)$ sintetizadas fueron convertidas en

nanofibras de Mn_3O_4 y MnO_2 y nanobarras de Mn_2O_3 por medio de su calentamiento fuerte en aire a $400^\circ C$, $600^\circ C$ y $800^\circ C$ durante una hora, respectivamente.

3.1 USO DE ÓXIDOS DE MANGANESO NANOESTRUCTURADOS EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES

Los óxidos de manganeso son agentes oxidantes muy fuertes. Se ha reportado que los óxidos y los hidróxidos de Mn^{3+} y Mn^{4+} pueden oxidar contaminantes inorgánicos, como por ejemplo, complejos de Cr(III) y Co(II), y contaminantes orgánicos como fenoles sustituidos, aminas aromáticas, explosivos y pesticidas. En el año 2009, Al-Nakib Chowdhury y colaboradores [1], evaluaron la actividad catalítica del Mn_3O_4 en la degradación oxidativa de colorantes en agua.

Los experimentos de decoloración se llevaron a cabo con soluciones acuosas de colorantes azul de metileno (MB) y rojo prusiano (PR), y una muestra de desechos de agua de una industria textil de la ciudad de Bombay (India). De manera general, el experimento de decoloración consistió en mezclar las muestras de colorantes, a pH 3, con una cantidad determinada de nanopartículas de Mn_3O_4 en suspensión bajo agitación constante y monitorear la reacción por medio de espectroscopia UV-Vis. Los espectros obtenidos indican que la solución de MB se decolora en un 75% después de 1 minuto de adicionar las nanopartículas. La solución de PR se decolora completamente después de 24 horas. Respecto a la muestra de desechos de la industria textil local, se observó que su banda fuerte de absorción a 310 nm, se reduce en más de 70% después de 24 horas de adicionar la nanopartículas. Se concluyó que el Mn_3O_4 nanoestructurado preparado mediante hidrólisis forzada es un material promisorio en la degradación oxidativa de colorantes en agua [1].

En 2010, Guangsheng Cao y colaboradores [31], reportaron un método hidrotérmico de síntesis de nanobarras de α y β - MnO_2 y evaluaron su eficiencia catalítica en la oxidación de Rodamina B (RB) y MB. La oxidación catalítica de los colorantes se llevó a cabo mezclando sus soluciones con H_2O_2 y cierta cantidad de nanobarras de MnO_2 (fases α - MnO_2 y β - MnO_2 por separado). Los espectros UV-Vis de las mezclas de reacción mostraron que el H_2O_2 por sí solo no decolora las soluciones. El uso de únicamente el

catalizador, permitió un grado de decoloración de 8% en 20 minutos. La combinación del catalizador y el H_2O_2 , permitió el 95% de decoloración de la solución de RB en 90 minutos. En el caso de la solución de MB, se logró mayor grado de decoloración cuando se emplearon nanobarras de $\beta\text{-MnO}_2$ que cuando se utilizaron nanobarras de $\alpha\text{-MnO}_2$. El cálculo de las áreas superficiales de los catalizadores reveló que la fase $\beta\text{-MnO}_2$ posee mayor área superficial y por consiguiente mayor número de sitios catalíticos expuestos, en comparación con la fase $\alpha\text{-MnO}_2$.

Se ha reportado el uso de nanoestructuras octaédricas de Mn_3O_4 en el proceso de degradación oxidativa de azul de metileno. En este caso, la reacción se llevó a cabo mezclando el catalizador, la solución acuosa de MB y el H_2O_2 , a 80°C [24]. El porcentaje de decoloración de las soluciones ensayadas fue mayor de 99% después de 3 horas de reacción.

Adicionalmente, se han usado nanofibras de Mn_3O_4 y MnO_2 en el proceso de degradación oxidativa de MB en agua. La ventaja del uso de las nanofibras es que la reacción de degradación del colorante se llevó a cabo a temperatura ambiente y se logró más del 78% de decoloración en 2 minutos y más del 93% de decoloración en 1 hora [40].

3.2 USO DE ÓXIDOS DE MANGANESO NANOESTRUCTURADOS EN LA EXTRACCIÓN SELECTIVA DE METALES PESADOS EN AGUA

Los óxidos de manganeso son considerados como una de las sustancias más importantes en la adsorción de trazas de metales y han sido ampliamente estudiados en la remoción de varios metales pesados tóxicos en agua, como por ejemplo As, Pb, Cd, Cu y Ni. Además de su excelente capacidad de adsorber trazas de metales pesados, los óxidos de manganeso tienen ventajas adicionales: poseen costos bajos, son muy abundantes en la naturaleza, y la característica más importante, son “amables” con el medio ambiente [41].

En 2010, Maliyekkal Shihabudheen y colaboradores [42] reportaron la síntesis de un material biocompuesto constituido por celulosa (Lenzis AG, India) y óxidos de manganeso nanoestructurados. La síntesis consistió en incorporar iones MnO_4^- en los poros de las

fibras de celulosa y reducirlo posteriormente con etanol a MnO_2 . Los bionanocompositos sintetizados se utilizaron en ensayos de adsorción de Pb^{2+} en agua, alcanzándose hasta 99% de remoción de Pb^{2+} en las muestras modelo usadas. Se observó que a mayor concentración de precursor en la síntesis de los bionanocompositos, mayor fue la adsorción de Pb^{2+} por parte de los mismos, debido a que una mayor disponibilidad de iones MnO_4^- en la síntesis conlleva a la obtención de mayor cantidad de MnO_2 depositado en la superficie de las fibras.

Estudios paralelos a los ensayos de adsorción de Pb^{2+} con los bionanocompositos de celulosa- MnO_2 , mostraron que las fibras de celulosa sin modificaciones adsorben hasta un 40% del Pb^{2+} debido a las interacciones de atracción electrostática que se establecen entre estos iones y los grupos hidroxilo propios de las unidades de glucosa que componen la celulosa. La desventaja del uso de las fibras de celulosa sin modificaciones es su incapacidad de reutilización en ensayos posteriores; contrariamente, los bionanocompositos sintetizados pudieron reutilizados en sucesivos ensayos de adsorción de plomo. Igualmente, fue estudiada la capacidad de adsorción de MnO_2 comercial, encontrándose que éste pudo adsorber hasta un 17% de Pb^{2+} presente en una muestra de agua contaminada. De esta manera, se ha establecido que los bionanocompositos de celulosa- MnO_2 son materiales que pueden ser usados en unidades de tratamiento de agua que requiera la remoción de metales pesados.

Adicionalmente, se ha reportado el uso de nanobarras de MnO_2 en la adsorción de mercurio (Hg) en agua, encontrándose que es posible adsorber hasta 175 mg de Hg en agua contaminada, siendo el porcentaje de remoción de este metal igual a 99.99% [41]. Estos reportes bibliográficos demuestran que la síntesis de bionanocompositos de óxidos de manganeso constituye una herramienta promisoría en el tratamiento de agua contaminada con metales pesados y colorantes.

4. METODOLOGÍA

En la figura 6 se presenta el esquema de la metodología empleada en el desarrollo del proyecto de investigación. Como se observa, la metodología empleada comprendió tres etapas principales: síntesis de los bionanocompositos, caracterización e investigación de sus aplicaciones.

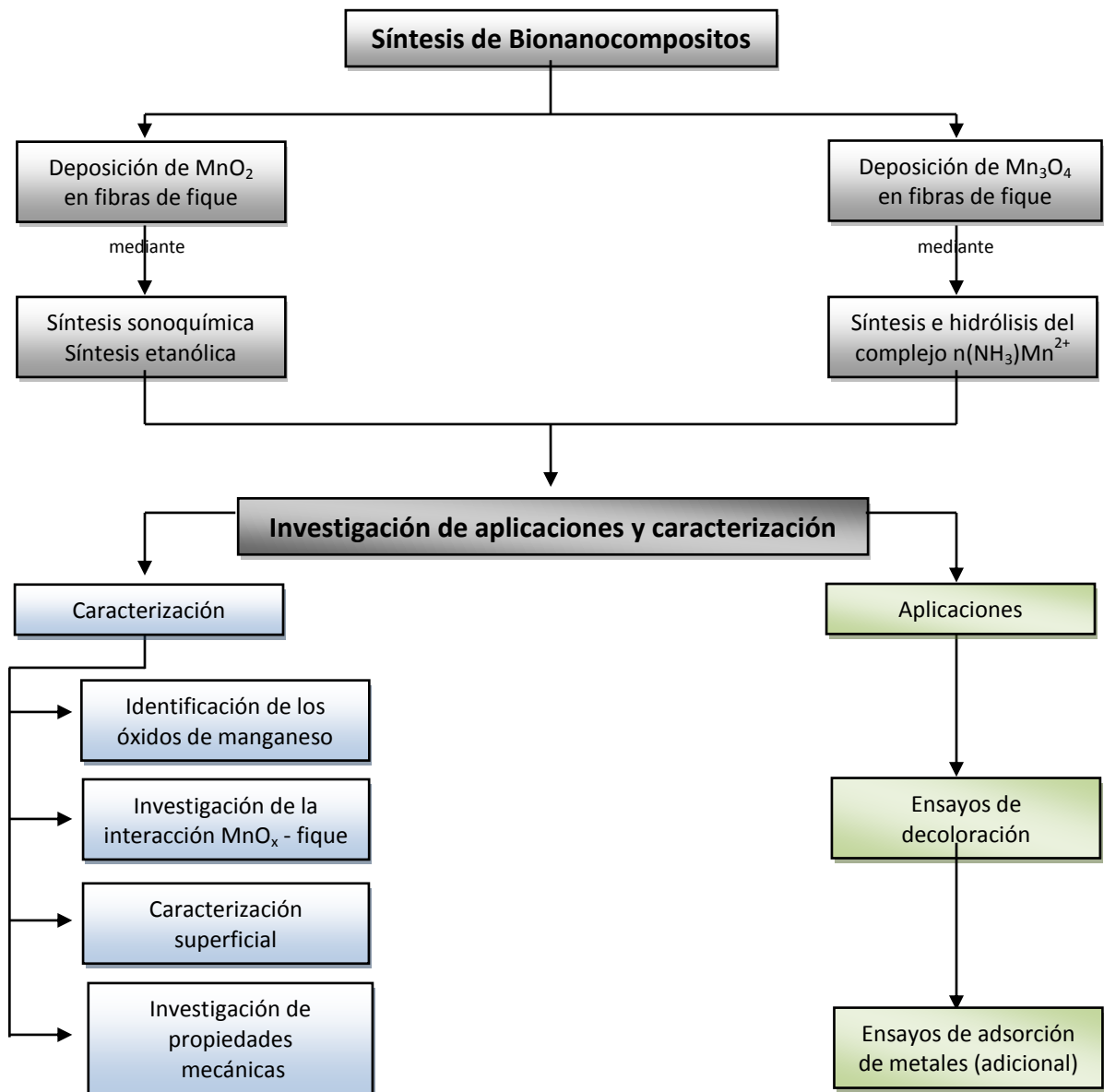


Figura 6. Esquema de la metodología empleada en la realización del proyecto.

4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Las fibras de fique fueron suministradas por la Asociación de Fiqueros de Santander (ASEDEFIQUE). Las soluciones para las síntesis y los ensayos de degradación de colorantes y adsorción de metales pesados se prepararon con H₂O desionizada (18.2 Ω). Los reactivos utilizados fueron proporcionados por Merck, Carlo Erba y Sigma Aldrich. En el anexo A se listan los reactivos (se especifica su pureza y marca) y los equipos utilizados en el desarrollo de la investigación.

4.2 SÍNTESIS DE BIONANOCOMPOSITOS

4.2.1. Preparación de las fibras de fique: cepillado y limpieza [43].

Las fibras de fique suministradas contenían restos de material vegetal, por lo cual fue necesario cepillarlas previamente con un cepillo metálico. Posteriormente, las fibras de fique fueron sumergidas en un baño caliente (40°C) de agua destilada. El conjunto de fibras de fique cepilladas – baño caliente fue irradiado con ultrasonido de 22 kHz y 130 W, durante 90 minutos. Finalmente, las fibras se sacaron del baño de agua y se secaron en una estufa a 60°C durante 15 horas.

4.2.2. Síntesis de bionanocompositos de MnO₂

4.2.2.1. Síntesis sonoquímica

La síntesis comprendió dos etapas:

La primera etapa consistió en modificar el ambiente electrostático de la celulosa de las fibras de fique, como ha sido reportado por Huan-qin Wang en 2010 [2]. En primer lugar, se sumergieron fibras de fique limpias en una solución acuosa de HCl 6% en peso; posteriormente, dichas fibras se dispusieron en una solución acuosa de NaOH 6% en peso. Finalmente, las fibras modificadas fueron secadas a 60°C durante 15 horas.

La segunda etapa consistió en depositar MnO₂ nanoestructurado en la superficie de las fibras cationizadas (fibras tratadas con HCl/NaOH). Para esto, se sumergieron las fibras

en una solución de KMnO_4 . La reducción de los iones MnO_4^- a MnO_2 se realizó aplicando ultrasonido de 22kHz y 130W, durante un tiempo de 45 minutos.

El tiempo de irradiación con ondas de ultrasonido se estableció de 45 minutos por medio del seguimiento espectroscópico UV-Vis de la reducción de MnO_4^- a MnO_2 , que se llevó a cabo con una solución de KMnO_4 a la cual se le aplicó ultrasonido.

4.2.2.2. Síntesis etanólica

La síntesis se realizó por medio del procedimiento reportado por Shihabudheen Maliyekkal (2010) [42]. En primer lugar, se sumergieron fibras de fique limpias en una solución de KMnO_4 durante 30 minutos. Posteriormente, a la mezcla de reacción se le añadieron 15 mL de etanol (96%) gota a gota, durante 15 minutos, bajo agitación constante. La mezcla resultante se dejó en reposo durante 2 horas. Finalmente, las fibras se sacaron de la solución, se lavaron con agua desionizada y se secaron durante 15 horas a 60°C.

Nota: Los bionanocompositos sintetizados fueron guardados en bolsas de plástico con cierre hermético para su análisis posterior e investigación de aplicaciones. Las concentraciones de KMnO_4 ensayadas fueron 0.5, 1, 2, 5, 10, 30 y 100 mM en ambos métodos de síntesis.

4.2.3. Síntesis de bionanocompositos de Mn_3O_4

La síntesis se realizó por medio de la adaptación del método reportado por Pengqu Zhang en 2010 [24]. Las fibras de fique limpias se sumergieron en una solución de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durante 30 minutos, bajo la irradiación con ondas de ultrasonido de 22 kHz y 130 W. Posteriormente se sacaron las fibras de la solución salina y se sumergieron en una solución acuosa de NH_4OH , bajo calentamiento a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. Finalmente, las fibras se sacaron del medio de reacción, se lavaron con agua desionizada y se secaron a 80°C durante 15 horas.

Nota: La sal de manganeso se varió con el propósito de investigar el efecto del precursor en la síntesis del Mn_3O_4 nanoestructurado; se usó $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Las concentraciones de la sal de manganeso ensayadas fueron 0.5, 1, 2, 5, 10, 30 y 100 Mm.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIONANOCOMPOSITOS SINTETIZADOS

4.3.1. Identificación de los óxidos de manganeso depositados en la superficie de las fibras de fique.

4.3.1.1. Difracción de rayos X

La toma de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca PANalytical modelo X'PERT PRO MPD bajo las condiciones registradas en la tabla 1. La preparación de la muestra consistió en calcinar en aire los bionanocompositos sintetizados a 500°C durante 5 horas. Posteriormente, la muestra fue pulverizada en un mortero de ágata. El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un portamuestra de *zero background*. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Tabla 1. Condiciones empleadas en la toma de datos en difracción de rayos X.

Parámetro	Características
Voltaje	45(kV)
Corriente	40(mA)
Rendijas Soller	0.04 rad (Incidencia y Difracción)
Rendijas Fijas	1/4 y 1/8 (Incidencia) y 1/4 (Difracción)
Muestreo	0.013° 2theta
Rango de Medición	4-70° 2theta
Radiación	CuKa1
Filtro	Ni
Detector	de estado sólido referencia PIXcel con 255 canales activos
Tipo de barrido	Continuo

4.3.1.2. Espectroscopia fotoacústica

La toma de los espectros infrarrojos de los bionanocompositos, se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier marca Bruker, modelo Tensor 27,

con celda de espectroscopia fotoacústica MTEC 200. Los parámetros usados en la toma de los espectros fueron: ganancia 1, velocidad 2.2, resolución 8, 128 scans. Las muestras analizadas fueron bionanocompositos cortados finamente.



Figura 7. Muestra utilizada en espectroscopia fotoacústica.

4.3.1.3. Espectroscopia infrarroja de sólidos convencional

La toma de los espectros infrarrojos se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier marca Bruker, modelo Tensor 27. La preparación de las muestras analizadas se realizó de la siguiente manera: se tomó la solución final del reactor en donde se llevó a cabo cada uno de los procesos de síntesis de bionanocompositos; posteriormente, se evaporó el solvente a la misma temperatura y tiempo de secado de las fibras en cada proceso de síntesis respectivo. El residuo sólido resultante en el fondo de cada vaso de reacción, constituyó cada una de las muestras analizadas por espectroscopia infrarroja.

4.3.2. Investigación de la interacción entre los óxidos de manganeso y la superficie de las fibras de fique: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

El análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se realizó con un espectrómetro fotoelectrónico JEOL JPS-9200. La fuente de rayos X empleada fue de Mg ($h\nu= 1253.6$ eV). El daño de la muestra inducido por la aplicación de rayos X fue reducido por medio del ajuste del flujo de rayos X. La energía de enlace fue corregida con respecto a la energía del estado 1s del C a 285.0 eV.

4.3.3. Caracterización de la superficie de los bionanocompositos.

4.3.3.1. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (UV-Vis RD).

La toma de los espectros UV-Vis RD se realizó con el espectrofotómetro UV-Vis marca Shidmadzu 2401 PC. Los parámetros utilizados en la toma de los espectros fueron: velocidad de escaneo media y slit 2.0 nm. Se tomaron dos conjuntos de espectros: un conjunto se tomó usando como muestra de referencia BaSO₄; otro conjunto se tomó usando como muestra de referencia fibras de fique limpias.

La preparación de la muestra se llevó a cabo de la siguiente manera: Se realizó un molde con la forma de la celda para la muestra, con cinta doble faz. En una de las caras del molde hecho con la cinta, se adhirió una monocapa de fibras, sin dejar espacios entre una fibra y otra, y cortando las mismas en forma del molde.

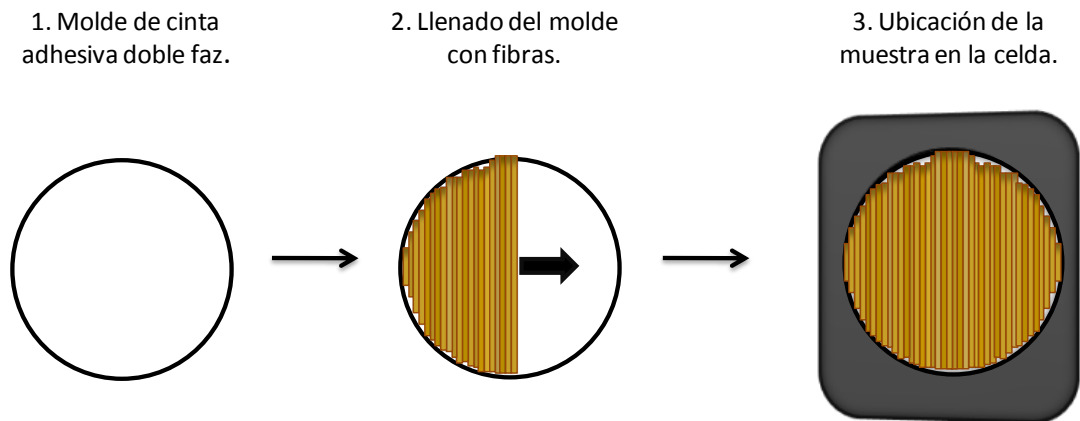


Figura 8. Preparación de la muestra para análisis por espectroscopia UV-Vis RD.

4.3.3.2. Cuantificación del manganeso depositado en la superficie de las fibras de fique.

La cuantificación del manganeso depositado en las fibras de fique se realizó por medio del procedimiento establecido por la norma NTC 5167, para la cuantificación de metales en productos clasificados como orgánicos [44].

El procedimiento general consistió en calcinar (a 650°C, durante 4 horas) muestras de bionanocompositos sintetizados, previamente pesadas y molidas. Posteriormente, se

realizó disolución de las cenizas obtenidas con HCl concentrado y se calentó suavemente sin llevar a sequedad. Finalmente, se transfirió el contenido del crisol a un balón aforado, en el cual se realizó cuantificación del manganeso por medio de espectroscopia de absorción atómica.

Las medidas de absorción atómica se realizaron en un equipo THERMO ELECTRON modelo S4. Los parámetros empleados en las mediciones fueron: longitud de onda 279,5 nm, fuente de luz: lámpara de cátodo hueco de manganeso, llama oxidante aire/acetileno, velocidad de flujo de combustible de 0,9 a 1,2L/min y paso de banda 0,2 nm. La cuantificación del manganeso se llevó a cabo por medio de la curva de calibración realizada para el manganeso, bajo las mismas condiciones de operación.

4.3.3.3. Microscopía de barrido de electrones (FESEM)

Las imágenes de microscopía de barrido de electrones se tomaron con el microscopio de electrones (SEM, LEO 1550 FE-SEM) a 5 kV. La superficie de las fibras de fique fue cubierta con grafito antes de realizar los análisis. Los análisis de espectroscopia de difracción de rayos X (EDX) fueron obtenidos a 20 kV.

4.3.4. Investigación de las propiedades mecánicas^a: Pruebas de resistencia a la tensión [45].

Las pruebas se realizaron en la máquina de pruebas de tensión del laboratorio de corrosión de la escuela de Ingeniería metalúrgica; la longitud entre mordazas utilizada fue de 50 mm. Para las pruebas, se eligieron fibras uniformes. Se tomaron seis mediciones del diámetro de cada fibra. Se calculó el área de la sección promedio según la Norma ASTM-C1557 [46]. Posteriormente, se realizó el montaje de la fibra en las mordazas (Ver anexo C); se llevó a cabo la prueba y se obtuvieron las medidas de la fuerza necesaria para la fractura. Finalmente, se midió la distancia entre mordazas y se realizaron los cálculos de resistencia a la tensión, modulo de elasticidad y porcentaje de elongación a la fractura.

^a Estas mediciones hacen parte del trabajo de grado del estudiante Victor Balaguera, de Diseño Industrial.

4.4 INVESTIGACIÓN DE LAS APLICACIONES

4.4.1. Uso de los bionanocompositos sintetizados en ensayos de decoloración de soluciones modelo contaminadas con colorantes.

4.4.1.1. Decoloración de soluciones acuosas de azul de metileno con bionanocompositos de MnO_2 y Mn_3O_4 .

Se equipó un vaso de precipitados de 250 mL con un agitador magnético y con 2.5 g de bionanocompositos, adhiriendo las fibras en de la pared interna del vaso de precipitados. Posteriormente, se adicionaron 50 mL de solución acuosa de azul de metileno 20 ppm y 0.5 mL de H_2O_2 (30%). Se mantuvo la mezcla de reacción bajo agitación constante durante 30 minutos y se tomaron muestras de la solución a lo largo de la reacción para realizar monitoreo por medio de espectroscopia UV-Vis.

Se realizaron ensayos de decoloración utilizando bionanocompositos sintetizados a partir de diferentes concentraciones de precursor.

4.4.1.2. Decoloración de muestras modelo de procesos de tinción: degradación de Índigo Carmín con bionanocompositos de MnO_2 .

Se equipó un vaso de precipitados de 250 mL con un agitador y con 2.5g de bionanocompositos de MnO_2 , adhiriendo las fibras en alrededor de la pared interna del vaso de precipitados. Posteriormente, se adicionaron 50 mL de solución acuosa de índigo carmín 20 ppm (pH 1.5 ajustado con HCl). Se mantuvo la mezcla de reacción bajo agitación constante y calentamiento a $60 \pm 5^\circ C$, durante 5 minutos y se tomaron muestras de la solución a lo largo de la reacción para realizar monitoreo con espectroscopia UV-Vis.

Se realizaron ensayos de decoloración con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ambos métodos descritos, a partir de diferentes concentraciones de precursor.

Nota: se realizaron curvas de calibración de cada colorante, para la cuantificación de su concentración por medio de espectroscopia UV-Vis.

4.4.1.3. Identificación de productos de degradación de colorantes por espectrometría de masas con ionización por electro spray (ESI-MS).

Las soluciones resultantes de los ensayos de decoloración se pasaron por un filtro de politetrafluoretileno (PTFE) 0.45 μm , marca VWR. Las muestras filtradas se inyectaron en el espectrómetro de masas marca Bruker, modelo Amazon X, equipado con cámara de ionización por electro spray y con analizador de trampa iónica.

Los análisis de los productos de degradación de índigo carmín, se realizaron en modo de ionización negativo. Los análisis de los productos de degradación de azul de metileno, se realizaron en modo de ionización positivo.

4.4.2. Ensayos de adsorción de Pb(II) en agua con bionanocompositos de MnO_2 .

Se equipó un vaso de precipitados de 250 mL con un agitador y con 1g de bionanocompositos de MnO_2 , adhiriendo las fibras en la pared interna del vaso de precipitados. Posteriormente, se adicionaron 50mL de solución acuosa de concentración de Pb(II). Se mantuvo la mezcla realizada bajo agitación constante durante 30 minutos; se tomaron muestras de la solución en el transcurso de los 30 minutos para realizar cuantificación del contenido de plomo por medio de espectroscopia de absorción atómica.

Se realizaron ensayos de adsorción de Pb(II) empleando bionanocompositos de MnO_2 sintetizados por ambos métodos de síntesis, a partir de diferentes concentraciones de precursor. Adicionalmente, se estudió el efecto del pH y de la fuerza iónica: se emplearon soluciones de Pb(II) 50 ppm de pH 2.5, 6 y 10; y se adicionaron sales de Ca^{2+} y Na^+ en la solución de Pb(II).

Se realizaron ensayos de desorción de plomo, sumergiendo los bionanocompositos de MnO_2 en una solución acuosa de HCl 0.05 M. Finalmente, se investigó la capacidad de reutilización de los bionanocompositos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 SÍNTESIS DE LOS BIONANOCOMPOSITOS

5.1.1. Tratamiento preliminar de las fibras de fique.

En la figura 9a se observan las fibras de fique crudas suministradas por la Asociación de Fiqueros de Santander (ASEDEFIQUE). La apariencia inicial de las fibras cambió después del cepillado y la limpieza con ultrasonido, tal y como se aprecia en la figura 9b. El procedimiento de limpieza se realizó con dos propósitos: facilitar el manejo de las fibras durante la síntesis de nanoestructuras en su superficie y eliminar impurezas como por ejemplo residuos de material vegetal.

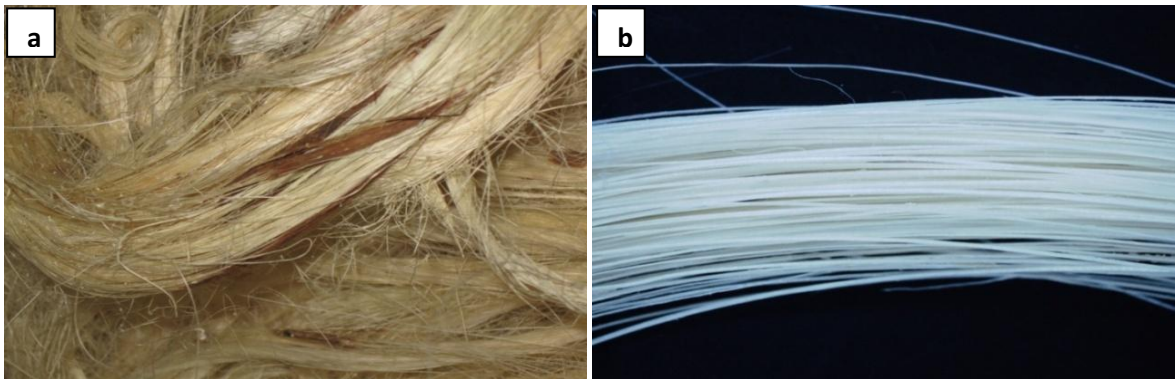


Figura 9. a) Fibras de fique suministradas por ASEDEFIQUE; b) fibras de fique después del proceso de cepillado y limpieza.

5.1.2. Deposición de MnO_2 y Mn_3O_4 nanoestructurados en la superficie de las fibras de fique.

Las fibras de fique limpias presentan un cambio apreciable de color después del proceso de síntesis de óxidos de manganeso nanoestructurados en su superficie tal como se muestra en las figuras 10 y 11. Adicionalmente, se observa que el aumento de la concentración del precursor (KMnO_4) en el proceso de síntesis, intensificó el color adquirido por las fibras.



Figura 10. Fibras de fique modificadas con MnO_2 nanoestructurado, a) síntesis sonoquímica, b) síntesis etanólica. Del color más claro al más oscuro: $[\text{KMnO}_4]= 2, 5, 10, 100 \text{ mM}$.



Figura 11. Fibras de fique modificadas con Mn_3O_4 nanoestructurado, sintetizado a partir de MnSO_4 . De izquierda a derecha: $[\text{MnSO}_4]=0.5, 5, 10 \text{ y } 100 \text{ mM}$.

5.1.3. Determinación del tiempo óptimo de reacción en la síntesis sonoquímica de bionanocompositos de MnO_2 .

Para llevar a cabo la síntesis sonoquímica de nanopartículas de MnO_2 , fue necesario monitorear la conversión del ion MnO_4^- en MnO_2 mediante espectroscopia ultravioleta visible (figura 12). Esto se realizó con el propósito de establecer el tiempo óptimo de

aplicación de ondas de ultrasonido en la mezcla de reacción. El conjunto de espectros de la figura 12a muestra que el ion MnO_4^- se transforma en MnO_2 progresivamente por medio de la aplicación de ondas de ultrasonido, tal como ha sido reportado [47]. Se puede observar que los máximos de absorción del ion MnO_4^- , ubicados entre 500 y 570 nm desaparecen gradualmente, con la aparición simultánea de una banda ancha de absorción con un máximo centrado alrededor de 320 nm. Los reportes bibliográficos [46] indican que el máximo de absorción en 320 nm puede atribuirse a la formación de nanopartículas coloidales de MnO_2 .

El conjunto de espectros de la figura 12b indica que un tiempo de irradiación con ondas de ultrasonido superior a 45 minutos, induce la disminución del máximo de absorción correspondiente a las nanopartículas coloidales de MnO_2 . Esto se debe al proceso de reducción del MnO_2 a Mn^{2+} ocasionado por el exceso de exposición a las ondas de ultrasonido, como ha sido reportado [46]. De esta manera, se estableció que el tiempo de irradiación con ondas de ultrasonido de frecuencia 22kHz y potencia 130W, óptimo para la síntesis de nanopartículas de MnO_2 , es de 45 minutos.

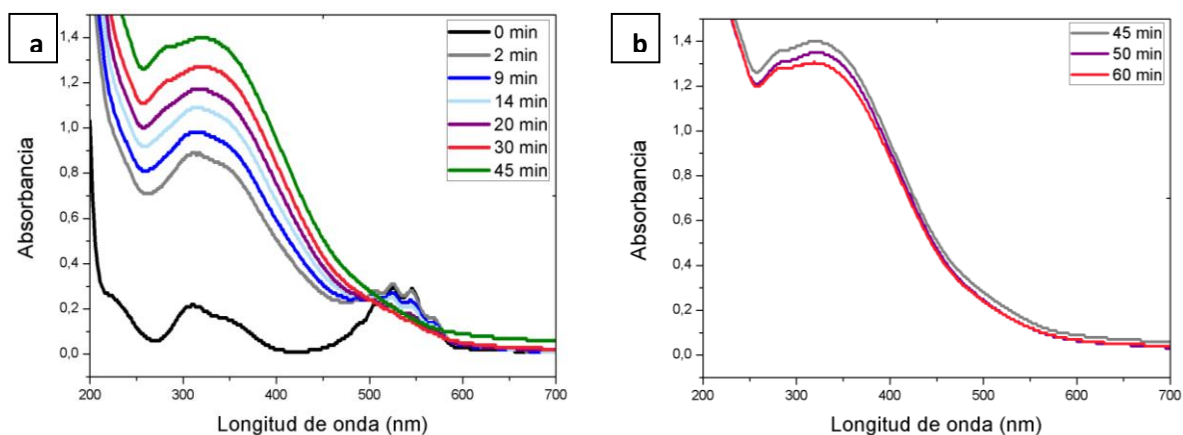


Figura 12. a) Seguimiento UV-Vis de la conversión del ión MnO_4^- a nanopartículas coloidales de MnO_2 ; b) disminución de la concentración de MnO_2 debido al exceso de aplicación de ondas de ultrasonido.

Adicionalmente, se monitoreó el pH de la solución de KMnO_4 irradiada con ondas de ultrasonido. En la figura 13 se observa que hubo basificación de la solución sonificada, lo cual está de acuerdo con la reacción propuesta por Okitsu y colaboradores [46], para la reducción sonoquímica del ión MnO_4^- a MnO_2 .

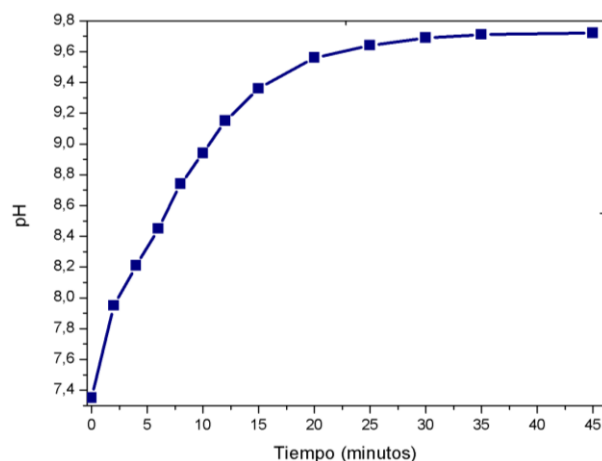
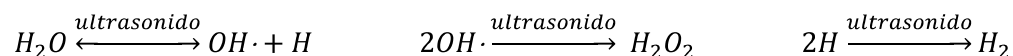
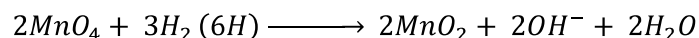


Figura 13. Cambio de pH en el transcurso de la reducción sonocímica del ion MnO_4^- a MnO_2 .

En agua pura, el fenómeno de cavitación acústica origina radicales $\text{OH}\cdot$ y átomos de H, los cuales se combinan para formar H_2O_2 , H_2 y H_2O [48]. Los átomos de H y las moléculas H_2 actúan como agentes reductores de metales de transición.



En el caso de la reducción sonocímica del ión MnO_4^- a MnO_2 , se ha reportado que ocurre la siguiente reacción [46].



De esta manera, la basificación de la solución de KMnO_4 sonificada, confirmó que el proceso de reducción del ión MnO_4^- a MnO_2 (llevado a cabo bajo las condiciones de síntesis empleadas) está de acuerdo con la reacción reportada en la literatura.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS BIONANOCOMPOSITOS SINTETIZADOS

La caracterización de los bionanocompositos sintetizados se realizó con cuatro propósitos principales:

- ✓ Estudiar la identidad del óxido de manganeso depositado en la superficie de las fibras de fique.
- ✓ Estudiar la interacción entre el óxido de manganeso y la superficie de las fibras de fique.
- ✓ Estudiar la morfología superficial de los bionanocompositos de óxidos de manganeso - fibras de fique (tamaño y forma de las nanoestructuras sintetizadas, su dispersión y cantidad depositada en el soporte).
- ✓ Evaluar las propiedades mecánicas de las fibras de fique, después de su modificación con las nanopartículas de óxidos de manganeso.

5.2.1. Identificación del óxido de manganeso depositado en la superficie de las fibras de fique.

5.2.1.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de Rayos X fue la primera herramienta utilizada en el estudio de identidad del material depositado en la superficie de las fibras de fique. En el anexo B se adjuntan los difractogramas correspondientes a cada muestra analizada. En la tabla 2 se resumen las fases encontradas en las muestras analizadas.

El análisis de la muestra proveniente de bionanocompositos de dióxido de manganeso, confirmó la deposición de MnO_2 en la superficie de las fibras de fique. Adicionalmente, se detectaron fases cristalinas que pudieron originarse en el proceso de preparación de la muestra. Entre las sustancias que son propias de la matriz de las fibras de fique, se destacan $CaCO_3$, $NaCO_3$ y SiO_4 [49]. Como se observa, en la tabla 2, se encontró óxido de manganeso calcio y óxido de manganeso sodio, que probablemente se formaron a partir de la reacción del MnO_2 con las sustancias propias de las fibras de fique, durante la calcinación en el proceso de la preparación de la muestra.

Tabla 2. Fases cristalinas encontradas en los bionanocompositos sintetizados, analizados por difracción de rayos X.

Muestra analizada: Bionanocompositos de MnO ₂ (síntesis sonoquímica)		Muestra analizada: Bionanocompositos de Mn ₃ O ₄ (precursor: MnSO ₄)	
Fase cristalina	Nombre	Fase cristalina	Nombre
NaO ₂	Óxido de sodio	Mn ₃ O ₈	Manganóxido
MnO ₂	Óxido de manganeso	Mn ₂ O ₃	Bixbyita
MnO	Óxido de manganeso	(Mg _{0.06} Ca _{0.94})(CO ₃)	Calcita magnesiana
Na ₂ Mn ₃ O ₇	Óxido de manganeso sodio		
CaSiCO ₃	Óxido de silicio calcio		
CaCO ₃	Calcita		
Ca ₃ (Mn ₂ O ₇)	Óxido de manganeso calcio		

El análisis de la muestra proveniente de bionanocompositos de Mn₃O₄, no confirmó la deposición de esta sustancia en la superficie de las fibras de fique. Es importante tener en cuenta que el Mn₃O₄ es un óxido con estructura de espinela, que puede ser considerado como una combinación de los estados de oxidación Mn²⁺ y Mn³⁺ (MnO + Mn₂O₃) [50]. En la tabla 2 se observa que se detectó la fase cristalina Mn₂O₃ y una fase con un grado de oxidación mayor, Mn₃O₈, formada posiblemente en el tratamiento de calcinación de los bionanocompositos.

Los resultados mostrados indican que el proceso de calcinación al que se somete el bionanocomposito, para eliminar la matriz orgánica de celulosa y obtener los óxidos metálicos, induce transformaciones en las especies inorgánicas presentes y no permite derivar resultados concluyentes sobre la composición de los óxidos de manganeso por la técnica de difracción de rayos X. Con esta consideración, se optó por utilizar espectroscopia infrarroja convencional de sólidos para establecer inequívocamente la identidad de los óxidos de manganeso.

5.2.1.2. Espectroscopia Infrarroja

El análisis e identificación de los óxidos de manganeso depositados en la superficie de las fibras de fique, por medio de espectroscopia infrarroja, se realizó con base en dos premisas:

✓ En primer lugar, la superficie de las fibras de fique está formada por canales y poros de dimensión micrométrica (sección 5.2.3.3.), que funcionan como reactores en los procesos de síntesis de nanoestructuras. La celulosa que hace parte de dichos poros y canales, actúa sólo como soporte y no está involucrada ni sufre alteraciones químicas durante las reacciones de síntesis.

✓ En segundo lugar, los procesos de síntesis que ocurren en los poros y canales de las fibras, también se dan en el resto de la solución del recipiente de reacción.

De esta manera, el análisis por espectroscopia infrarroja del sólido recuperado de la solución, después del proceso de síntesis, permitió la identificación de los óxidos de manganeso depositados en la superficie de las fibras de fique. Para dar validez a esta identificación, en primer lugar fue necesario comprobar que la celulosa de las fibras de fique no se altera químicamente durante las reacciones de síntesis. Para este propósito, se realizó análisis infrarrojo de los bionanocompositos y de las fibras de fique, por medio de espectroscopia fotoacústica infrarroja.

5.2.1.2.1. Espectroscopia fotoacústica

Bionanocompositos de MnO₂ (síntesis sonoquímica)

En las figuras 14 y 15 se muestran los espectros infrarrojos de las fibras de fique limpias, las fibras de fique cuyo ambiente electrostático fue modificado (fibras de fique cationizadas) y de los bionanocompositos de MnO₂ sintetizados por el método sonoquímico. La banda localizada en 1430 cm⁻¹ (figura 15a) puede ser asignada a la vibración de flexión del -CH₂- de la celulosa; la banda localizada en 900 cm⁻¹ puede ser asignada al movimiento de estiramiento del grupo C-O-C propio del enlace glicosídico β-(1→4). Estas dos bandas son características de la celulosa cristalina II y la celulosa amorfa [51].

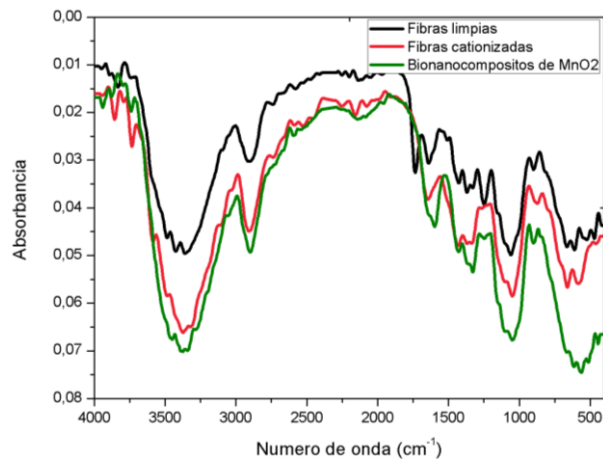


Figura 14. Espectro infrarrojo desde 4000-400 cm^{-1} de fibras de fique limpias, fibras de fique cationizadas y bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido.

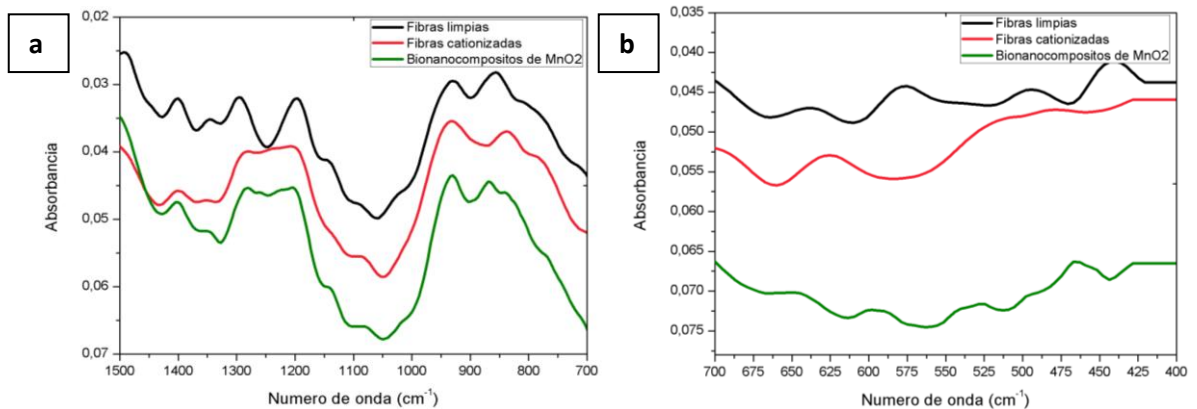


Figura 15. Espectros infrarrojos de fibras de fique limpias, fibras de fique cationizadas y bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido entre a) 1500 – 700 cm^{-1} y b) 700 – 400 cm^{-1} .

La comparación de los espectros infrarrojos de las fibras de fique limpias y los bionanocompositos de MnO_2 , muestra que no hubo cambios en las bandas propias de la celulosa. Esto indica que la síntesis sonoquímica de MnO_2 en la superficie de las fibras de fique, no ocasionó cambios químicos en la celulosa [42]. De esta manera, es posible afirmar que dicho polímero no está involucrado en las reacciones de la síntesis sonoquímica de MnO_2 .

La comparación de la banda localizada en 900 cm^{-1} , entre los espectros de las fibras de fique limpias y las fibras de fique cationizadas, permite apreciar un leve cambio en su apariencia. Este cambio desaparece cuando el MnO_2 nanoestructurado se deposita en las

fibras, debido al posible desplazamiento del ion Na^+ en el ambiente de síntesis. Lo anterior sugiere que el proceso de modificación electrostática sólo facilita la deposición de MnO_2 en la superficie de las fibras de fique, sin influir en la reacción de síntesis.

Adicionalmente, el espectro infrarrojo de los bionanocompositos de MnO_2 sintetizados por el método sonoquímico, presenta la acentuación de una banda en 515 cm^{-1} (figura 15b), que es característica del MnO_2 [52].

Bionanocompositos de MnO_2 (síntesis etanólica)

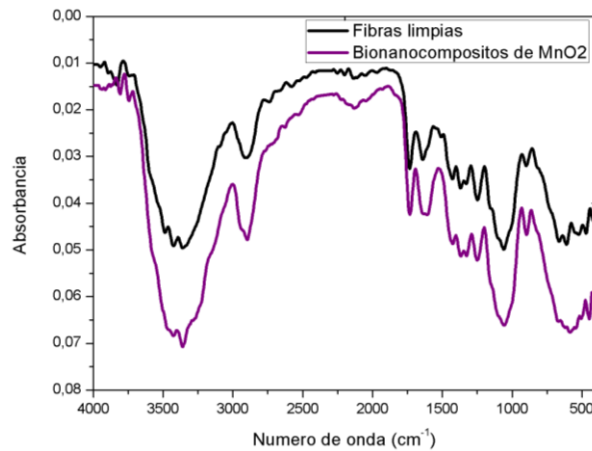


Figura 16. Espectros infrarrojos de fibras de fique limpias y bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con etanol.

El espectro infrarrojo de los bionanocompositos de MnO_2 , sintetizados con etanol, presenta las bandas propias de la celulosa cristalina II y la celulosa amorfa. Esto indica que la síntesis etanólica de MnO_2 nanoestructurado, en la superficie de las fibras de fique, no alteró la estructura química de la celulosa, lo cual confirma que dicho polímero no intervino en las reacciones de síntesis.

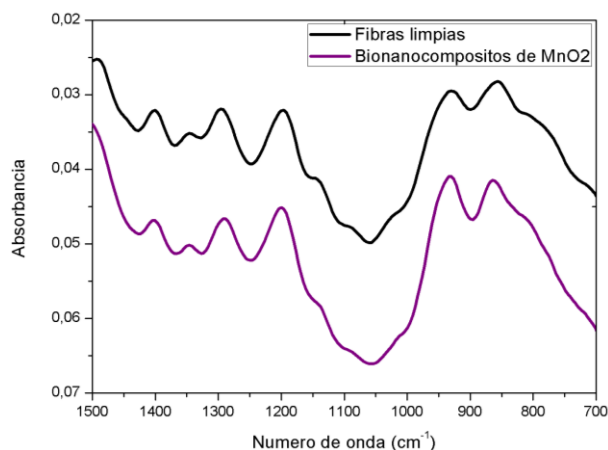


Figura 17. Espectro infrarrojo de fibras de fique limpias y bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con etanol entre $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

Bionanocompositos de Mn_3O_4

Los espectros infrarrojos de los bionanocompositos de Mn_3O_4 (figura 18) presentan las bandas propias de la celulosa cristalina II y la celulosa amorfa. Esto indica que la síntesis de Mn_3O_4 en la superficie de las fibras de fique no alteró la estructura química de la celulosa.

De esta manera, mediante los resultados obtenidos por espectroscopia fotoacústica, fue posible comprobar que la celulosa de las fibras de fique no participó en las reacciones de síntesis de los óxidos de manganeso. Esto permite afirmar que el estudio espectroscópico de los sólidos, recuperados de la solución en donde se llevaron a cabo las síntesis de bionanocompositos, conllevó a la identificación de los óxidos de manganeso depositados en las fibras de fique.

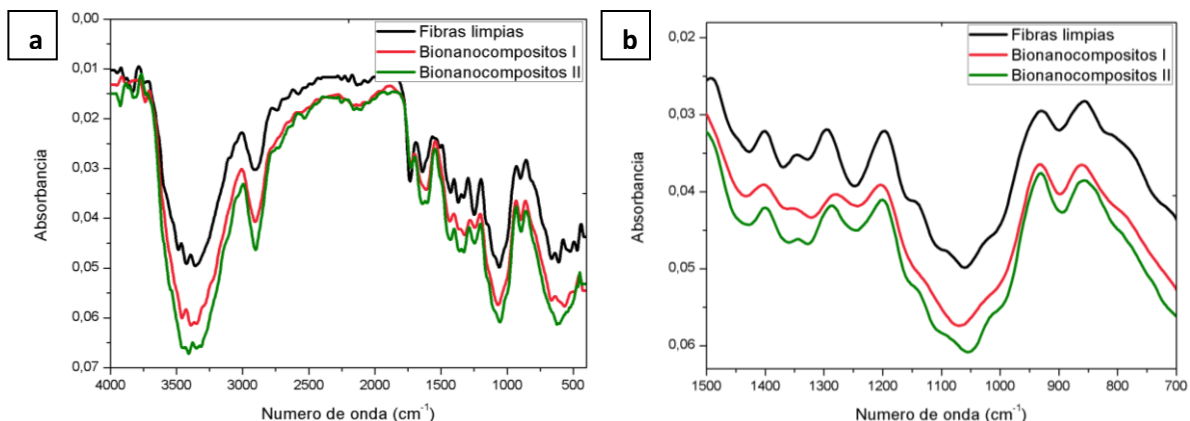


Figura 18. Espectros infrarrojo de fibras de fique limpias y bionanocompositos de Mn_3O_4 , a) entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, b) entre $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Bionanocompositos I (sintetizados con $MnSO_4$); bionanocompositos II (sintetizados con $MnCl_2$).

5.2.1.2.2. Espectroscopia infrarroja de sólidos convencional

Espectro infrarrojo de MnO_2 (síntesis etanólica)

En la figura 19, se presenta el espectro infrarrojo del sólido recuperado de la solución final de reacción en la síntesis etanólica. El espectro infrarrojo obtenido presenta bandas en $520, 474$ y 419 cm^{-1} ; se ha atribuido que estas tres bandas son características del MnO_2 . Las bandas en 1125 y 1084 cm^{-1} , son las señales características de la vibración del enlace $Mn^{3+}-OH$. Esto implica que existe Mn^{3+} ocupando los sitios de Mn^{4+} [53]. En el espectro infrarrojo total, se observa que la cantidad de Mn^{3+} es pequeña en comparación con la cantidad de Mn^{4+} , debido a que la intensidad de estas bandas características es muy baja en comparación con las demás bandas, que son propias del MnO_2 .

El grupo de bandas anchas, ubicado entre 3800 y 2500 cm^{-1} , sugieren la presencia moléculas de agua o grupos hidroxilo entre las partículas del MnO_2 sintetizado [52].

Las bandas del espectro obtenido coinciden con las bandas reportadas en la literatura, por lo cual se concluye que el residuo sólido recuperado del reactor es MnO_2 . Por lo tanto, la sustancia depositada en la superficie de las fibras es MnO_2 .

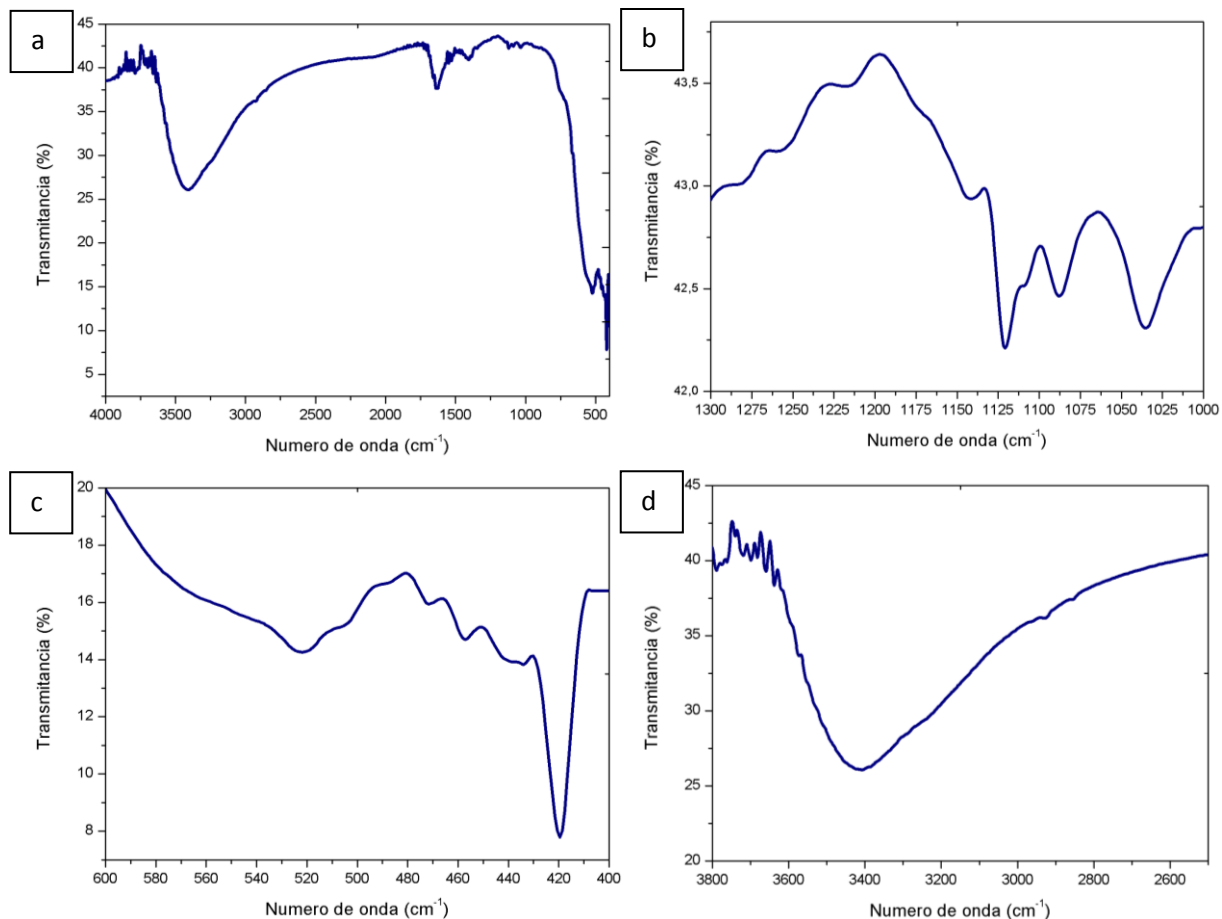


Figura 19. Espectro infrarrojo del MnO_2 sintetizado con etanol: a) espectro infrarrojo total; espectro infrarrojo comprendido entre b) $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, c) $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, d) $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$.

Espectro infrarrojo de MnO_2 (síntesis sonoquímica)

En la figura 20 se presenta el espectro infrarrojo del sólido recuperado de la solución final de reacción en la síntesis sonoquímica. El espectro presenta las bandas en 520 , 474 y 419 cm^{-1} , características del MnO_2 . Adicionalmente, se observan bandas anchas, entre 3800 y 2500 cm^{-1} , que indican la presencia de moléculas de agua o grupos hidroxilo entre las partículas del MnO_2 sintetizado [52].

Las bandas en 1125 y 1050 cm^{-1} , que son características de la vibración $\text{Mn}^{3+}\text{-OH}$, indican la existencia de Mn^{3+} ocupando los sitios de Mn^{4+} [52]. La magnitud de las bandas sugiere que la cantidad de Mn^{3+} es menor que la cantidad de Mn^{4+} . Sin embargo, se aprecia que

hay mayor contenido de Mn^{3+} en el MnO_2 obtenido por síntesis sonoquímica, en comparación con el MnO_2 obtenido por síntesis etanólica.

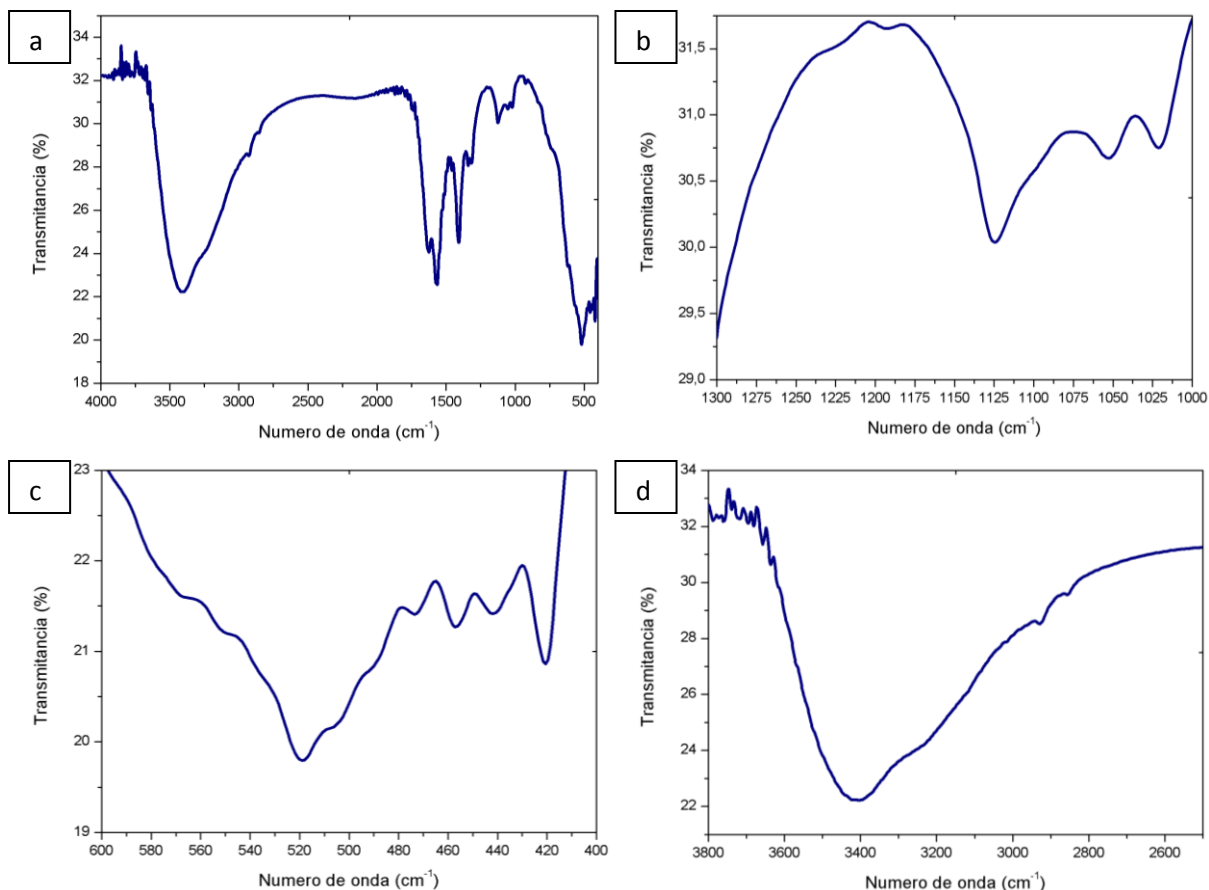


Figura 20. Espectro infrarrojo de MnO_2 sintetizado con ultrasonido: a) espectro infrarrojo total, espectro infrarrojo comprendido entre b) 1300-1000 cm^{-1} , c) 600-400 cm^{-1} , d) 3000-2500 cm^{-1} .

Espectro infrarrojo de Mn_3O_4

En la figura 21, se muestra el espectro del Mn_3O_4 sintetizado usando como precursor $MnSO_4 \cdot H_2O$. En la región de 650 a 500 cm^{-1} se pueden apreciar dos bandas, ubicadas en 515 y 617 cm^{-1} , las cuales están asociadas con los modos vibracionales de tensión del enlace Mn-O, propios de sitios con geometría tetraédrica y octaédrica del Mn_3O_4 . En la región de 500 a 400 cm^{-1} , aparece una banda en 420 cm^{-1} , que es atribuida a los modos de tensión del enlace Mn-O, propios de los sitios con geometría octaédrica del Mn_3O_4 [54]. Lo anterior confirma la presencia de Mn_3O_4 en la superficie de las fibras de fique.

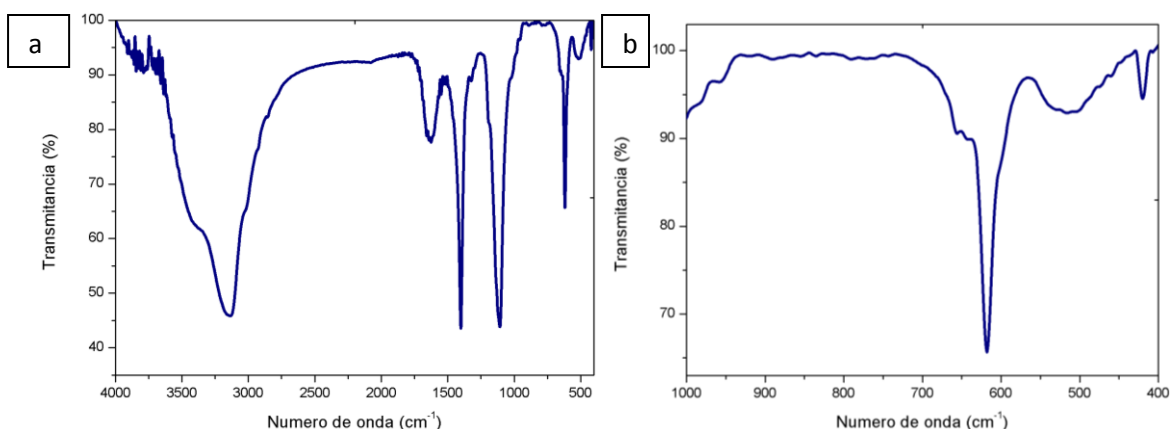


Figura 21. Espectro infrarrojo de Mn_3O_4 sintetizado con $MnSO_4$; a) espectro infrarrojo total, b) espectro infrarrojo comprendido entre $1000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

En el espectro de la figura 21a, las bandas ubicadas entre 1000 y 1700 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces N-H (1625 cm^{-1}) y C-N (1400 y 1103 cm^{-1}), propios de las aminas primarias [55]. Esto indica que durante el proceso de síntesis, las condiciones de reacción provocaron el desprendimiento de azúcares de la superficie de las fibras, que reaccionaron con el amoníaco presente en el medio y formaron aminas primarias.

De esta manera, por medio de espectroscopia infrarroja fue posible confirmar la identidad del óxido de manganeso depositado en la superficie de las fibras de fique.

5.2.2. Estudio de la interacción entre los óxidos de manganeso nanoestructurados y la superficie de las fibras de fique por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Bionanocompositos de MnO_2 (síntesis sonoquímica)

La interacción de los óxidos de manganeso con la superficie de las fibras de fique fue investigada por medio de XPS. El espectro de la figura 22, tomado a bionanocompositos de MnO_2 obtenidos por síntesis sonoquímica, presenta las bandas de los estados $2p_{1/2}$ (659.1 eV) y $2p_{3/2}$ (647.3 eV) del manganeso. La distancia entre estas bandas es 11.8 eV , la cual es característica del Mn(IV) presente en el MnO_2 [56].

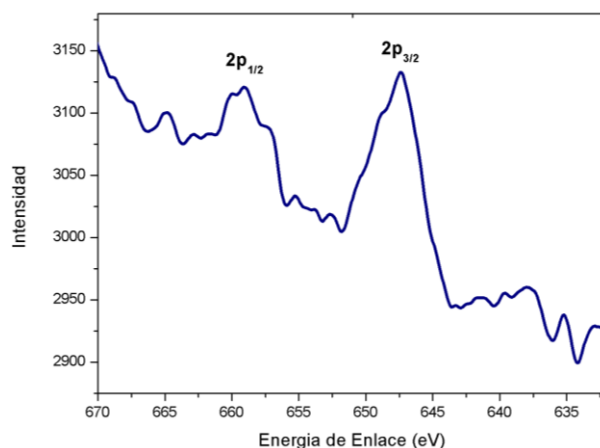


Figura 22. Espectro XPS de bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido.

Según las energías de enlace reportadas en la literatura, las bandas $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ del Mn presentan un corrimiento de 5.3 eV hacia energías de enlace altas. Como regla general, se ha establecido que los corrimientos hacia energías de enlace altas corresponden a un aumento en el estado de oxidación [42].

En el caso de materiales depositados en soportes, un corrimiento hacia energías de enlace altas no implica necesariamente un incremento del estado de oxidación. En este caso, el corrimiento indica que hay átomos de oxígeno que coordinan con el manganeso, y que no están relacionados con el estado de oxidación [57]. Estos átomos de oxígeno coordinantes provienen de la celulosa de la superficie de las fibras de fique.

Ha sido reportado que el corrimiento de la energía de enlace, de nanopartículas depositadas en matrices, hacia energías más altas, es un indicio de una fuerte interacción entre el soporte y las nanopartículas, lo cual resulta en la estabilización de su unión [58]. De esta manera, puede afirmarse que el soporte influencia el corrimiento químico de las bandas del manganeso, como resultado de la estabilización de las nanopartículas [56].

Adicionalmente, corrimientos hacia energías de enlace altas de las bandas del manganeso, pueden originarse por la presencia de iones Mn^{3+} , que aumentan la fortaleza del campo eléctrico [59]. Como se indicó en el estudio por espectroscopia infrarroja, en el MnO_2 sintetizado existe Mn^{3+} , lo cual pudo contribuir en el corrimiento presentado por las bandas.

En la figura 23 se muestra el modelo de estabilización de las nanopartículas de MnO_2 sobre el soporte de celulosa, realizado con base a los modelos de estabilización reportados en soportes que contienen alta densidad de átomos de oxígeno [56].

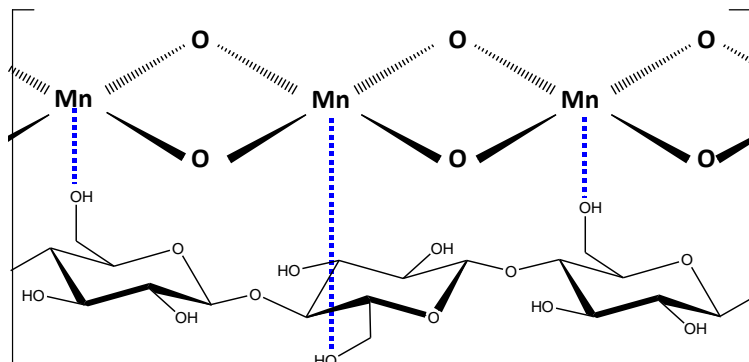


Figura 23. Modelo de estabilización de MnO_2 nanoestructurado sobre el soporte de celulosa.

En la tabla 3, se registran las energías de enlace de la banda $2p_{3/2}$ del MnO_2 inmovilizado en distintos soportes y su corrimiento respecto a la banda $2p_{3/2}$ del MnO_2 particulado libre. Se puede observar que el corrimiento es mínimo (menor de 0.2) para soportes que no tienen átomos de oxígeno o grupos fuertemente electronegativos.

Es importante tener en cuenta, que no sólo los grupos electronegativos presentes en el soporte influyen el corrimiento de las bandas del manganeso, también influye la disposición espacial de dichos grupos. Como ejemplo, han sido reportados corrimientos distintos de energías de enlace, para MnO_2 inmovilizado en rutilo y anatasa [60]. Igualmente, en la tabla 3, se aprecia que el manganeso presentó diferentes corrimientos al ser inmovilizado en un tipo de fibras de celulosa originarias de India y en la celulosa de las fibras de fique.

Tabla 3. Energías de enlace para la banda $2p_{1/2}$ de MnO_2 depositado en diferentes soportes.

Material estudiado	Energía de enlace (eV) Banda $2p_{3/2}$	Corrimiento hacia energías de enlace altas (eV)
MnO_2 particulado [61]	642.0	----
MnO_2 soportado en nanopartículas de oro [62]	642.1	0.1
MnO_2 soportado en nanotubos de carbono [63]	642.2	0.2
MnO_2 soportado en SiO_2 [56]	644.0	2.0
MnO_2 soportado en fibras de celulosa (Lenzis AG, India) [42]	642.7	0.7
MnO_2 soportado en fibras de fique (este trabajo)	647.3	5.3

Bionanocompositos de Mn_3O_4 (precursor $MnSO_4$)

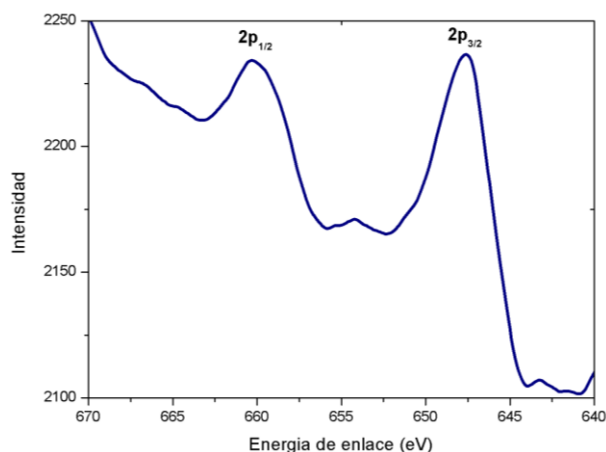


Figura 24. Espectro XPS de bionanocompositos de Mn_3O_4 sintetizados con $MnSO_4$.

El espectro de la figura 24, tomado en una muestra de bionanocompositos de Mn_3O_4 , presenta las dos bandas características de los óxidos de manganeso ($2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$) en 660.3 y 647.8 eV respectivamente, con una separación de 12.5 eV. Según los reportes bibliográficos [58], estas bandas presentan un corrimiento de 6.0 eV, originado posiblemente por dos razones: la estabilización de las nanopartículas por parte de la superficie de las fibras de fique (por medio de un modelo similar al modelo de la figura 23) y un exceso de iones Mn^{3+} que fortalece el campo eléctrico. Se han reportado

corrimientos de las bandas entre 1.0-1.5 eV para nanopartículas de Mn_3O_4 inmovilizadas en la superficie de sílica mesoporosa [58].

5.2.3. Morfología superficial de los bionanocompositos sintetizados.

5.2.3.1. Estudio de la dispersión de los óxidos de manganeso en la superficie de las fibras de fique por medio de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.

Bionanocompositos de MnO_2

En la figura 25, se muestran los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los bionanocompositos de MnO_2 , tomados usando como muestra de referencia $BaSO_4$. Se observa, de manera general, que la reflectancia de los bionanocompositos sintetizados con ultrasonido es menor que la reflectancia de los bionanocompositos sintetizados con etanol. Esto indica que la síntesis sonoquímica permitió mayor deposición de MnO_2 sobre las fibras de fique, en comparación con la síntesis etanólica. Debe tenerse en cuenta que a mayor cantidad de material depositado en la superficie de las fibras de fique, menor es la reflectancia de luz UV-Vis por parte de los bionanocompositos de MnO_2 [64].

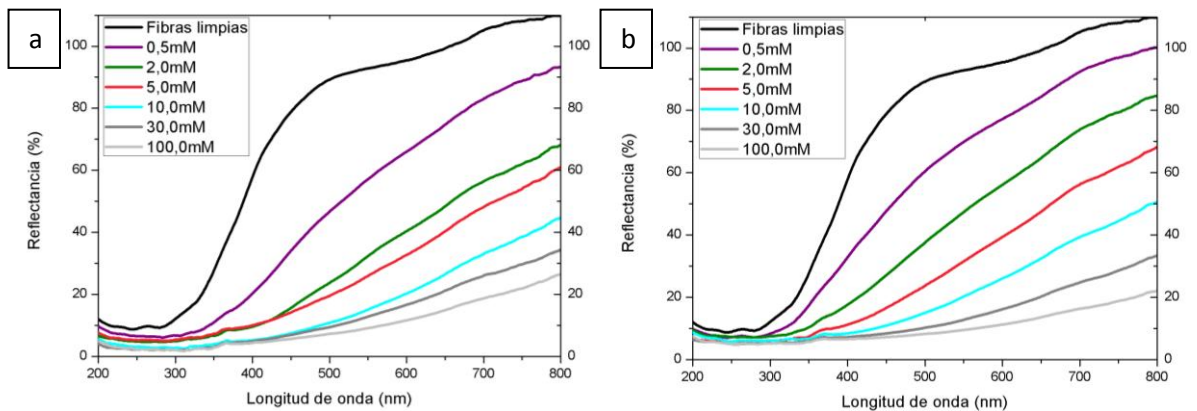


Figura 25. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con a) ultrasonido y b) etanol. La muestra de referencia usada fue $BaSO_4$.

En la figura 26, se presentan los espectros UV-VIS de reflectancia difusa, tomados utilizando como muestra de referencia fibras de fique limpias. Se observa un mínimo de reflectancia, que presenta corrimiento hacia longitudes de onda más largas a medida que se incrementa la concentración del precursor. Esto indica que el incremento de la

concentración de KMnO_4 en la síntesis, conllevó a un aumento en el tamaño de las nanoestructuras sintetizadas [65].

Es importante destacar que la banda presentada en cada uno de los espectros de la figura 26, es muy ancha. Esto indica que la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas es muy amplia, lo cual es debido a que la microestructura de las fibras de fique es altamente heterogénea, como se muestra en la sección 5.2.3.3.

En la tabla 4, puede observarse que los mínimos de reflectancia de los bionanocompositos sintetizados con ultrasonido aparecen a longitudes de onda menores, en comparación con los mínimos respectivos de los bionanocompositos resultantes de la síntesis etanólica. Esto indica que la síntesis sonoquímica permitió la obtención de nanoestructuras con un tamaño promedio inferior, y menos dispersas (en términos de tamaño, no de posición), a las obtenidas con la síntesis etanólica.

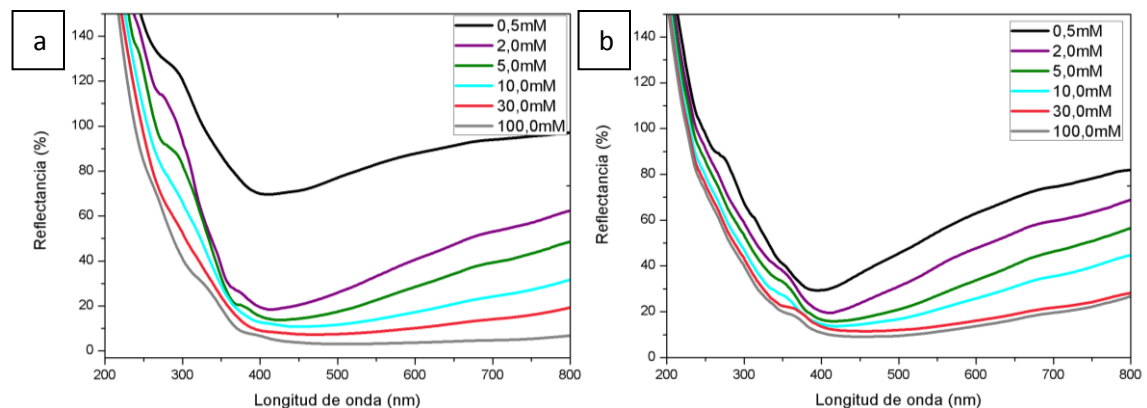


Figura 26. Espectros UV-Vis de reflectancia difusa de bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con a) etanol y b) ultrasonido. Se especifica la concentración del precursor. La muestra de referencia fue fibras de fique limpias.

Es importante destacar que la morfología superficial de las fibras de fique juega un papel importante en el tamaño de las nanoestructuras de MnO_2 resultantes [66]. Sin embargo, se cree que al aumentar progresivamente la concentración del precursor (KMnO_4) en la síntesis, los poros, cavidades y canales de la superficie de las fibras de fique se saturan completamente con MnO_2 . Finalmente, el incremento adicional de la concentración del

precursor, induce el crecimiento de nanopartículas y nanobarras sobre las aglomeraciones de MnO_2 , como ha sido reportado para este óxido en particular [22].

Tabla 4. Longitudes de onda de reflectancia mínima para cada bionanocomposito sintetizado.

Concentración de precursor (mM)	λ mínimo (nm)	
	Bionanocompositos sintetizados con etanol	Bionanocompositos sintetizados con ultrasonido
0.5	400	399
2	408	403
5	418	405
10	440	438
30	460	450
100	490	460

Bionanocompositos de Mn_3O_4

Los análisis de ultravioleta visible de reflectancia difusa demuestran que el aumento de la concentración del precursor disminuye la reflectancia de luz UV-Vis por parte de los bionanocompositos sintetizados (figura 27). Este fenómeno es debido al incremento de la cantidad del material depositado en la superficie de las fibras de fique.

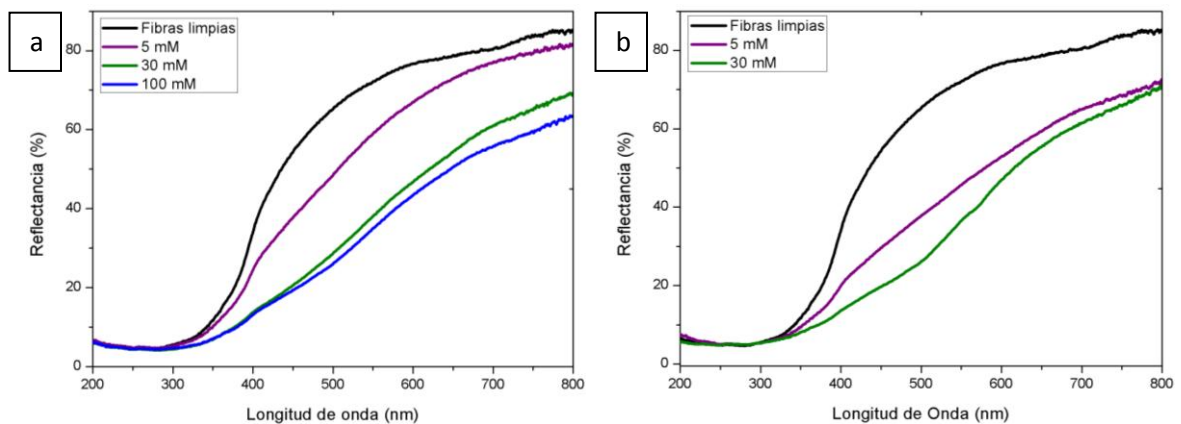


Figura 27. Espectros UV-Vis RD de bionanocompositos a) Mn_3O_4 sintetizado a partir de MnSO_4 ; b) Mn_3O_4 sintetizado a partir de MnCl_2 . Muestra de referencia: BaSO_4 .

En la figura 28 se presentan los espectros tomados, utilizando como muestra de referencia fibras de fique limpias, en los cuales se observa un mínimo de reflectancia, que

no presenta corrimientos de longitud de onda a medida que se incrementa la concentración de la sal precursora (MnCl_2 o MnSO_4). Esto indica que el incremento de la concentración del precursor, no produjo aglomeración de nanopartículas o aumento de su tamaño promedio. Así, en la síntesis de Mn_3O_4 , el aumento de la cantidad de precursor sólo influyó en la cantidad del material depositado.

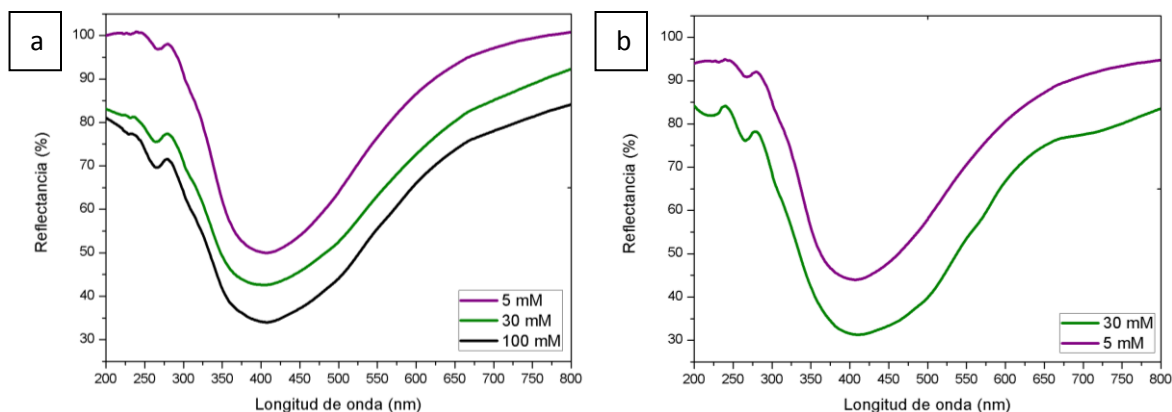


Figura 28. Espectros UV-Vis RD de bionanocompositos a) Mn_3O_4 sintetizado a partir de MnSO_4 ; b) Mn_3O_4 sintetizado a partir de MnCl_2 . Muestra de referencia: fibras de fique limpias.

5.2.3.2. Cuantificación de manganeso depositado en las fibras

En la tabla 5 se indica la cantidad promedio de manganeso depositada en los bionanocompositos de MnO_2 , para cada método de síntesis. Estos resultados confirman los análisis por espectroscopia UV-Vis RD. Se observa que la síntesis sonoquímica permitió mayor deposición de manganeso en la superficie de las fibras, en comparación con la síntesis etanólica. De esta manera, se concluye que el proceso de cationización de las fibras de fique facilitó la deposición de MnO_2 en la superficie de las fibras de fique, por medio de interacciones electrostáticas.

Adicionalmente, los resultados de cuantificación demuestran que la síntesis de Mn_3O_4 a partir de MnCl_2 , permitió mayor deposición de manganeso en la superficie de las fibras de fique, en comparación con la síntesis a partir de MnSO_4 .

Tabla 5. Cantidad de manganeso depositado en bionanocompositos de MnO₂.

Concentración de Precursor (mM)	Cantidad de manganeso depositado en las fibras (%)	
	Síntesis etanólica	Síntesis sonoquímica
0.5	0.12	0.25
2	0.45	0.50
5	0.76	1.24
10	2.70	4.80
30	3.64	7.68
100	15.10	35.52

Tabla 6. Cantidad de manganeso depositado en bionanocompositos de Mn₃O₄.

Concentración de Precursor (mM)	Cantidad de manganeso depositado en las fibras (%)	
	Síntesis con MnSO ₄	Síntesis con MnCl ₂
0.5	0.22	0.23
5	0.30	0.44
30	0.50	1.00
100	1.55	1.84

5.2.3.3. Caracterización microscópica: microscopía de barrido de electrones

Análisis microscópico de las fibras de fique

El análisis microscópico de las fibras de fique revela que su morfología superficial es altamente heterogénea. Las fibras están compuestas por microfibras helicoidales, canales de diámetros microscópicos (4-7µm), microporos y cavidades (figura 29) que proveen los sitios en donde ocurren las reacciones de síntesis de las nanoestructuras de MnO₂ y Mn₃O₄.

Imágenes de microscopías de bionanocompositos constituidos por fibras de fique y MnO₂ demuestran que sí es posible la síntesis de nanoestructuras de óxidos de manganeso en la superficie de dichas fibras. Las imágenes FESEM revelan que fue posible la obtención de nanopartículas discretas de forma esférica (Figura 30a) de diámetros entre 115-235 nm, lo cual se dio cuando se utilizó una concentración de precursor baja (5 mM) en la síntesis. En la figura 30b, se observa que el uso de una concentración alta de KMnO₄

(50mM) ocasionó la agregación de nanoestructuras, sobre las cuales crecieron nanopartículas y nanobarras, con diámetros entre 55-320 nm.

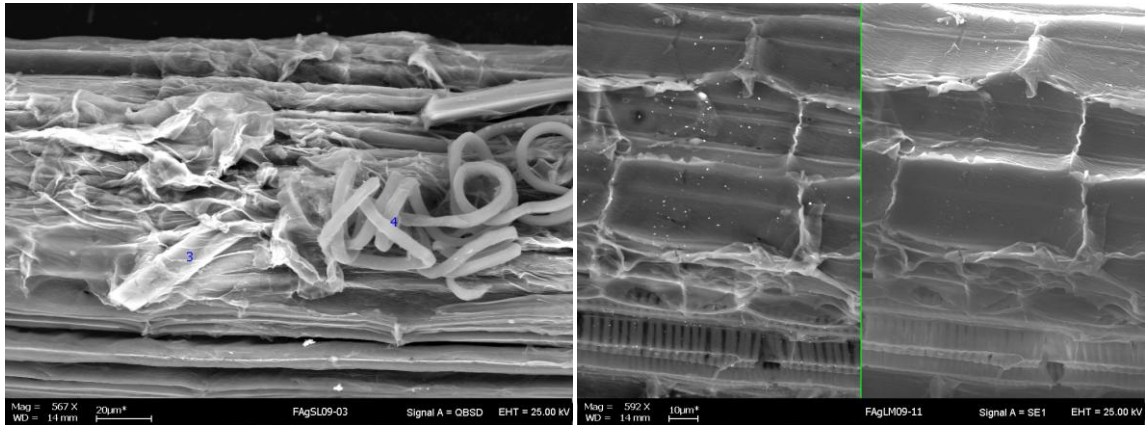


Figura 29. Imágenes FESEM de las fibras de fique

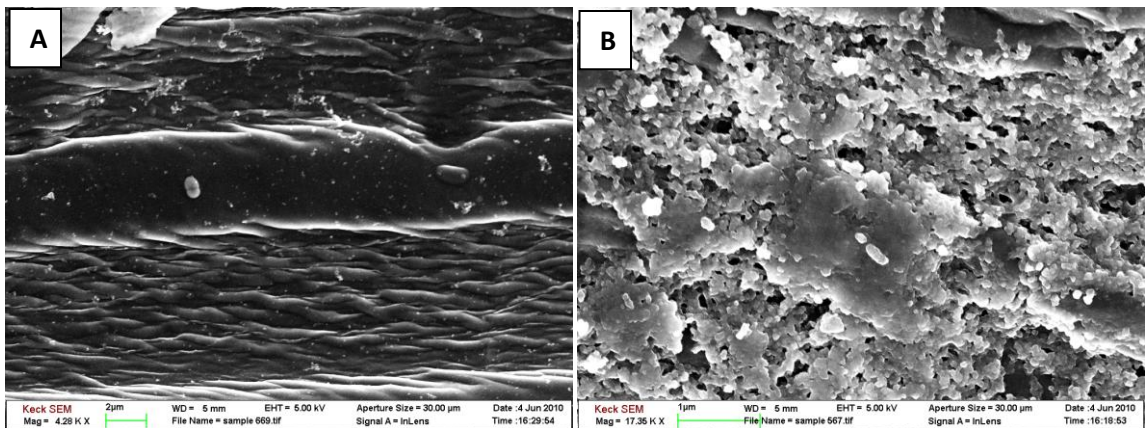


Figura 30. a) Imagen FESEM de bionanocompositos de óxidos de manganeso (concentración del precursor 5 mM); b) imagen SEM de bionanocompositos de óxidos de manganeso (concentración del precursor 50 mM).

En la figura 31 B, se muestra la imagen FESEM de las nanopartículas obtenidas por síntesis sonoquímica (concentración de precursor 2 mM); el tamaño de las nanopartículas sintetizadas, en la superficie de las aglomeraciones de MnO_2 , varía entre 20-30 nm. En la figura 31 D, se presentan imágenes FESEM de bionanocompositos de MnO_2 obtenidos por síntesis etanólica (concentración de precursor 2 mM); el tamaño de las nanopartículas sintetizadas varía entre 40-80 nm. Es posible apreciar que la distribución de tamaños y el tamaño promedio del material obtenido por síntesis sonoquímica es menor que los

obtenidos por síntesis etanólica. De esta manera, los bionanocompositos sintetizados con ultrasonido exhiben mayor área superficial.

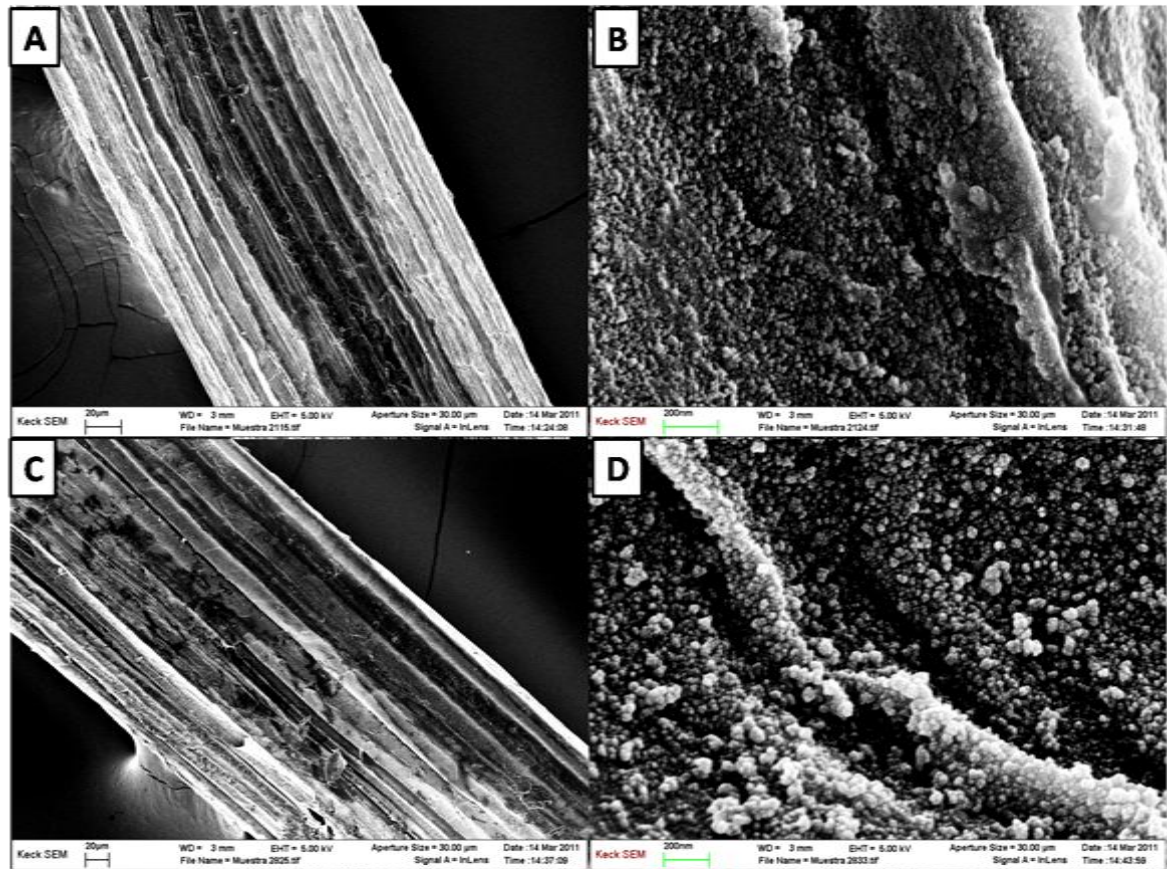


Figura 31. Imágenes FESEM de: A. fibra de fique modificada con MnO_2 sintetizado con ultrasonido; B. Ampliación de la imagen A; C. fibra de fique modificada con MnO_2 sintetizado con etanol; D. Ampliación de la imagen C.

En la figura 32 se muestran imágenes FESEM de bionanocompositos de MnO_2 , en las cuales es posible apreciar la presencia de nanoestructuras de MnO_2 entre los canales y microfibras, propios de las fibras de fique. Es importante tener en cuenta que la deposición de nanopartículas de MnO_2 , en determinados lugares de las fibras de fique, induce una mejora en las propiedades mecánicas (ver sección 5.2.4).

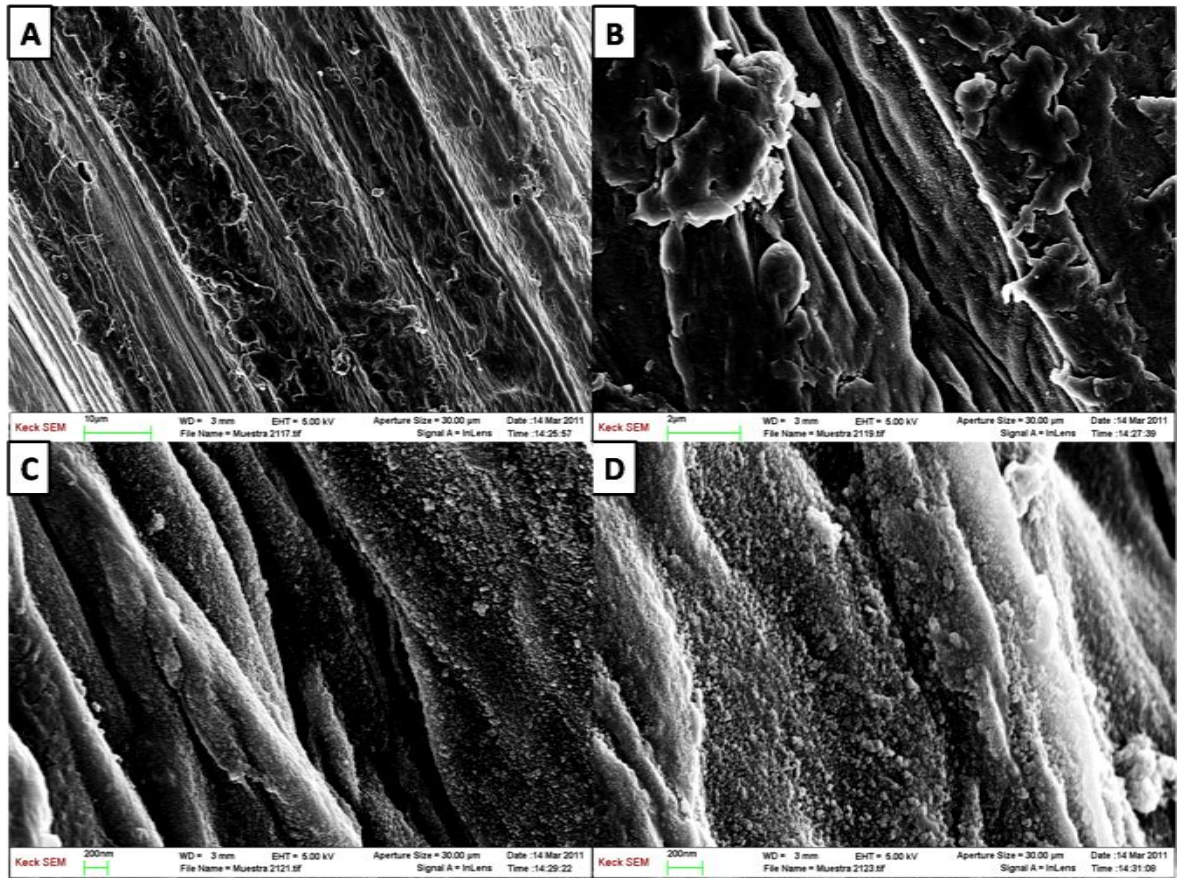


Figura 32. Imágenes FESEM de bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido. A, B, C y D corresponden a ampliaciones de la misma sección de la fibra de fique.

En la figura 33, se muestran imágenes de FESEM de bionanocompositos de Mn_3O_4 , sintetizados a partir de $MnSO_4$. Se puede observar que una concentración baja de precursor (5 mM), permite la obtención de nanopartículas discretas con un tamaño promedio de 100 nm. Por otro lado, una concentración alta de precursor (100 mM), permite la obtención de aglomeraciones del material, sobre las cuales crecen nanopartículas de tamaños variados entre 25-50 nm.

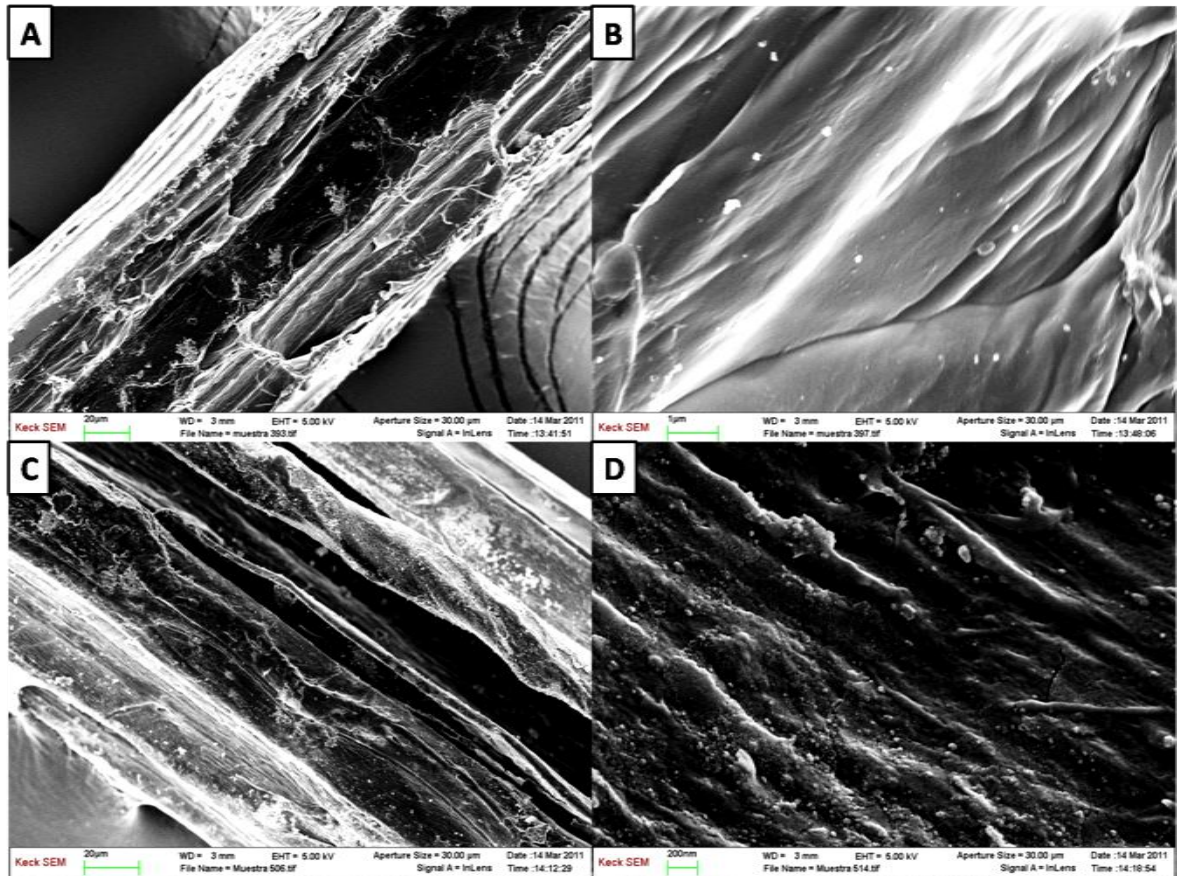


Figura 33. Imágenes FESEM de bionanocompositos de Mn_3O_4 sintetizados a partir de $MnSO_4$. A y B, concentración de precursor 5 mM; C y D, concentración de precursor 100 mM. Se muestra la imagen de la fibra y la respectiva ampliación.

5.2.4. Evaluación de la resistencia mecánica de los bionanocompositos [67]

En la figura 34 se muestra el comportamiento de la resistencia a la tensión de los bionanocompositos de MnO_2 , en función de la concentración del precursor empleada en el proceso de síntesis.

Se observa que para una concentración de 2 mM de $KMnO_4$, la resistencia a la tensión de los bionanocompositos sintetizados por medio de ambos métodos de síntesis, es mayor que la resistencia de las fibras de fique limpias. Adicionalmente, se observa que para esta concentración de precursor, los bionanocompositos obtenidos por síntesis sonoquímica

presentan la mayor resistencia a la tensión. Existen dos razones que explican la elevada resistencia a la tensión de los bionanocompositos sintetizados sonoquímicamente con una concentración 2 mM de precursor:

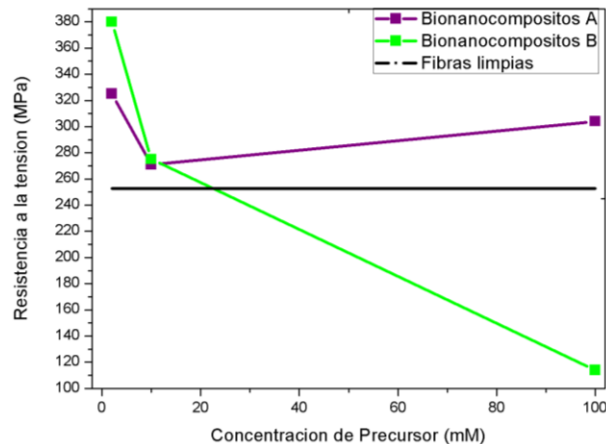


Figura 34. Comportamiento de la resistencia a la tensión de los bionanocompositos de MnO_2 en función de la concentración del precursor; Bionanocompositos A (síntesis etanólica); Bionanocompositos B (síntesis sonoquímica).

1. En primer lugar, es necesario tener en cuenta que la síntesis sonoquímica requiere del tratamiento previo de las fibras de fique con NaOH. El tratamiento alcalino de fibras naturales de celulosa produce un fenómeno conocido como fibrilación, en el cual las fibras de gran tamaño se dividen en microfibras. Esto produce un aumento del área superficial efectiva de las fibras de celulosa, lo cual induce un incremento de la resistencia a la tensión [68].

2. En segundo lugar, la síntesis de nanoestructuras, de forma y tamaño adecuado, sobre la superficie expuesta por las microfibras, permite la interconexión de las mismas, dando como resultado un aumento de la resistencia a la tensión [66]. Se cree que este proceso de interconexión, se da por medio de la coordinación de los átomos de oxígeno de la celulosa de las fibras de fique, con los átomos de manganeso. Cabe resaltar, que en las imágenes FESEM es posible apreciar la síntesis de óxidos de manganeso entre microfibras individuales (figura 32).

Por otra parte, como se vio en la sección 5.2.3.3, la superficie de las fibras de fique está compuesta por microfibras helicoidales. La deposición de nanoestructuras en la superficie de las fibras, produce un incremento del área de contacto de las microfibras, lo cual puede concluir en el aumento de la resistencia a la tensión [69].

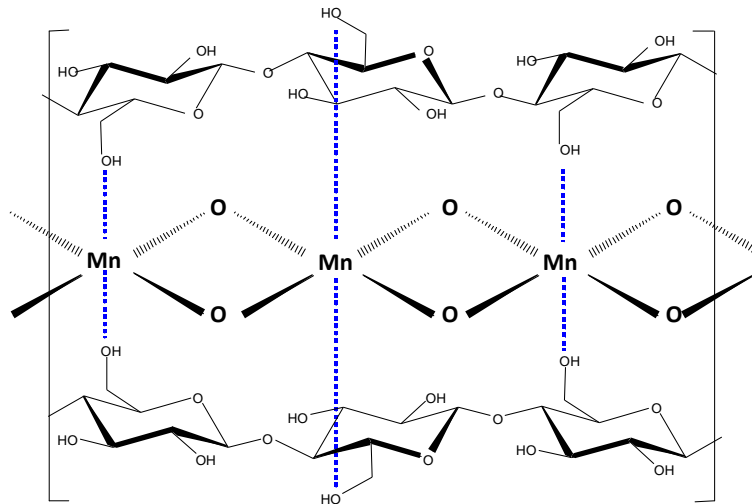


Figura 35. Interconexión de microfibras por medio de coordinación de átomos de oxígeno de la celulosa con manganeso.

La tendencia de la resistencia a la tensión respecto al incremento de la concentración de precursor, de fibras modificadas con material nanoparticulado, depende de la naturaleza, forma y tamaño de las nanoestructuras [70]. En esta investigación se observó, para la mayor concentración de precursor utilizada, que el comportamiento tensil de los bionanocompositos de MnO_2 , obtenidos por síntesis sonoquímica y síntesis etanólica, es opuesto. Esto confirma que las nanoestructuras sintetizadas con ultrasonido, son diferentes a las sintetizadas con etanol.

Por otro lado, los bionanocompositos de Mn_3O_4 sintetizados con $MnSO_4$ presentan menor resistencia a la tensión en comparación con las fibras de fique. Contrariamente, los bionanocompositos de Mn_3O_4 sintetizados con $MnCl_2$ presentan mayor resistencia a la tensión en comparación con las fibras de fique. Se observó, para ambos casos, un incremento de la resistencia a la tensión con el aumento de la cantidad de material depositado en las fibras (anexo C). Esto indica que la cantidad de material depositado,

influye en la resistencia tensil de los bionanocompositos, ya que el MnCl_2 , permite mayor deposición de Mn_3O_4 en la superficie de las fibras de fique. Para este tipo de bionanocompositos, probablemente, el aumento de la cantidad de material depositado mejora la interacción entre las microfibras, induciendo un aumento de la resistencia a la tensión.

5.3 APLICACIONES

5.3.1. Uso de los bionanocompositos sintetizados en ensayos de decoloración de soluciones modelo contaminadas con colorantes.

5.3.1.1. Decoloración de soluciones acuosas de azul de metileno con bionanocompositos de MnO_2 .

La capacidad oxidativa de los bionanocompositos de MnO_2 se evidenció en los ensayos de decoloración de soluciones de azul de metileno (20 ppm). El progreso de la reacción de degradación oxidativa del colorante fue seguido mediante espectroscopia UV-Vis (figura 36). El monitoreo de la absorbancia en 665 nm, característica del azul de metileno, permitió calcular el porcentaje de decoloración de las soluciones ensayadas. En la tabla 7 se ha registrado el porcentaje de remoción del color durante el transcurso de la reacción. Se aprecia que en 5 minutos, más del 95% del color fue removido.

Cabe resaltar que en los ensayos de decoloración reportados, con nanobarras de MnO_2 en suspensión, se utilizaron 15 mL de H_2O_2 (30%) para conseguir el 95% de la decoloración en 90 minutos [20]. Esta alta cantidad de H_2O_2 impide la reutilización del catalizador, debido a que el H_2O_2 en exceso reacciona con el MnO_2 nanoestructurado, modificando el estado de oxidación del manganeso [71]. En esta investigación, fue necesario el uso de sólo 0.5mL de H_2O_2 para alcanzar un porcentaje de remoción superior al 95%, empleando un 6% del tiempo reportado en los experimentos con las nanopartículas en solución. La mínima cantidad de H_2O_2 utilizada en los ensayos conllevó a la obtención de productos reportados para procesos de oxidación fotocatalítica

de azul de metileno [72] y permitió la reutilización de los bionanocompositos en ocho ensayos consecutivos, sin la pérdida significativa de actividad.

La determinación de la cantidad óptima de H_2O_2 a utilizar se estableció por medio de ensayos consecutivos de decoloración con diferentes cantidades de H_2O_2 . Se observó que altas cantidades de H_2O_2 (superior a 8mL) producían cambios irreversibles en los bionanocompositos, disminuyendo su capacidad oxidativa en ensayos de reutilización posteriores. El H_2O_2 destruye los bionanocompositos debido que éste reacciona con el MnO_2 para formar H_2O , O_2 y Mn^{2+} , como ha sido reportado [71].

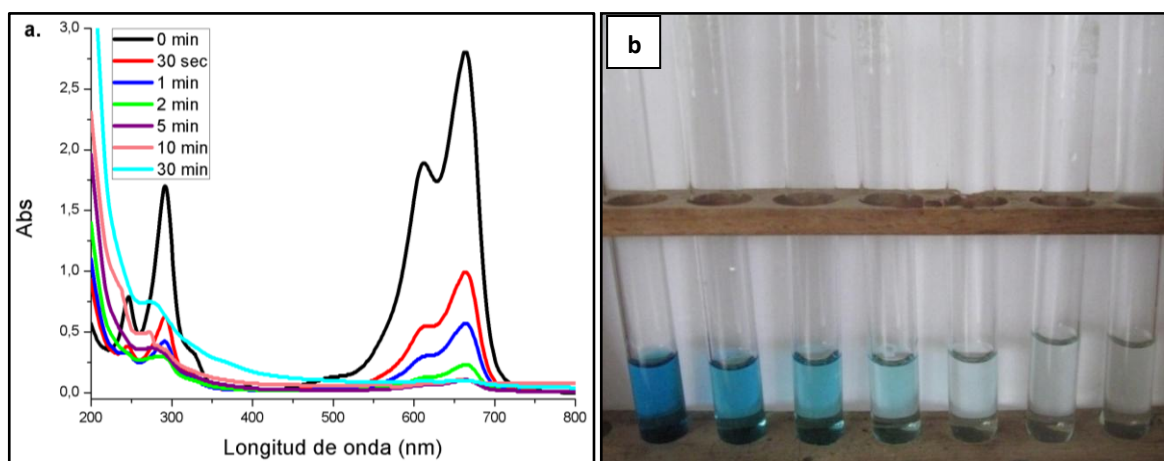


Figura 36. a) Seguimiento espectroscópico del transcurso de la reacción de decoloración de 50 mL de una solución de azul de metileno 20 ppm, con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con etanol; b) progreso visual del ensayo de decoloración.

Tabla 7. Porcentaje de remoción del colorante en el transcurso de la reacción. Bionanocompositos de MnO_2 (Síntesis etanólica, $[KMnO_4]=10$ mM).

Tiempo	Porcentaje de Remoción (%)
30 segundos	64.64
1 min	79.64
2 min	91.79
5 min	95.71
10 min	96.07
30 min	96.43

Es importante tener en cuenta que el azul de metileno es un colorante catiónico, que experimenta atracción electrostática con algunos de los poros de las fibras de fique que probablemente no se encuentran ocupados por óxidos de manganeso nanoestructurados. Esto facilita el contacto del colorante con el MnO_2 , bajo las condiciones de reacción (pH 6.8, temperatura 25°C), propiciado de esta manera, la reacción de degradación.

Efecto de las condiciones de síntesis de los bionanocompositos de MnO_2 en la degradación de azul de metileno.

Los ensayos de decoloración de soluciones modelo de azul de metileno, realizados con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados a partir de diferentes concentraciones de precursor, indican que el incremento de la concentración del precursor, induce la disminución del porcentaje de decoloración. Esto se debe a que el incremento en la concentración del precursor causa aumento en el tamaño de las partículas sintetizadas, y disminución de la eficiencia del óxido [73].

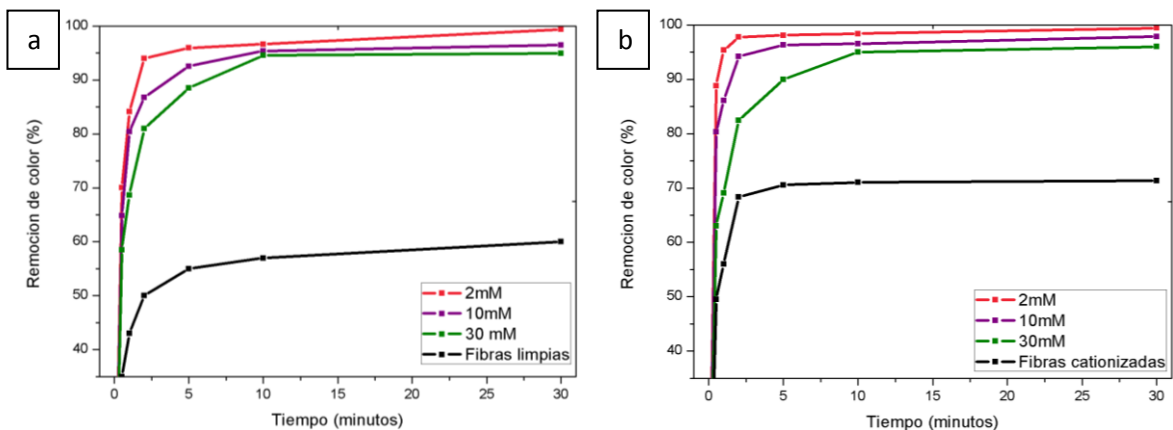


Figura 37. Porcentaje de remoción de color en soluciones de azul de metileno en función de la cantidad y el tamaño de las nanopartículas de los bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con a) etanol, b) ultrasonido.

Tabla 8. Efecto de las condiciones de síntesis de los bionanocompositos de MnO_2 en el porcentaje de remoción de color de soluciones de azul de metileno.

Bionanocompositos sintetizados con ultrasonido		Bionanocompositos sintetizados con etanol	
Concentración de Precursor (mM)	Remoción de colorante (%)	Concentración de Precursor (mM)	Remoción de colorante (%)
0*	71.35	0**	59.00
2	99.45	2	99.40
5	99.00	5	96.80
10	97.85	10	96.50
30	97.25	30	94.90

*Las fibras utilizadas en este caso fueron fibras de fique cationizadas (tratadas con NaOH).

** Las fibras utilizadas en este caso fueron fibras de fique limpias.

Adicionalmente, se observa que los bionanocompositos obtenidos por síntesis sonoquímica, presentaron mayor eficiencia en la remoción de color, en comparación con los bionanocompositos obtenidos por síntesis etanólica. Esto sugiere que los bionanocompositos sintetizados sonoquímicamente poseen mayor número de sitios catalíticos expuestos [31].

Es importante tener en cuenta que las fibras de fique, sin modificación superficial con nanoestructuras de MnO_2 , produjeron decoloración de las soluciones de azul de metileno. En este caso, el colorante fue adsorbido por las fibras, sin ser degradado. La reutilización de dichas fibras en ensayos posteriores, produjo niveles de decoloración inferiores (25-10%), lo cual es debido a la saturación de las fibras con el colorante.

Identificación de productos de reacción por ESI-MS

La espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI-MS) constituye una técnica muy utilizada en el monitoreo directo de reacciones en solución acuosa [74]. Los productos presentes en las soluciones de degradación de azul de metileno, fueron investigados por medio de ESI-MS. En la figura 38 se muestra el espectro inicial de la solución acuosa de azul de metileno y el espectro de la solución de degradación obtenido después de 5 minutos de reacción. El catión molecular del azul de metileno (m/z 284) presente en el espectro de partida, también fue detectado en la solución de degradación, con cationes adicionales.

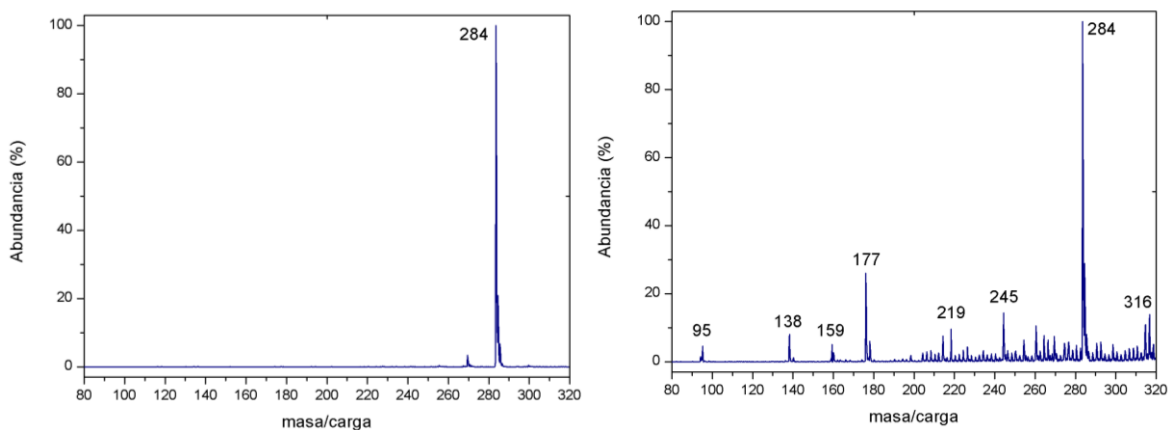


Figura 38. a) espectro ESI-MS de la solución inicial de azul de metileno; b) espectro ESI-MS de la solución de degradación con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido (tiempo de reacción: 5 minutos).

Con base en los reportes bibliográficos sobre productos de degradación del azul de metileno [72], y en el análisis de la relación masa/carga de los productos de degradación y su patrón de fragmentación, se estableció la posible estructura molecular de los productos y la ruta probable de degradación de este colorante (tabla 9, figura 39).

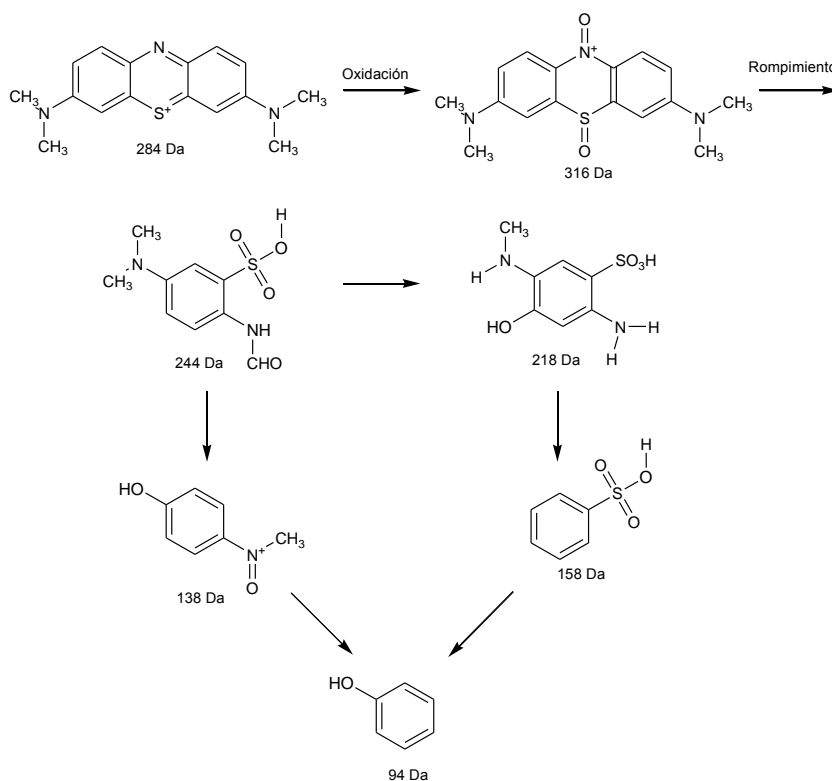
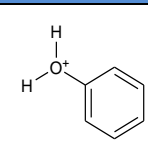
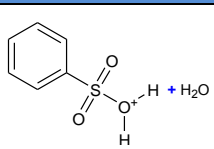
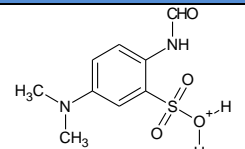
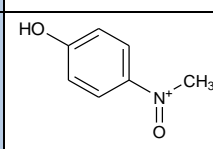
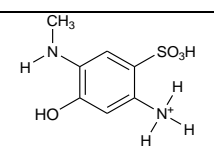
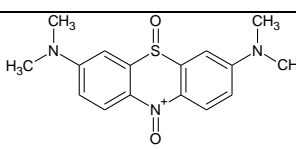
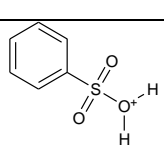


Figura 39. Ruta probable de degradación del azul de metileno con bionanocompositos de MnO_2 .

Tabla 9. Productos de degradación del azul de metileno con bionanocompositos de MnO₂.

m/z	Estructura	m/z	Estructura	m/z	Estructura
95		177		245	
138		219		136	
159					

Por ejemplo, la fragmentación del ion de m/z 138, produjo un fragmento de m/z 94, resultado de la pérdida de 44 unidades de masa. Según la literatura, compuestos que poseen C, H, N y O, pueden perder 44 unidades por la salida de CH₂NO [55]. De esta manera, el catión de m/z 138 puede tener la estructura mostrada en la figura 40.

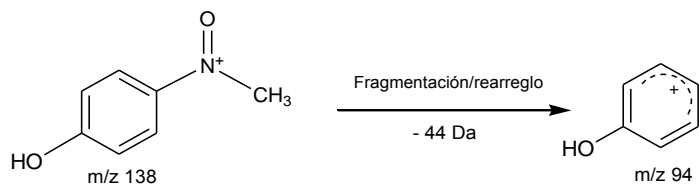


Figura 40. Fragmentación del ion de m/z 138 (producto de degradación de MB con MnO₂).

La fragmentación del ion de m/z 316, produjo iones fragmento de relación masa/carga 177 y 94, que fueron detectados también como productos de degradación. Según los reportes bibliográficos [75], la estructura del ion de m/z 316 puede ser la presentada en la figura 41.

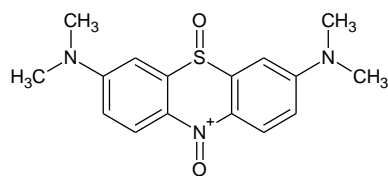


Figura 41. Estructura del ion de m/z 316, producto de la oxidación del azul de metileno.

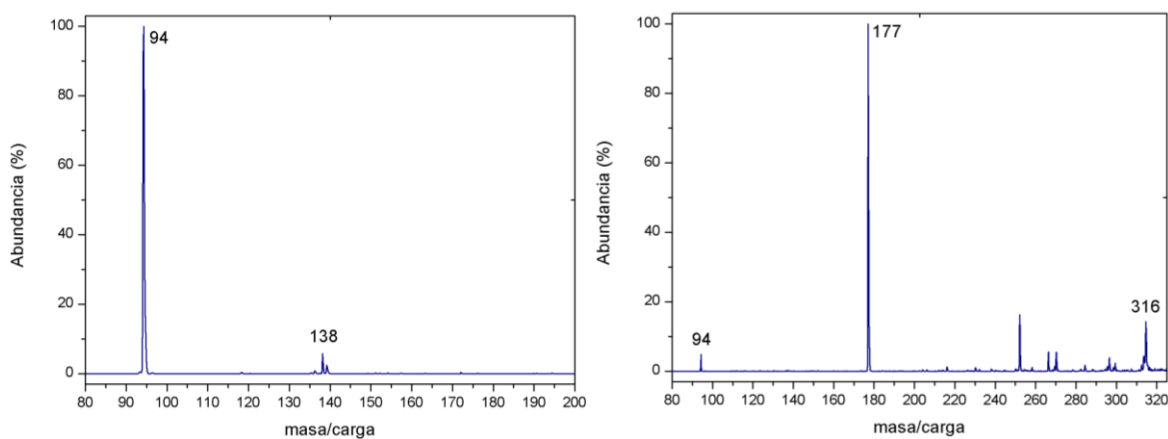


Figura 42. a) Fragmentación del ion de m/z 138; b) fragmentación del ion de m/z 316.

De igual manera, los ensayos de degradación de azul de metileno, realizados con bionanocompositos de Mn_3O_4 , produjeron soluciones decoloradas cuyo espectro de masas se presenta en la figura 43a.

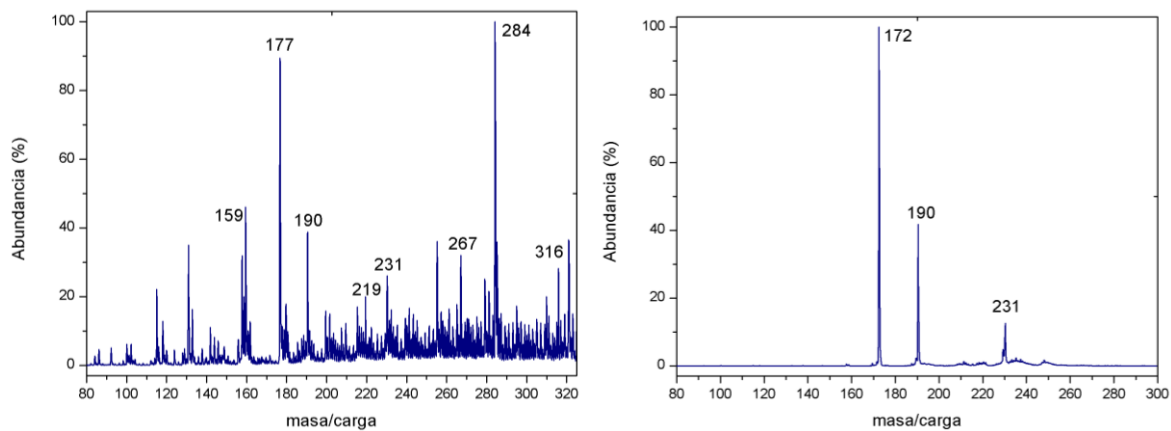


Figura 43. a) Espectro de masas de una solución de degradación de azul de metileno con bionanocompositos de Mn_3O_4 ; b) espectro de fragmentación del ion de m/z 231.

El ion de m/z 231, de acuerdo a su espectro de fragmentación (figura 43b) y los reportes bibliográficos [72], puede tener la estructura mostrada en la figura 44.

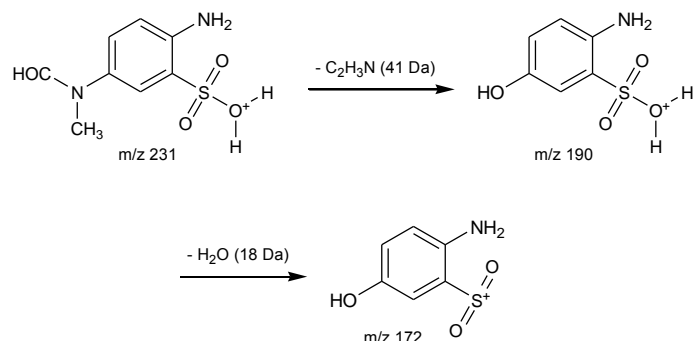


Figura 44. Fragmentación del ion de m/z 231.

En el anexo E se presentan los resultados de espectrometría de masas para productos de degradación obtenidos con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con etanol. Adicionalmente, se adjuntan espectros de fragmentación que sustentan la identidad de algunos de los productos de degradación oxidativa.

5.3.1.2. Decoloración de soluciones modelo de índigo carmín (colorante usado en procesos de tinción de textiles) con bionanocompositos de MnO_2 .

Los bionanocompositos de MnO_2 , obtenidos por síntesis sonoquímica y síntesis etanólica, presentaron capacidad oxidativa en la decoloración de soluciones modelo de índigo carmín. Para este colorante, el pH de la solución fue determinante en el porcentaje de decoloración alcanzado en los ensayos. El pH de la solución acuosa de índigo carmín 20 ppm es 7.2; en esta condición, la decoloración de la muestra, bajo calentamiento y agitación constante durante 30 minutos, fue inferior a 1%. La acidificación de la solución, a un pH de 2.5, permitió la degradación de más del 98% del colorante en 5 minutos.

Es importante tener en cuenta que el MnO_2 posee una superficie con carga negativa a valores altos de pH [76]. La acidificación de la solución de índigo carmín ocasiona el cambio de polaridad de la superficie de los bionanocompositos, cuando éstos son

sumergidos en la solución. La polaridad positiva del MnO_2 en los experimentos de decoloración posibilita la interacción entre el índigo carmín (molécula con carga neta negativa) y el MnO_2 , lo cual hace posible la reacción de degradación. Es importante tener en cuenta que el proceso catalítico ocurre por medio de un mecanismo de superficie, que sólo es posible si la molécula a degradar, entra en contacto con las partículas del catalizador [1].

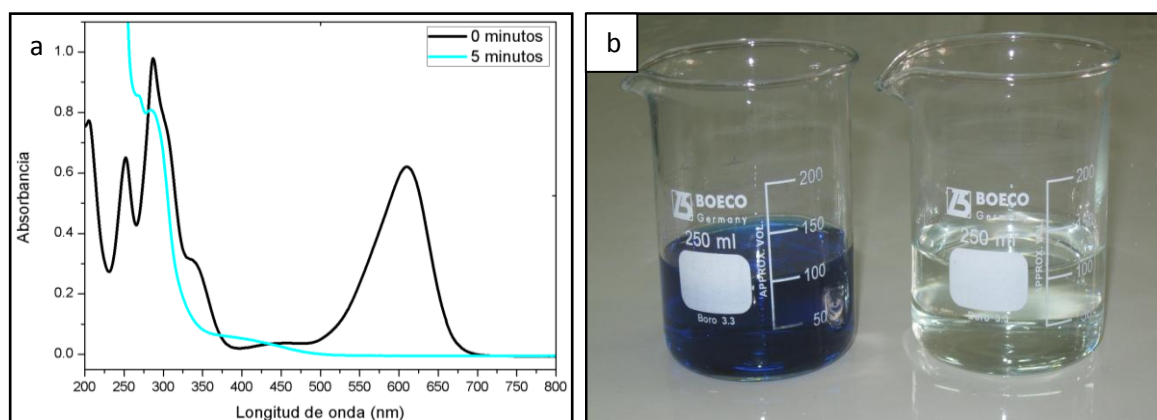


Figura 45. a) Seguimiento espectroscópico de la reacción de degradación de índigo carmín (pH 2.5) con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido; b) progreso visual del ensayo de decoloración.

Cabe resaltar que la reacción de degradación se llevó a cabo sin el uso de H_2O_2 . En este caso, el agente oxidante fue el O_2 proveniente del aire, por lo cual, la agitación fue un parámetro muy importante en los ensayos realizados.

Efecto de las condiciones de síntesis de los bionanocompositos de MnO_2 en la degradación de índigo carmín.

En la tabla 10, se observa que el incremento de la concentración del precursor ocasionó disminución del porcentaje de color removido. Esto se debe que el incremento del tamaño de las partículas del catalizador, disminuye su actividad en las reacciones de degradación de colorantes [73]. Adicionalmente, se observa que los bionanocompositos obtenidos sonoquímicamente presentaron mayor eficiencia en comparación de los bionanocompositos sintetizados con etanol.

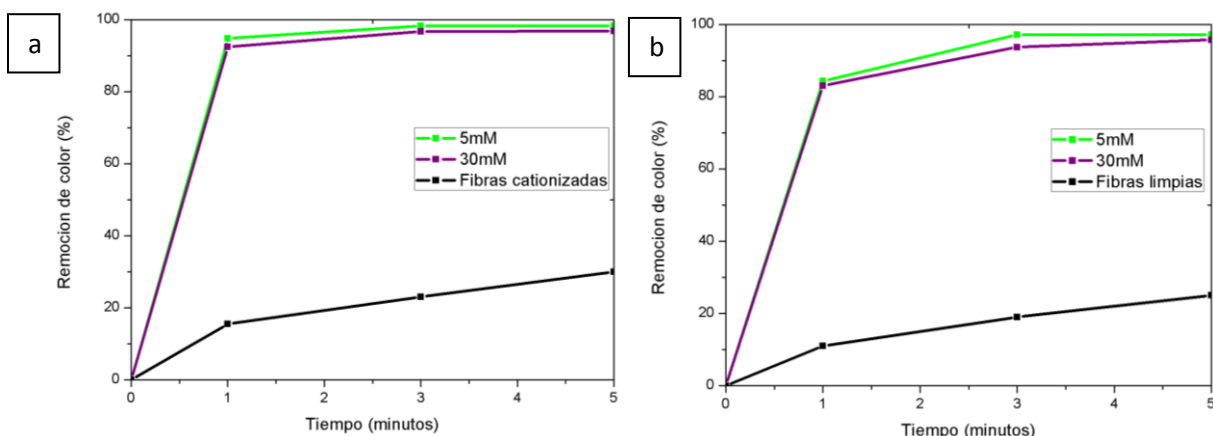


Figura 46. Porcentaje de remoción de color en soluciones de índigo carmín en función de la cantidad y el tamaño de las nanopartículas de los bionanocompuestos de MnO₂ sintetizados con a) ultrasonido, b) etanol.

Tabla 10. Efecto del tamaño y cantidad de MnO₂ sintetizado en el porcentaje de decoloración de soluciones de índigo carmín.

Bionanocompuestos sintetizados con ultrasonido		Bionanocompuestos sintetizados con etanol	
Concentración de Precursor (mM)	Remoción de color (%)	Concentración de Precursor (mM)	Remoción de color (%)
0*	30.30	0**	25.50
2	98.80	2	97.80
5	98.25	5	97.25
10	98.10	10	96.90
30	96.85	30	95.70

*Las fibras utilizadas en este caso fueron fibras de fique cationizadas (tratadas con NaOH).

** Las fibras utilizadas en este caso fueron fibras de fique limpias.

Identificación de productos de reacción por ESI-MS

La solución de degradación de índigo carmín fue investigada por medio de ESI-MS. En la figura 47 se muestra el espectro inicial de la solución acuosa de índigo carmín y el espectro de los productos de degradación obtenidos a los 5 minutos de reacción. El anión molecular correspondiente al índigo carmín (m/z 421) presente en el espectro de la solución de partida (figura 47a), no es detectado en el espectro de los productos de degradación. En el espectro mostrado en la figura 47b, la detección de aniones de relación masa/carga 202, 217, 226, 232, 244, 297, 390 y 405, indicó la formación de productos de degradación.

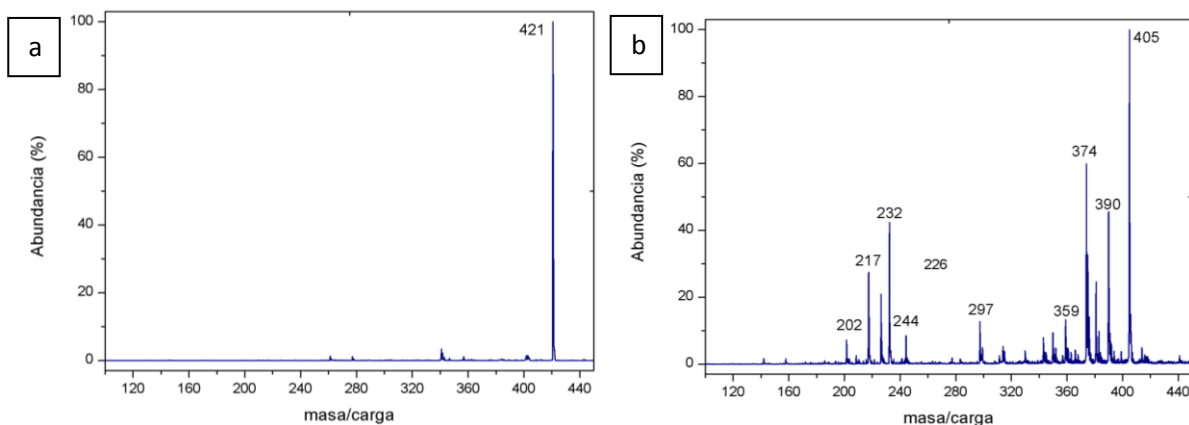


Figura 47. a) Espectro ESI-MS de la solución inicial de índigo carmín; b) espectro ESI-MS de la solución de degradación con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido.

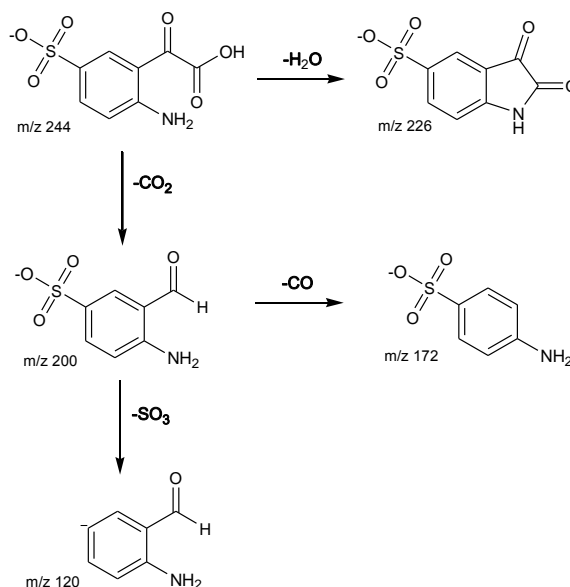


Figura 48. Esquema de fragmentación del ion de m/z 244.

En la figura 48, la fragmentación del ion de relación masa/carga 244, produjo dos iones fragmento de m/z 226 (pérdida de H_2O) y m/z 200 (pérdida de CO_2); adicionalmente, la fragmentación del ión de m/z 200, produjo los iones fragmento de m/z 172 (pérdida de CO) y m/z 120 (pérdida de SO_3). De esta manera, el patrón de fragmentación de los productos de degradación, condujo a su identificación. En la tabla 11 se resumen los iones fragmento de los productos principales de degradación. Adicionalmente, en el

anexo F se encuentran los espectros de masas del patrón de fragmentación de los productos de degradación.

El análisis de la relación masa/carga de los productos de degradación y el patrón de fragmentación de los aniones detectados, permitió establecer la estructura molecular de los productos y las rutas posibles de degradación (figuras 49 y 50).

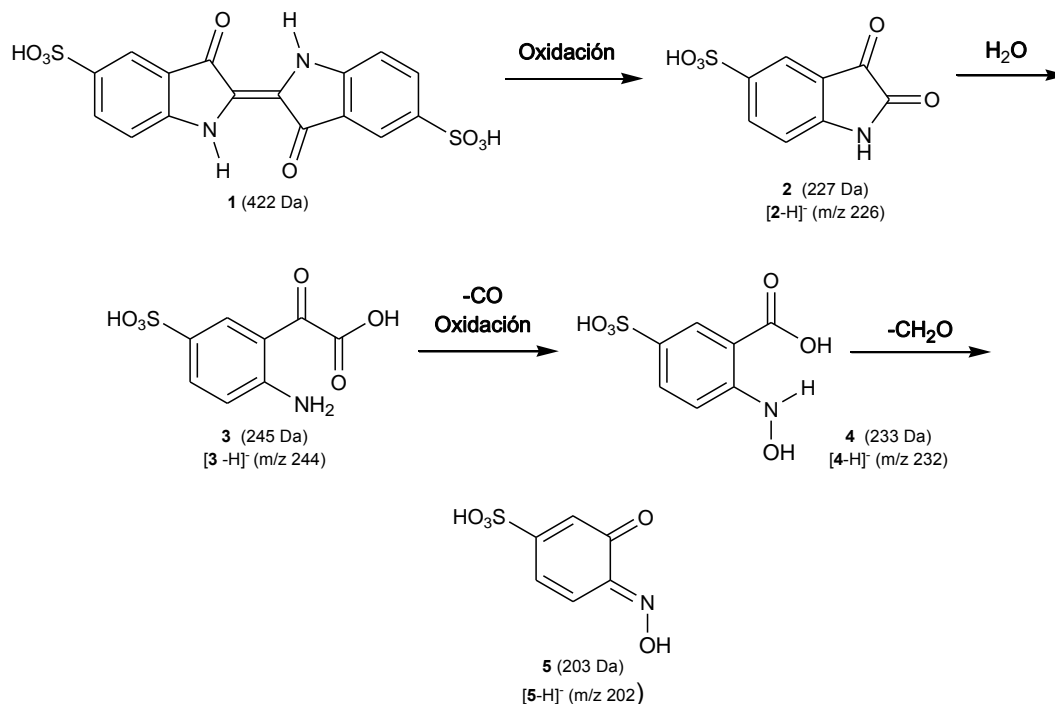


Figura 49. Ruta 1 de degradación propuesta para el índigo carmín.

Cabe resaltar, que los productos 2 y 3 (figura 49), han sido reportados para procesos de degradación fotocatalítica de índigo carmín con SnO₂ nanoestructurado (obtenidos en un tiempo de reacción de 40 minutos) [77]. Los reportes bibliográficos indican que las moléculas 2, 3, 4 y 5 no tienen un sistema electrónico conjugado extensivo, por lo cual no absorben luz visible [75].

La ruta 1 de degradación mostrada en la figura 49, sigue un mecanismo de degradación oxidativa del colorante, en el cual la molécula de índigo carmín se divide en dos, y las posteriores pérdidas de moléculas pequeñas originan los productos propuestos. Por otra

parte, la ruta 2 de degradación mostrada en la figura 50, sigue un mecanismo de escisión específico de los anillos aromáticos [78].

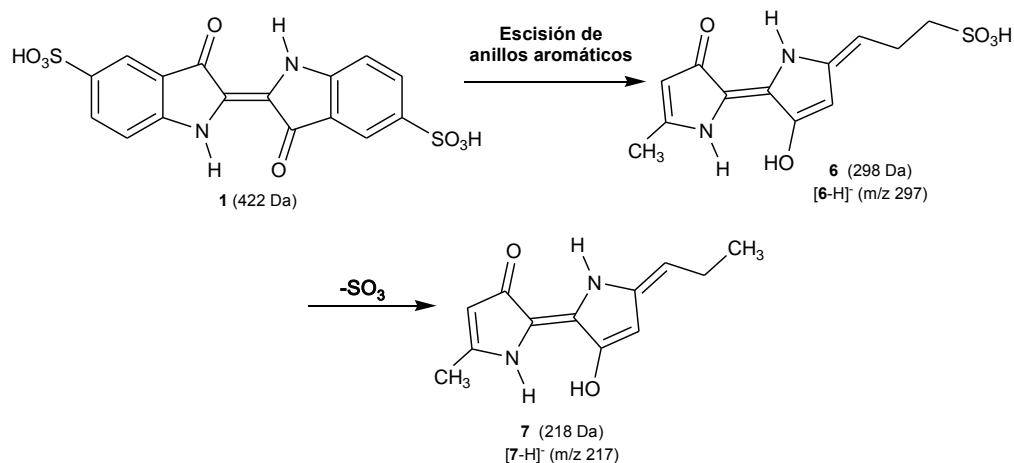


Figura 50. Ruta 2 de degradación propuesta para el índigo carmín.

Tabla 11. Iones fragmento de los productos principales de degradación.

Ión precursor (m/z)	Iones producidos en la fragmentación (m/z)
[2-H] ⁻ (226)	[2 -H -CO] ⁻ (198)
[3-H] ⁻ (244)	[3 -H -H ₂ O] ⁻ (226)
	[3 -H -CO ₂] ⁻ (200)
	[3 -H -CO ₂ -CO] ⁻ (172)
	[3 -H -CO ₂ -SO ₃] ⁻ (120)
[4-H] ⁻ (232)	[4 -H -CO ₂] ⁻ (188)
	[4 -H -CO ₂ -CH ₂ NO] ⁻ (144)
[6-H] ⁻ (297)	[6 -H -SO ₃] ⁻ (217)
[7-H] ⁻ (217)	[7 -H -C ₃ H ₆] ⁻ (175)
[8-H] ⁻ (390)	[8 -Mn ²⁺ -2AcO] ⁻ (217)
[9-H] ⁻ (405)	[9 -Mn ²⁺ -2AcO] ⁻ (232)

Adicionalmente, es necesario tener en cuenta que la reacción de degradación fue posible a pH ácido (2.5). La acidificación de la muestra para el análisis por espectrometría de

masas, se realizó con ácido acético; esta condición de reacción incrementó la fuerza iónica de la solución, induciendo la formación de pares iónicos (figura 51).

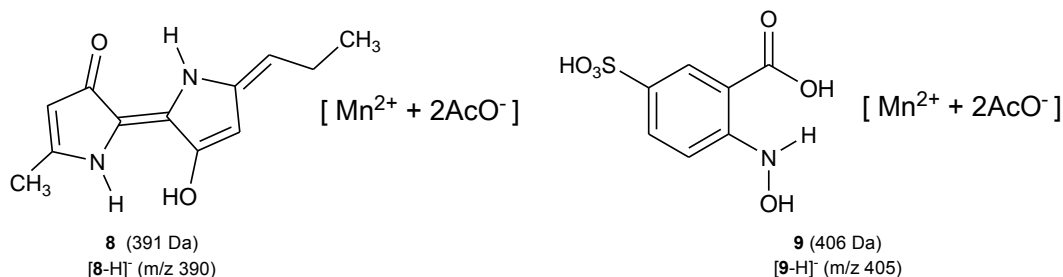


Figura 51. Pares iónicos detectados por ESI-MS.

5.3.2. Ensayos de adsorción de Plomo(II)

Los porcentajes de adsorción de plomo, por parte de los bionanocompositos, se registran en la tabla 12. Se observa que el aumento de la cantidad de MnO₂ depositado en la superficie de las fibras de fique incrementa la capacidad de adsorción de los bionanocompositos. Adicionalmente, la capacidad de adsorción del MnO₂ sintetizado con ultrasonido es mayor que la del MnO₂ sintetizado con etanol, lo cual es debido a la mejor dispersión, mayor cantidad y menor tamaño de las nanoestructuras de MnO₂ [42] obtenidas por medio de la síntesis sonoquímica.

Se ha reportado que el MnO₂ *Bulk* posee poca capacidad de adsorción de plomo (adsorción máxima del 5% por gramo de MnO₂) [42]. Por otro lado, los bionanocompositos de MnO₂ presentaron una capacidad muy superior de adsorción, lo cual puede deberse a la óptima dispersión del MnO₂ soportado, la poca agregación y excepcional área superficial que presenta el material nanoestructurado.

Tabla 12. Porcentajes de plomo adsorbido con bionanocompositos de MnO₂ (tiempo de adsorción: 30 min.)

Bionanocompositos sintetizados con ultrasonido		Bionanocompositos sintetizados con etanol	
Concentración de Precursor (mM)	Adsorción de Pb (%)	Concentración de Precursor (mM)	Adsorción de Pb (%)
0*	40.52	0**	18.04
2	92.30	2	80.88
5	93.92	5	90.24
10	99.34	10	96.64
30	99.78	30	98.70

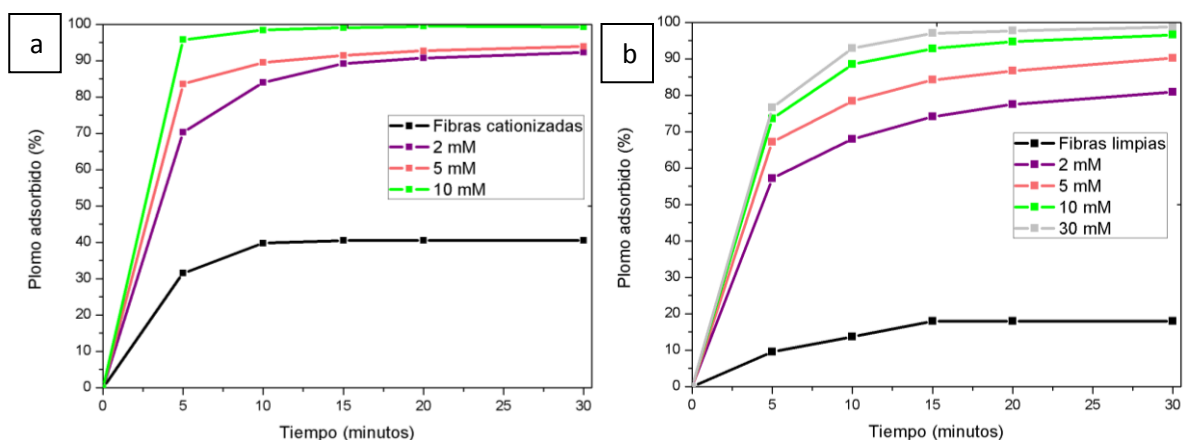


Figura 52. Curvas de adsorción de plomo con bionanocompositos de MnO₂ sintetizados con a) ultrasonido, b) etanol.

Debido a que la mayor capacidad de adsorción la presentaron los bionanocompositos sintetizados a partir de una concentración de precursor de 30 mM, la mayor parte de los estudios adicionales se restringieron a los materiales sintetizados a partir de dicha concentración.

Efecto del pH en los ensayos de adsorción de plomo

Los valores de pH ensayados fueron 2.5 (pH original de la solución de Pb(II) 50ppm), 6.0 y 10.0. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 13. Se observa que el aumento de pH disminuye el porcentaje de adsorción de plomo.

Tabla 13. Porcentajes de adsorción de plomo a diferentes valores de pH.

Bionanocompositos	Plomo adsorbido en 30 minutos (%)		
	pH=2.5	pH=6.0	pH=10.0
MnO ₂ sintetizado con ultrasonido 30mM	99.8	99.8	98.9
MnO ₂ sintetizado con etanol 30mM	98.7	97.1	92.6

Es importante tener en cuenta que a valores de pH básicos, la superficie del MnO₂ depositado en las fibras de fique, es negativa [76]. De esta manera, la adsorción de plomo debería ser mayor en la medida en que se incremente el pH de la solución. Los resultados de los experimentos realizados mostraron que el aumento del pH no favorece la adsorción de plomo, lo cual sugiere que la interacción entre el MnO₂ y los iones Pb²⁺ no es de carácter electrostático. La adsorción de plomo por parte de los bionanocompositos de MnO₂ debe darse por un proceso de quelación que se favorece a valores de pH ligeramente ácidos, en donde los cationes de metales pesados, pueden ingresar fácilmente a las cavidades presentes en la superficie de los bionanocompositos.

Existen dos razones que pueden justificar por qué la adsorción se favorece a pH ácido:

- ✓ En primer lugar, el ión Pb²⁺ es muy soluble a pH ácido. Su solubilidad tiende a disminuir ligeramente con el aumento de iones OH⁻ en solución, debido a la formación de Pb(OH)₂ el cual precipita [42]. De esta manera, un pH ácido aumenta la cantidad de iones Pb²⁺ disponibles para la adsorción.
- ✓ Adicionalmente, un pH básico favorece la formación de Mn(OH)₂ [76] en la superficie de las fibras. Debido a que la sustancia activa en el proceso de quelación de plomo, es el MnO₂ nanoestructurado, la formación de hidróxido de manganeso disminuye la capacidad de adsorción de los bionanocompositos.

Ensayos de desorción de plomo

La capacidad de reutilización de una sustancia adsorbente se basa en la facilidad con que dicha sustancia, puede desorber los contaminantes que ha adsorbido [42]. Por este motivo, se realizaron ensayos de desorción de plomo, mediante la inmersión de los bionanocompositos en soluciones acuosas de HCl 0.05 M durante 30 minutos. El

experimento inicial se realizó con un volumen igual al utilizado en los procesos de adsorción (50 mL); posteriormente se realizaron pruebas con un volumen de HCl inferior.

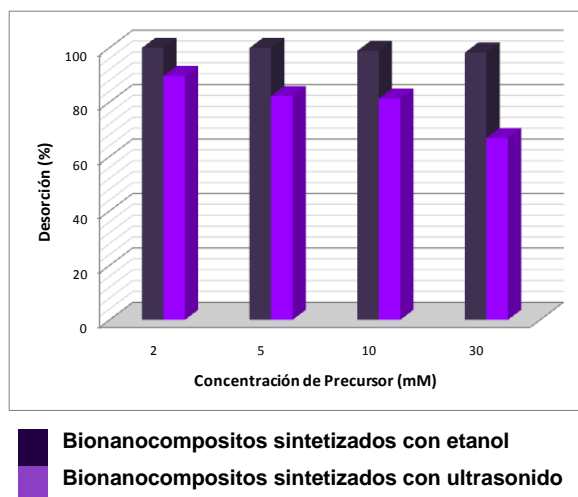


Figura 53. Cantidad de plomo desorbido por los bionanocompositos utilizados en los ensayos de adsorción.

Tabla 14. Porcentaje de plomo desorbido por los bionanocompositos.

Concentración de precursor (mM)	Plomo desorbido (%)*	
	Bionanocompositos sintetizados con etanol	Bionanocompositos sintetizados con ultrasonido
2	99.9	89.6
5	99.9	82.2
10	99.8	81.3
30	99.2	66.8

*El porcentaje de Pb(II) desorbido está calculado respecto a la cantidad que adsorbió cada tipo de bionanocomposito.

Los resultados obtenidos indican que los bionanocompositos sintetizados con etanol desorbieron el plomo con mayor facilidad, en comparación con los bionanocompositos sintetizados con ultrasonido. Adicionalmente, a mayor cantidad de MnO₂ depositada en la superficie de las fibras de fique, menor es la cantidad de plomo desorbido.

Reutilización de bionanocompositos en procesos de adsorción de Plomo

Los procesos de adsorción son económicamente viables si la sustancia adsorbente puede ser regenerada y reutilizada en varios procesos consecutivos de adsorción [42]. Se realizaron tres ciclos seguidos de adsorción - desorción de plomo y se observó que los bionanocompositos sintetizados poseen potencial de reutilización, debido a que no se presentó una reducción significativa en la capacidad de adsorción de los bionanocompositos.

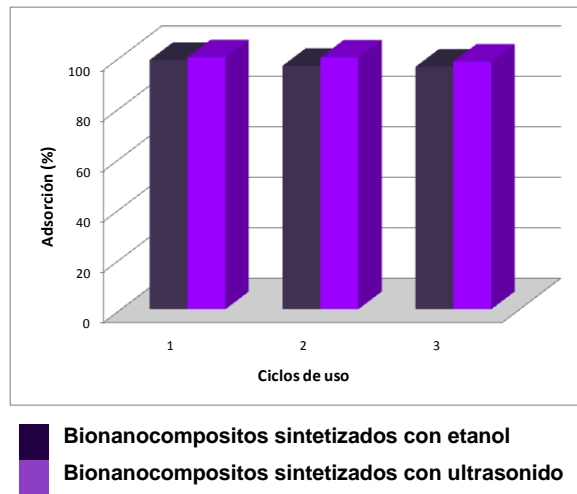


Figura 54. Representación gráfica de la cantidad de plomo adsorbido en ensayos consecutivos de adsorción.

Tabla 15. Porcentaje de plomo adsorbido en ciclos consecutivos de adsorción – desorción.

Ciclos de uso	Plomo adsorbido (%)	
	Síntesis con etanol (30mM)	Síntesis con ultrasonido (30mM)
Ciclo 1	98,7	99,8
Ciclo 2	96,4	99,7
Ciclo 3	96,0	98,1

Se observa que los bionanocompositos sintetizados con ultrasonido presentan mayor reproducibilidad en ensayos consecutivos de adsorción, en comparación con los bionanocompositos sintetizados con etanol.

Adicionalmente, se realizaron ensayos de desorción en un volumen menor de HCl (15mL), en el cual fue posible la inmersión completa de los bionanocompositos utilizados en los

experimentos de adsorción. El uso de 15 mL de HCl 0.05M permitió la desorción del 65% del plomo adsorbido. La disminución de la capacidad de desorción puede deberse a la posible saturación de los 15 mL de la solución de HCl 0.05 M. Dicha saturación no ocurre cuando se utilizan los 50 mL de HCl 0.05M, razón por la cual, con esta cantidad de solución de HCl fue posible desorber cantidades superiores al 99% del plomo adsorbido.

Efecto de la fuerza iónica en los ensayos de adsorción de plomo

Los cationes que usualmente están presentes en el agua (Na^+ , Ca^{2+}), pueden formar complejos con el MnO_2 y de esta manera, pueden generar competencia por los sitios de adsorción en la superficie de los bionanocompositos [79]. Por esta razón, se consideró importante investigar el efecto de la fuerza iónica de la solución en los ensayos de adsorción de plomo.

La fuerza iónica de la solución de Pb(II) fue incrementada por medio de la adición simultánea de Na_2CO_3 y CaCl_2 . Los resultados demuestran que la capacidad de absorción de plomo de los bionanocompositos, disminuye con el incremento significativo de la fuerza iónica de la solución.

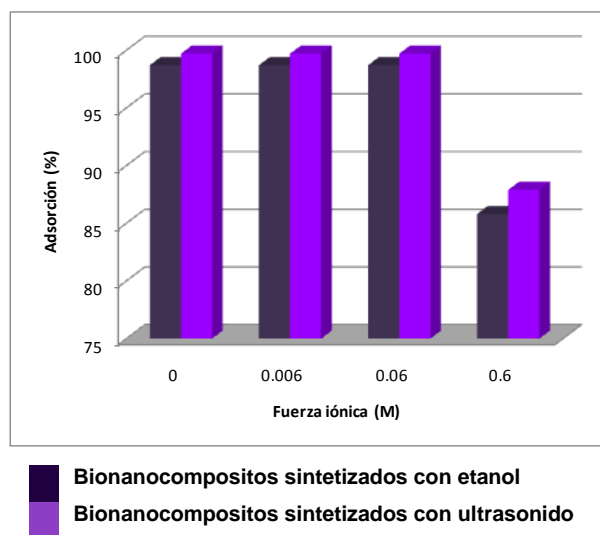


Figura 55. Adsorción de plomo en función de la fuerza iónica de la solución.

La disminución del porcentaje de adsorción de plomo pudo ser debida a la interacción entre los iones Pb^{2+} y los aniones adicionales presentes en la solución (CO_3^{2-} , Cl^-), lo cual

puede inducir la formación de las sales correspondientes de Pb(II). Se ha reportado que el incremento de la fuerza iónica de una solución, disminuye las concentraciones efectivas de los iones metálicos (Pb(II)) libres, disponibles para los procesos de adsorción [79]. La disminución de la capacidad de los bionanocompositos en aproximadamente un 15% de su capacidad inicial, permite concluir que los materiales sintetizados pueden ser usados en sistemas de remoción de Pb(II) de agua contaminada con dicho metal y sales comunes.

6. CONCLUSIONES

1. Las fibras de fique son un soporte efectivo para la síntesis *in situ* de óxidos de manganeso nanoestructurados. La superficie de estas fibras, altamente heterogénea, compuesta por microfibras helicoidales, canales y cavidades de dimensiones micrométricas, ofrece un área superficial amplia, con alto contenido de átomos de oxígeno. La alta densidad electrónica, en la superficie de las fibras de fique, hace posible la deposición y estabilización de nanoestructuras de óxidos de manganeso.
2. El aumento de la concentración del precursor, en los procesos de síntesis, incrementa la cantidad de óxido de manganeso inmovilizado en la superficie de las fibras de fique, lo cual contribuye en el aumento de la absorción de luz UV-Vis por parte de los bionanocompositos.
3. El aumento de la concentración de precursor en los procesos de síntesis de bionanocompositos de MnO_2 , incrementa el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas. Se probó que concentraciones bajas de precursor (5mM), permiten la obtención de nanopartículas discretas. Contrariamente, una concentración elevada de KMnO_4 (50mM), conlleva a la obtención de nanoestructuras agregadas sobre las cuales crecen nanopartículas y nanobarras.
4. En la síntesis de bionanocompositos de MnO_2 , el uso de ultrasonido como agente reductor, permite la obtención de nanopartículas con una distribución de tamaños y tamaño promedio menores, en comparación con la síntesis etanólica.
5. El uso de técnicas de análisis instrumental (espectroscopia infrarroja, espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, microscopia de barrido de electrones y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) permitió la confirmación de la identidad de los óxidos de manganeso sintetizados, el estudio del efecto de la variación de parámetros de síntesis en la morfología de los bionanocompositos y la investigación de la interacción entre las estructuras sintetizadas y las fibras de fique.

6. Los átomos de oxígeno, presentes en la superficie de las fibras de fique, coordinan el manganeso, estabilizando de esta manera, la interacción entre las nanoestructuras y el soporte. De esta manera, el aumento de la resistencia tensil de las fibras de fique, cuando se sintetizan nanoestructuras de óxidos de manganeso de tamaño adecuado, es el resultado de los enlaces coordinados, entre las fibras y las nanopartículas sintetizadas.

7. Los bionanocompositos de MnO_2 y Mn_3O_4 , son materiales promisorios en el desarrollo de tecnologías para el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Los resultados obtenidos demostraron que el uso de óxidos de manganeso, inmovilizadas en fibras de fique, en procesos de degradación oxidativa de índigo carmín y azul de metileno, permiten la obtención de productos de oxidación que han sido reportados en la literatura, empleando tiempos de reacción de 5 minutos y dando la posibilidad de reutilización de los bionanocompositos en ensayos consecutivos.

8. Los bionanocompositos de MnO_2 son materiales promisorios en procesos de remoción de plomo en aguas duras. Los resultados demostraron que los bionanocompositos pueden ser utilizados en ensayos consecutivos, manteniendo constante la capacidad de adsorción de este metal.

7. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda estudiar la resistencia térmica de los bionanocompositos sintetizados, debido a que en estudios preliminares, se observó que las fibras modificadas aumentaron su temperatura de descomposición, con respecto a las fibras de fique limpias.
2. Se recomienda evaluar la toxicidad de los productos de degradación obtenidos en los ensayos de decoloración.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Al-Nakib Chowdhury, Md. Shafiul Azam, Md. Aktaruzzaman, Abdur Rahim. Oxidative and antibacterial activity of Mn_3O_4 . *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 172, p. 1229–1235.
- [2] Y.F. Shen, R.P. Zerger, R.N. DeGuzman, S.L. Suib, L. McCurdy, D.I. Potter, C.L. O'Young, Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications. *Science*, 1993, vol. 260, p. 511–515.
- [3] E.R. Stobhe, B.A.D. Boer, J.W. Geus, The reduction and oxidation behavior of manganese oxides, *Catal. Today*, 1999, vol. 47, p. 161–167.
- [4] Sen, S., and Demirer, G. N. (2003) Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater with a Fluidized Bed Reactor. *Water Res.* 2008, vol. 37, p. 1868-1878.
- [5] Eduard Burtscher , Yung-Tse Hung , and Thomas Bechtold. *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*. Edited by Lawrence K. Wang , Yung-tse Hung , Howard H. Lo and Constantine Yapijakis, CRC, 2004, p. 379–399.
- [6] Weixin Zhang, Zeheng Yang, Xue Wang, Yuancheng Zhang, Xiaogang Wen b, Shihe Yang. Large-scale synthesis of β - MnO_2 nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye. *Catalysis Communications*, 2006, vol. 7, p. 408–412.
- [7] Gilberto Siqueira, Julien Bras and Alain Dufresne. *Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications*. *Polymers*, 2010, vol. 2, p. 728-765.
- [8] M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. *Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials*. *Advanced Materials*. 2007, vol. 19, p. 1309 – 1319.
- [9] ASTM E 2456 – 06 Standard Terminology Relating to Nanotechnology. Disponible en: <http://www.astm.org/Standards/E2456.htm>
- [10] Navrotsky, A. *Environmental Nanoparticles: Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*; University of California, Davis. Edited by James A. Schwarz and Cristian I. Contescu. 2004, p. 5-125.

- [11] Hong Dong, Juan P. Hinestroza. Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. ACS, Applied materials and interfaces. 2009, vol. 1, p. 797-803.
- [12] L. Wang, W. Zhao, M.B. O'Donoghue, W. Tan. Fluorescent Nanoparticles for Multiplexed Bacteria Monitoring. Bioconjugate Chem., 2007, vol. 18(2), p. 297-301.
- [13] G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N.L.Chakroune, E. Lacanze, V. Fiévet R. Ruthenium “nanoparticles: size shape, and self-assemblies” Chem. Mater., 2003, vol. 15, p. 486-494.
- [14] Yiwei Tan,^a Xinhua Dai,^b Yongfang Li^{*a} and Daoben Zhua. Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant–potassium bitartrate. J. Mater. Chem., 2003, vol. 13, p. 1069–1075.
- [15] Yonglan Luo. Preparation of MnO₂ nanoparticles by directly mixing potassium permanganate and polyelectrolyte aqueous solutions. Materials Letters, 2007, vol. 61, p. 1893–1895.
- [16] Shuijin Lei, Kaibin Tang, Zhen Fang, and Huagui Zheng. Ultrasonic-Assisted Synthesis of Colloidal Mn₃O₄ Nanoparticles at Normal Temperature and Pressure. Crystal Growth and Desing. 2006, vol. 6, p. 1757-1760.
- [17] Hemin Zhang, Changhao Liang, Zhenfei Tian, Guozhong Wang and Weiping Cai. Single Phase Mn₃O₄ Nanoparticles Obtained by Pulsed Laser Ablation in Liquid and Their Application in Rapid Removal of Trace Pentachlorophenol. J. Phys. Chem. C, 2010, p. 12524–12528.
- [18] Andrea Sorrentino, Giuliana Gorrasi, Vittoria Vittoria. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. Trends in Food Science & Technology. 2007, vol. 8, p. 84-95.
- [19] H. Junhui, T. Kunitake, A. Nakao. Facile In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Porous Cellulose Fibers. Chem. Mater., 2003, vol. 15, p. 4401-4406.
- [20] Silvia Álvarez Blanco, José Luis Zaragoza Carbonell. Principales polímeros comerciales. Ed. Univ. Politéc. Valencia, 2006, p. 62.

- [21] Villavicencio, M. B.; Gómez, R. M.; Morales, R. A. Bionanocompositos de nanopartículas de plata y madera de *Bursera simaruba*. Universidad Autónoma del Estado de México. 2008.
- [22] Huan-qin Wang, Ming-bo Zheng, Jin-hua Chen, Guang-bin Ji, and Jie-ming Cao. Synthesis of MnO₂ Microfiber with Secondary Nanostructure by Cotton Template. *Journal of Nanotechnology*, 2010, 5 páginas.
- [23] Shenmin Zhu, Zhengyang Zhou, Di Zhang, Honghua Wang. Synthesis of mesoporous amorphous MnO₂ from SBA-15 via surface modification and ultrasonic waves. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, p. 257–264.
- [24] Pengqu Zhang, Yonggong Zhan, Bingxin Cai, Chenchun Hao, Jun Wang, Chunxiao Liu, Zhoujun Meng, Zhoulan Yin, and Qiyuan Chen. Shape-Controlled Synthesis of Mn₃O₄ Nanocrystals and Their Catalysis of the Degradation of Methylene Blue. *Nano Res.*, 2010, vol. 3, p. 235–243.
- [25] A. Bhatnagar, A. K. Jain and M. K. Mukul. Removal of Congo red dye from water using carbon slurry waste. *Environmental Chemistry Letters*, vol. 2, p. 199-202.
- [26] M. Muruganandham and M. Swaminathan. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H₂O₂ process. *Dyes and Pigments*, 2004, vol. 62, p. 269-275.
- [27] Dil Arslan, Akmeahmet Balcio and Detlef W. Bahnemann. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dye house effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, 2000, vol. 47, p. 207-218.
- [28] Chen-Lu Yang. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, vol. 127, p. 40-47.
- [29] Tim Robinson, Geoff McMullan, Roger Marchant, Poonam Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. 2001, vol. 77, p. 247-255.
- [30] Huren An, Yi Qian, Xiasheng Gu and Walter Z. Tang. Biological treatment of dye wastewaters using an anaerobic-oxic system. *Chemosphere*, 1996, vol. 33, p. 2533-2542.

- [31] Guangsheng Cao, Ling Su, Xiaojuan Zhang, Hui Li. Hydrothermal synthesis and catalytic properties of α - and β -MnO₂ nanorods. *Materials Research Bulletin*, 2010, vol. 45, p. 425–428.
- [32] Olaf Engler and Valerie Randle. *Introduction to Texture Analysis Macrotexture, Microtexture, and Orientation Mapping, Second Edition*. Chapter 7. Scanning Electron Microscopy–Based Techniques. CRC Press 2010, p. 203–240.
- [33] Torrent, J, and Barrón, V. 2002. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. p. 1438–1446. En: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker, Inc., New York. CL.
- [34] Kenneth S . Alexander , Peter J . Haines , and Alan T . Riga. *Analytical Instrumentation Handbook, Second Edition*. Chapter 15. Thermoanalytical Instrumentation and Applications. Edited by Jack Cazes CRC Press 2004, p. 445–507.
- [35] Vaneica Y Young and Gar B Hoflund. *Handbook of Surface and Interface Analysis. Methods for Problem-Solving, Second Edition*. Chapter 3. Photoelectron Spectroscopy (XPS and UPS), Auger Electron Spectroscopy (AES), and Ion Scattering Spectroscopy (ISS). Edited by John C Rivière and Sverre Myhra. CRC Press 2010, p. 19–64.
- [36] J . P . Singh , S . N . Thakur , and A . K . Rai. *Analytical Instrumentation Handbook, Second Edition*. Chapter 9. Photoacoustic Spectroscopy. Edited by Jack Cazes. CRC Press 2004, p. 257–270.
- [37] Kirk H. Michaelian. *Photoacoustic IR Spectroscopy: Instrumentation, Applications and Data Analysis*. Wiley-VCH, 2010, p. 7-15.
- [38] Marianne Imperor-Clerc, Dominique Bazin, Marie-Dominique Appay, Patricia Beaunier, and Anne Davidson. Crystallization of β -MnO₂ Nanowires in the Pores of SBA-15 Silicas: In Situ Investigation Using Synchrotron Radiation. *Chem. Mater.*, 2004, p. 1813–1821.
- [39] E.J. Grootendorst, Y. Verbeek, V. Ponec, The role of the Mars and Van Krevelen mechanism in the selective oxidation of nitrosobenzene and the deoxygenation of nitrobenzene on oxidic catalysts, *J. Catal.*, 1995, p. 706–712.
- [40] Xinsheng Peng¹ and Izumi Ichinose. Manganese oxyhydroxide and oxide nanofibers for high efficiency degradation of organic pollutants. *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, 7 páginas.

- [41] K.P. Lisha, Shihabudheen M. Maliyekkal, T. Pradeep. Manganese dioxide nanowhiskers: A potential adsorbent for the removal of Hg(II) from water. *Chemical Engineering Journal*, 2010, p. 432–439.
- [42] Shihabudheen M. Maliyekkal, Kinattukara P. Lisha, T. Pradeep. A novel cellulose–manganese oxide hybrid material by in situ soft chemical synthesis and its application for the removal of Pb(II) from water. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, p. 986–995.
- [43] Mohanty, A.K.; Misra, M. *Natural Fibers Biopolymers and Biocomposites*. Taylor and Francis Group. CRC. 2005. Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. Eds. *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, CRC Press, 2005, pg 1-37.
- [44] NTC Norma Técnica Colombiana 5167. Productos para la industria agrícola productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas de suelo. NTC 2004, 9, 14-15.
- [45] Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers. ASTM International, 100 Barr Harbour Dr., PO box C-700 West Conshohocken, Pennsylvania 19428-2959, United States.
- [46] Kenji Okitsu, Masaki Iwatani, Ben Nanzai, Rokuro Nishimura, Yasuaki Maeda. Sonochemical reduction of permanganate to manganese dioxide: The effects of H₂O₂ formed in the sonolysis of water on the rates of reduction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, vol. 16, p. 387–391.
- [47] Kenji Okitsu, Takeru Suzuki, Norimichi Takenaka, Hiroshi Bandow, Rokuro Nishimura, and Yasuaki Maeda. Acoustic Multibubble Cavitation in Water: A New Aspect of the Effect of a Rare Gas Atmosphere on Bubble Temperature and Its Relevance to Sonochemistry. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 20081–20084.
- [48] S-Zhu, H; J. Honma. M. Synthesis of MnO₂ nanoparticles confired in ordered mesoporous carbon using a sonochemical method. *Advanced Funtional materials*, 2005, vol 15, p. 381-386.
- [49] Mayr. Juan. *Guía Ambiental del Subsector Fique*. Segunda Edición, Bogotá D. C. Ministerio del medio ambiente, 2006, p. 25-43.

- [50] O.Yu. Gorbenkoa, I.E. Graboya, V.A. Amelicheva,b, A.A. Bosaka, A.R. Kaula, B. Guttlerb, V.L. Svetchnikovc, H.W. Zandbergen. The structure and properties of Mn₃O₄ thin films grown by MOCVD. *Solid State Communications*, 2002, vol. 124, p. 15–20.
- [51] C.H. Kuo, C.K. Lee, Enhancement of enzymatic saccharification of cellulose by cellulose dissolution pretreatments, *Carbohydr. Polym.*, 2009, vol. 77, p. 41–46.
- [52] S. Liang, F. Teng, G. Bulgan, R. Zong, Y. Zhu, Effect of phase structure of MnO nanorod catalyst on the activity for CO oxidation, *J. Phys. Chem.*, 2008, vol. 112, p. 5307–5315.
- [53] D. S. Yang and M. K. Wang. Syntheses and Characterization of Well-Crystallized Birnessite. *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, p. 2589-2594.
- [54] Khalid Abdelazez Mohamed Ahmed, Qiumei Zeng, Kangbing Wu, KaixunHuang. Mn₃O₄ nanoplates and nanoparticles: Synthesis, characterization, electrochemical and catalytic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, vol. 183, p. 744–751.
- [55] Robert M. Silverstein; Francis X. Webster; David J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds, Seventh Edition. Infrared Spectrometry.* John Wiley and Sons, Inc. 2005, p. 100-102.
- [56] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastain, R.C. King Jr. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics.* Lake Drive East, Chanhassen, Minnesota, USA. 1995.
- [57] Rakesh Radhakrishnan and S. Ted Oyama. Electron Transfer Effects in Ozone Decomposition on Supported Manganese Oxide. *J. Phys. Chem.*, 2001, vol. 105 B, p. 4245–4253.
- [58] C.Bock, B.MacDougall, S.Chang, G. Botton, D.Kingston, H.Halvorsen. Stabilization of Pt nano-particles on modified HOPG. Brockhouse Institute for Materials Research, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada. Disponible en: www.electrochem.org/meetings/scheduler/abstracts/216/2880.pdf.
- [59] Yi-Fan Han, Fengxi Chen, Ziyi Zhong, Kanaparthi Ramesh, Luwei Chen, and Effendi Widjaja. Controlled Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Mn₂O₃ and Mn₃O₄

Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica SBA-15. *J. Phys. Chem.* 2006, vol. 110 B, p. 24450-24456.

[60] Padmanabha Reddy Ettireddy, Neeraja Ettireddy, Sergey Mamedov, Punit Boolchand, Panagiotis G. Smirniotis. Surface characterization studies of TiO₂ supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, vol. 76, p. 123–134.

[61] H.W. Nesbitt, D. Banerjee. Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation. *American Mineralogist*, 1998, vol. 83, p. 305–315.

[62] Lu-Cun Wang, Yong-Mei Liu, Miao Chen, Yong Cao, He-Yong He, and Kang-Nian Fan. MnO₂ Nanorod Supported Gold Nanoparticles with Enhanced Activity for Solvent-free Aerobic Alcohol Oxidation. *J. Phys. Chem.*, 2008, vol. 112, p. 6981–6987.

[63] Kuanping Gong, Ping Yu, Lei Su, Shaoxiang Xiong, and Lanqun Mao. Polymer-Assisted Synthesis of Manganese Dioxide/Carbon Nanotube Nanocomposite with Excellent Electrocatalytic Activity toward Reduction of Oxygen. *J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 111, p. 1882–1887.

[64] Harry G. Brittain. UV/VIS reflectance spectroscopy. En: *Spectroscopy of Pharmaceutical Solids*. Informa Healthcare 2006, p. 122-150.

[65] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 1999, vol. 103, p. 4212-4217.

[66] Abu Bakar, N. H. H. and Ismail, J. and Abu Bakar, M. Formation Of Silver Nanoparticles In Natural Rubber Matrix. Working Paper. Universiti Sains Malaysia. Disponible en: <http://eprints.usm.my/8177/>

[67] Maya Jacob John, Bejoy Francis, K.T. Varughese and Sabu Thomas. Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, p. 352-363.

[68] Pierre Sarrazin, Davide Beneventi, Didier Chaussy, Laetitia Vurth, Olivier Stephan. Adsorption of cationic photoluminescent nanoparticles on softwood cellulose fibres: Effects of

particles stabilization and fibres' beating. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, p. 80–86

[69] Gilberto Siqueira, Julien Bras, and Alain Dufresne. Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. *Biomacromolecules*, 2009, vol. 10, p. 425–432.

[70] Hassan Mahfuz, Ashfaq Adnan, Vijaya K. Rangari. Carbon nanoparticles/Whiskers reinforced composites and their tensile response. *Applied science and manufacturing*, 2004, p. 519-527.

[71] R. H. Kenten, P. J. G. Mann The Oxidation of Manganese by Plant Extracts in the Presence of Hydrogen Peroxide. Disponible en:
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1274987>

[72] Ammar Houas, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, vol. 31, p. 145–157.

[73] Zhibo Zhang, Chen-Chi Wang, Rama Zakaria, and Jackie Y. Ying. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂ - Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, p. 10871-10878

[74] M. Wasim Alachraf, Peni P. Handayani, Matthias R. M. Hüttl, Christoph Grondal, Dieter Enders and Wolfgang Schrader. Electrospray mass spectrometry for detailed mechanistic studies of a complex organocatalyzed triple cascade reaction. *Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol. 9, p. 1047-1053

[75] M. John Plater. A degradation product of methylene blue. Department of chemistry, University of Aberdeen, Aberdeen, Scotland.

[76] Thamayanthy Sriskandakumar, Naftali Opembe, Chun-Hu Chen, Aimee Morey, Cecil King'ondeu and Steven L. Suib. Green Decomposition of Organic Dyes Using Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide Catalysts. *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, p. 1523–1530.

[77] M.G. Coelho, G.M. de Lima, R. Augusti, D.A. Maria, J.D. Ardisson. New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine: Synthesis, characterization and catalytic experiments

of nanometric tin dioxide-based composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 96, p. 67–77.

[78] Masakazu Hosono, Hidehiko Arai, Masaki Aizawa, Ichiro Yamamoto, Ken Shimizu and Masashi Sugiyama. Decoloration and degradation of azo dye in aqueous solution supersaturated with oxygen by irradiation of high-energy electron beams. *Applied Radiation and Isotopes*. 1993, vol. 44, p. 1199-1203.

[79] A.A. El-Bayaa, N.A. Badawy, E.A. Alkhalik, Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral, *J. Hazard. Mater.*, 2009, vol. 170, p. 1204–1209.

ANEXO A. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

Tabla 1. Reactivos utilizados en el desarrollo de la investigación.

Reactivo	Pureza (%)	Fuente
KMnO ₄	99.9	Merck
MnSO ₄ ·H ₂ O	99.9	Merck
MnCl ₂ ·4H ₂ O	99.0	Merck
NaOH	99.0	Merck
Na ₂ CO ₃	99.9	Merck
CaCl ₂	99.9	Merck
Acetato de plomo dibásico	99.9	Merck
HCl	37.0	Carlo Erba
Amoniaco	35.0	Merck
Etanol	96.0	Merck
H ₂ O ₂	30.0	Carlo Erba
Azul de metileno	99.0	Carlo Erba
Índigo Carmín	99.9	Sigma Aldrich

Tabla 2. Equipos utilizados en el desarrollo de la investigación.

Equipo	Marca	Fuente
Baño de ultrasonido 22kHz, 130W	Bransonics	UIS
Espectrofotómetro UV-Vis con aditamento de reflectancia difusa	Shimadzu modelo 2401 PC	UIS
Espectrofotómetro IR	Bruker modelo Tensor 27	UIS
Celda para espectroscopia fotoacústica	MTEC 200	UIS
Espectrofotómetro de absorción atómica	THERMO ELECTRON modelo S4	UIS
Espectrómetro de masas con cámara de ionización por electrospray	Bruker, modelo Amazon X	UIS
Máquina de pruebas de tensión	Máquina de mordazas	UIS
Difractómetro rayos X	PANalytical modelo XPERT PRO MPD	UN
Espectrómetro XPS	JEOL, JPS 9200	UAEM
Microscopio de barrido de electrones	SEM, LEO 1550 FE-SEM	Un. Cornell

UIS: Universidad Industrial de Santander.

UN: Universidad Nacional de Colombia.

UAEM: Universidad Autónoma del Estado de Mexico.

Un. Cornell: Universidad de Cornell, Ithaca - New York.

ANEXO B. DIFRACTOGRAMAS DE BIONANOCOMPOSITOS CALCINADOS DE MnO_x .

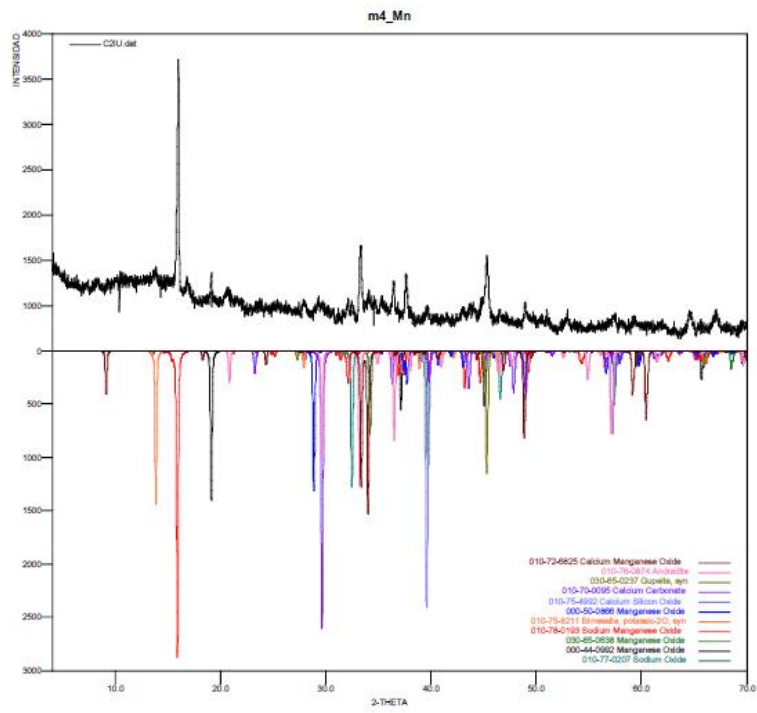


Figura 1. Difractograma de bionanocompositos de MnO₂ sintetizados con ultrasonido.

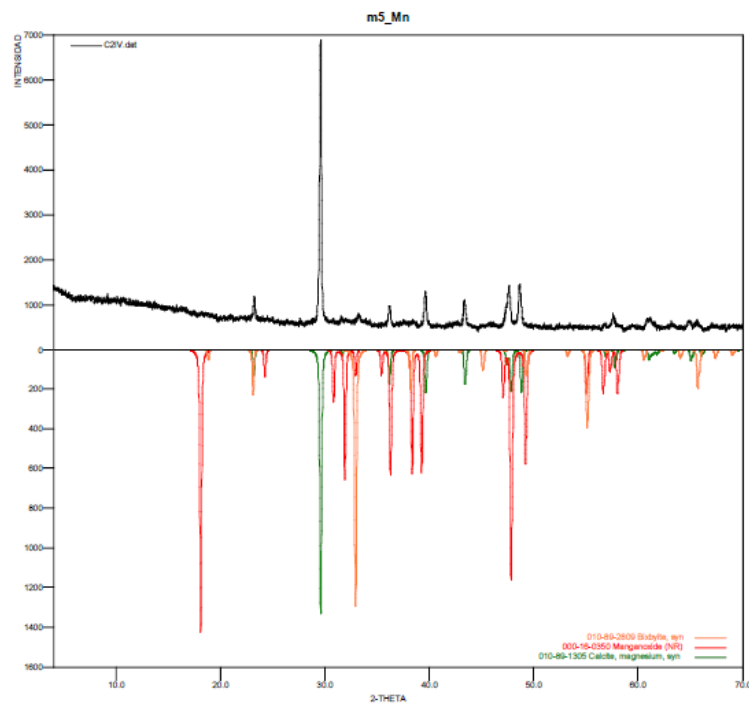


Figura 2. Difractograma de bionanocompositos de Mn₃O₄ sintetizados con MnSO₄.

ANEXO C. RESULTADOS DE RESISTENCIA A LA TENSIÓN.

Tabla 3. Resultados de pruebas mecánicas de las fibras.

Bionanocompositos	Concentración Precursor (mM)		Resistencia a la tensión (MPa)	Modulo de elasticidad (GPa)	Porcentaje de elongación a la fractura (%)
MnO ₂ (Síntesis sonoquímica)	2	Máximo	427.6	6.0	8.8
		Promedio	380.3	4.5	7.5
		Mínimo	279.4	3.7	6.8
	10	Máximo	428.8	5.6	8.2
		Promedio	274.7	4.8	5.9
		Mínimo	251.1	4.2	5.6
	100	Máximo	122.7	4.1	3.7
		Promedio	114.1	3.3	3.4
		Mínimo	104.8	2.8	2.8
MnO ₂ (Síntesis etanólica)	2	Máximo	508.8	4.4	12.5
		Promedio	325.0	4.1	7.7
		Mínimo	249.7	2.1	6.9
	10	Máximo	362.7	3.8	9.5
		Promedio	271.0	3.5	8.1
		Mínimo	234.0	3.1	6.6
	100	Máximo	358.1	4.4	9.3
		Promedio	304.0	4.0	8.1
		Mínimo	263.1	3.2	6.3
Mn ₃ O ₄ (Precursor MnSO ₄)	5	Máximo	262.9	4.1	7.4
		Promedio	218.3	3.2	6.5
		Mínimo	142.7	2.7	4.8
	100	Máximo	323.6	6.4	7.6
		Promedio	263.8	4.0	6.4
		Mínimo	212.1	3.5	4.4
Mn ₃ O ₄ (Precursor MnCl ₂)	5	Máximo	407.5	4.5	14.0
		Promedio	261.5	2.7	9.9
		Mínimo	189.6	1.3	5.6
	100	Máximo	433.8	4.4	16.7
		Promedio	331.3	3.6	9.4
		Mínimo	255.9	2.4	6.5

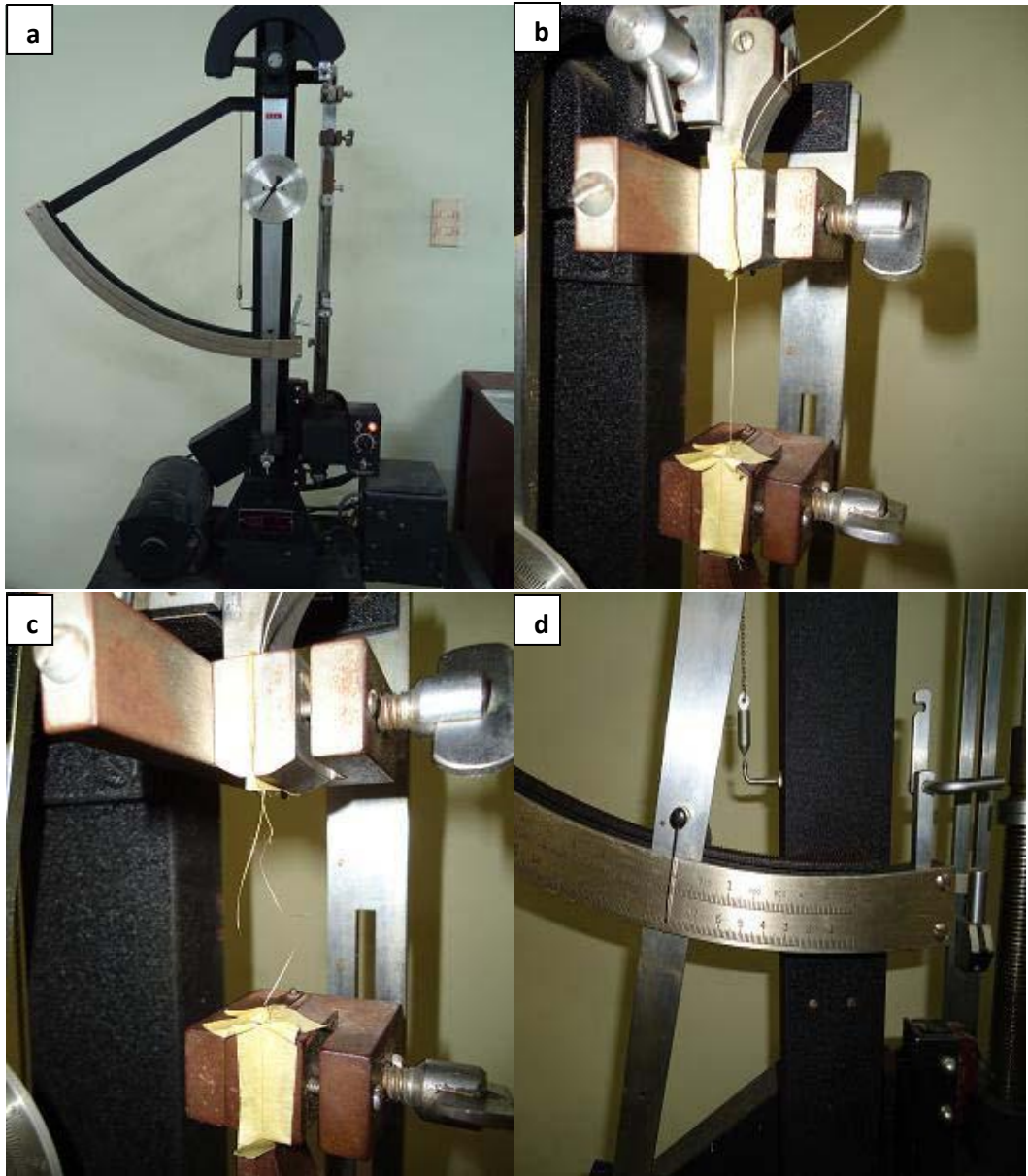


Figura. a) Máquina de ensayos de tensión; b) montaje de las fibras en la mordaza; c) Falla de la fibra; d) registro de la fuerza.

ANEXO D. TABLAS DE DATOS DEGRADACIÓN DE COLORANTES

Tabla 4. Efecto del tamaño y cantidad de MnO₂ sintetizado con etanol en el porcentaje de remoción de color.

Tiempo (minutos)	Remoción de color (%) con bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con etanol				
	2mM	5mM	10mM	30 mM	Fibras limpias
0.5	70.00	68.60	64.88	58.50	35.10
1.0	84.14	81.96	80.40	68.70	43.00
2.0	94.00	92.70	86.80	81.00	50.20
5.0	96.00	94.90	92.60	88.50	55.00
10.0	96.60	96.10	95.35	94.55	57.50
30.0	99.40	96.80	96.50	94.90	59.00

Tabla 5. Efecto del tamaño y cantidad de MnO₂ sintetizado con etanol en el porcentaje de remoción de color.

Tiempo (minutos)	Remoción de color (%) con bionanocompositos de MnO ₂ sintetizados con ultrasonido				
	2mM	5mM	10mM	30 mM	Fibras cationizadas
0.5	88.80	85.80	80.30	63.00	49.50
1.0	95.35	92.15	86.15	69.10	56.00
2.0	97.80	95.90	94.20	82.50	68.35
5.0	98.10	97.00	96.30	90.00	70.60
10.0	98.40	98.25	96.60	96.24	71.05
30.0	99.45	99.00	97.85	97.25	71.35

ANEXO E. ESPECTROS DE MASAS DE ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.

a). Espectros de fragmentación de algunos productos de degradación de azul de metileno con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido.

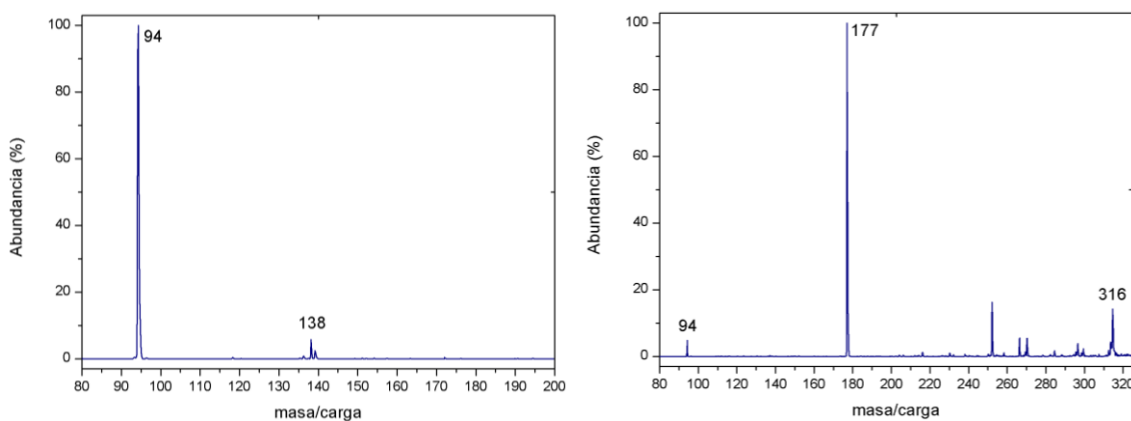


Figura 3. Fragmentación del ion de m/z 316, obtenido por degradación con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido.

La fragmentación del ion de m/z 138, produce un fragmento en 94, indicando la pérdida de 44 unidades. Por otra parte, el ion de m/z 316, según los reportes bibliográficos, puede ser debido a la adición de oxígeno sobre la molécula del colorante. La fragmentación del ion de m/z 316 produce iones fragmento de relación masa/carga 177y 94, indicando que se trata de un producto de degradación, pues produce iones fragmento que se detectaron en el espectro total.

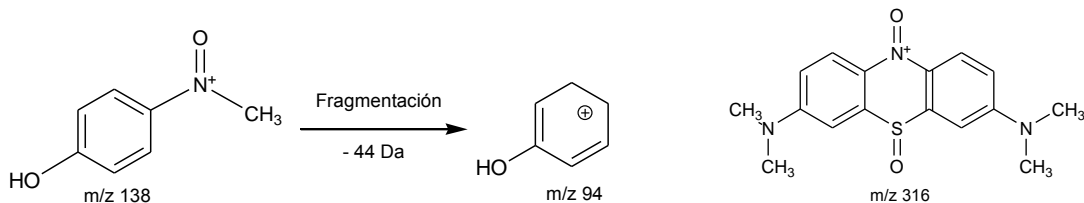


Figura 4. Estructuras posibles para los iones de m/z 138 y 316.

Los demás productos de degradación, cuyos espectros de fragmentación no fueron concluyentes, se explican por medio de los reportes bibliográficos [69]. Por ejemplo, el ión de m/z 95 ha sido reportado como fenol con un protón adicional, lo cual es coherente debido a que el pH de la solución de degradación es ligeramente ácido. Por otra parte, se ha reportado que el ion de m/z 159 puede ser ácido bencensulfónico, resultante de la degradación del azul de metileno; este ion puede hidratarse, dando como resultado el ion de m/z 177 [69].

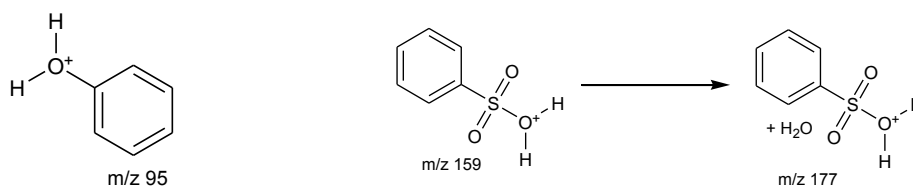


Figura 5. Estructuras posibles de los iones de m/z 159 y 177.

Según las rutas de degradación reportadas en la literatura [69], el ion de m/z 245 y el ion 219 pueden tener las estructuras mostradas en la figura 6.



Figura 6. Estructuras posibles para los iones de m/z 245 y 219.

b). Espectros de masas de productos y fragmentación de los mismos, de la degradación de azul de metileno con bionanocompositos de MnO₂ sintetizados con etanol.

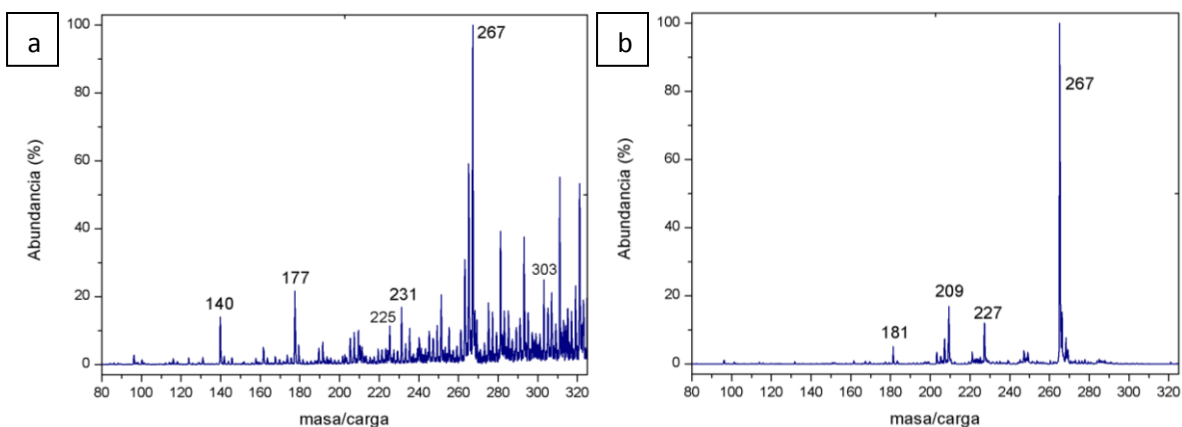


Figura 7. a) Espectro de masas de la solución de degradación de azul de metileno con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con etanol; b) fragmentación del ion de m/z 267.

El análisis del espectro de fragmentación del ion de m/z 276 indica que la molécula puede tener algunos sustituyentes, como se muestra en el esquema de fragmentación de la figura 8.

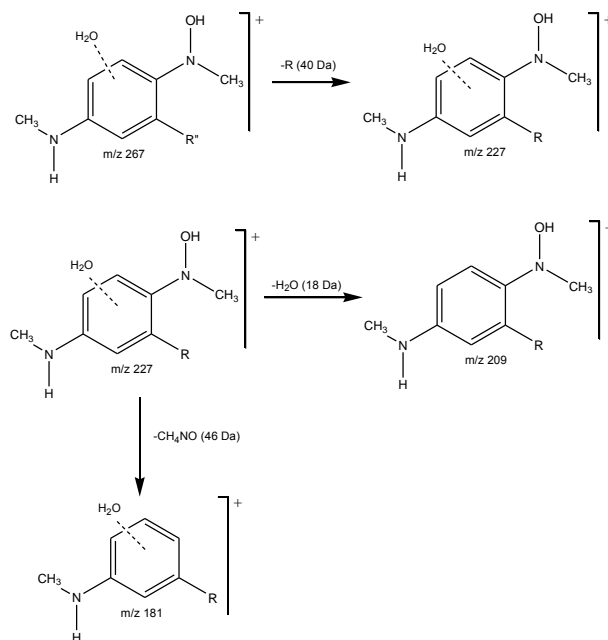


Figura 8. Posibles sustituyentes presentes en la estructura molecular del ion de m/z 267.

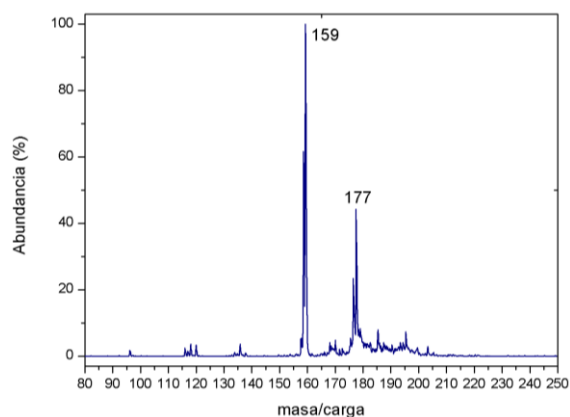


Figura 9. Espectro de fragmentación del ion de m/z 177.

El espectro anterior sugiere la pérdida de 18 unidades (H_2O). Ha sido reportado que el ion de m/z 159 puede tener la estructura presentada en la figura 10.

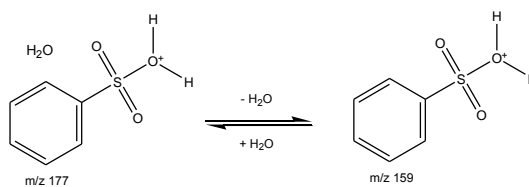


Figura 10. Estructura posible del ion de m/z 159.

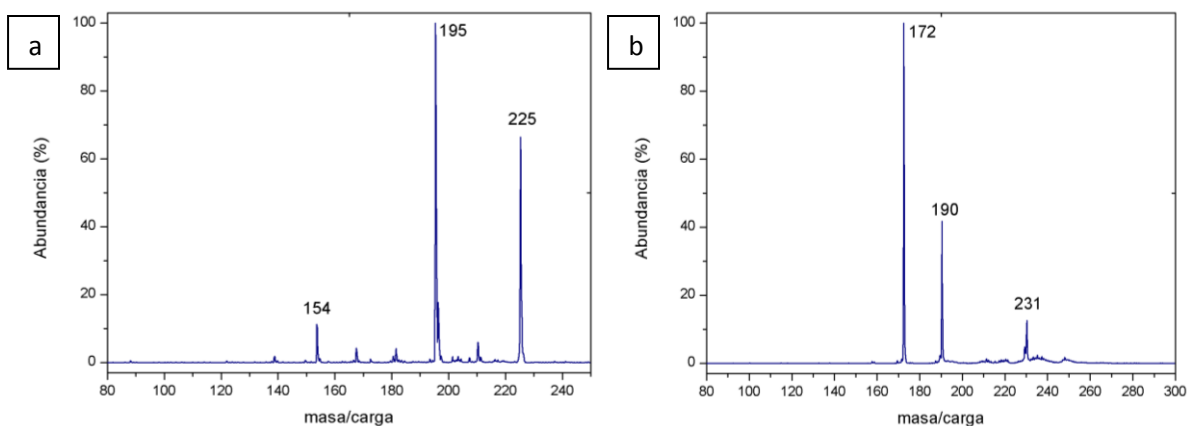


Figura 11. a) Fragmentación del ion de m/z 225; b) fragmentación del ion de m/z 231.

En la fragmentación del ion de m/z 225, las pérdidas de 30 unidades ($225 \rightarrow 195$) y 41 unidades ($195 \rightarrow 154$), pueden ser debidas a la salida de grupos: NO y C_2H_3N ,

respectivamente. De esta manera, el producto de degradación puede tener una estructura como la que se presenta a continuación.

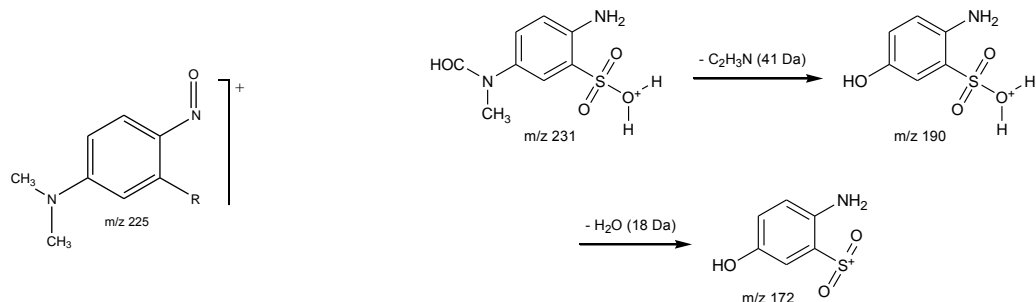


Figura 12. Estructuras posibles de los iones de m/z 225 y 231.

c). Espectro de masas de la solución de degradación de azul de metileno con bionanocompositos de Mn₃O₄.

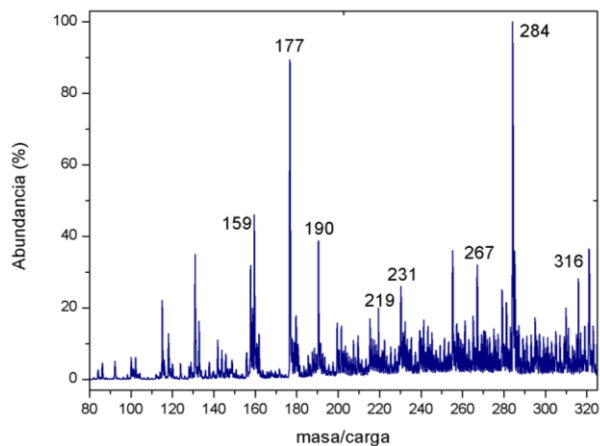


Figura 13. Espectro de masas de la solución de degradación de azul de metileno con bionanocompositos de Mn₃O₄.

ANEXO F. ESPECTROS DE MASAS DE ENSAYOS DE DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN

a). Espectros de fragmentación de iones obtenidos por degradación de índigo carmín con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con ultrasonido.

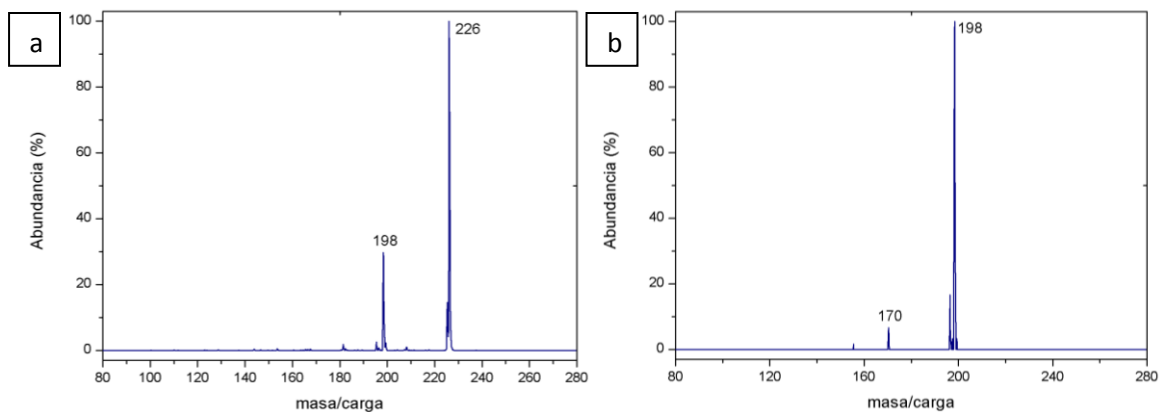


Figura 14. a) Fragmentación del ion de m/z 226; b) fragmentación del ion de m/z 198, procedente del ion de m/z 226.

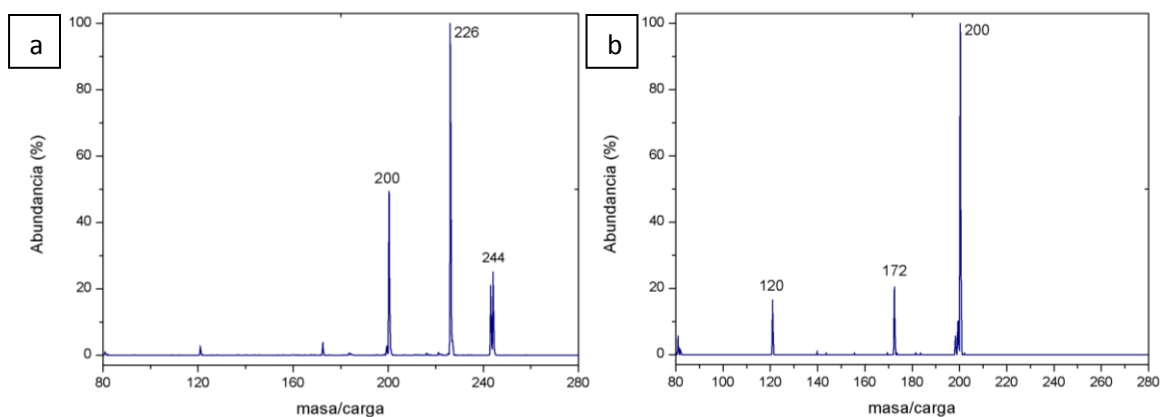


Figura 15. a) Fragmentación del ion de m/z 244; b) fragmentación del ion de m/z 200, procedente del ion de m/z 244.

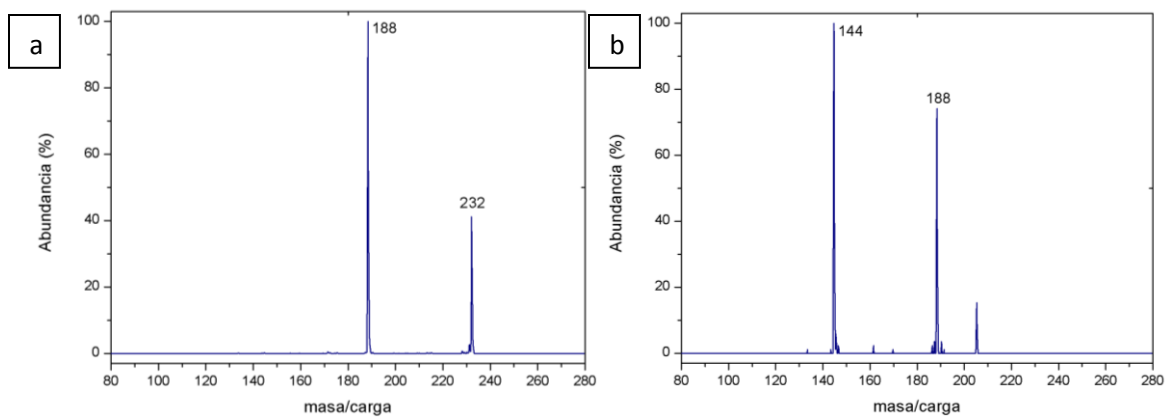


Figura 16. a) Fragmentación del ion de m/z 232; b) fragmentación del ion de m/z 188, procedente del ion de m/z 232.

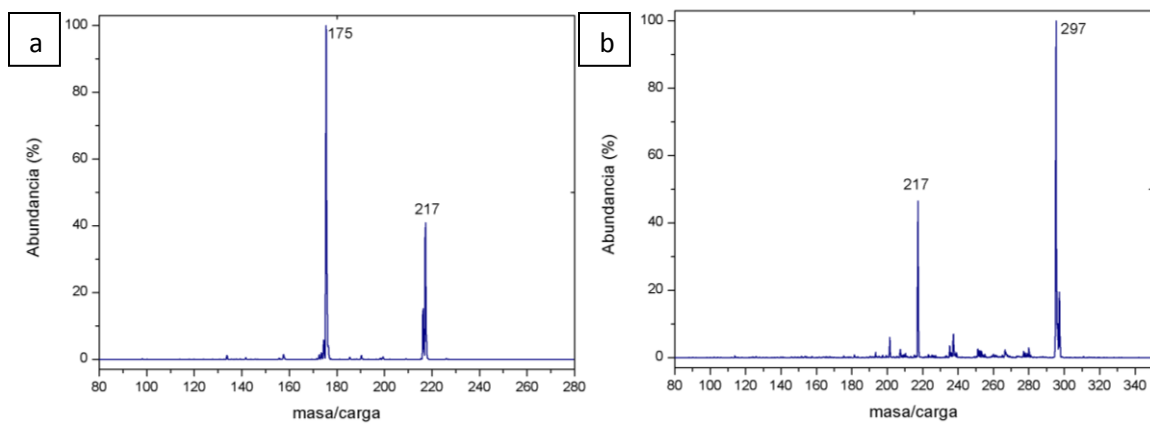


Figura 17. a) Fragmentación del ion de m/z 217; b) Fragmentación del ion de m/z 297.

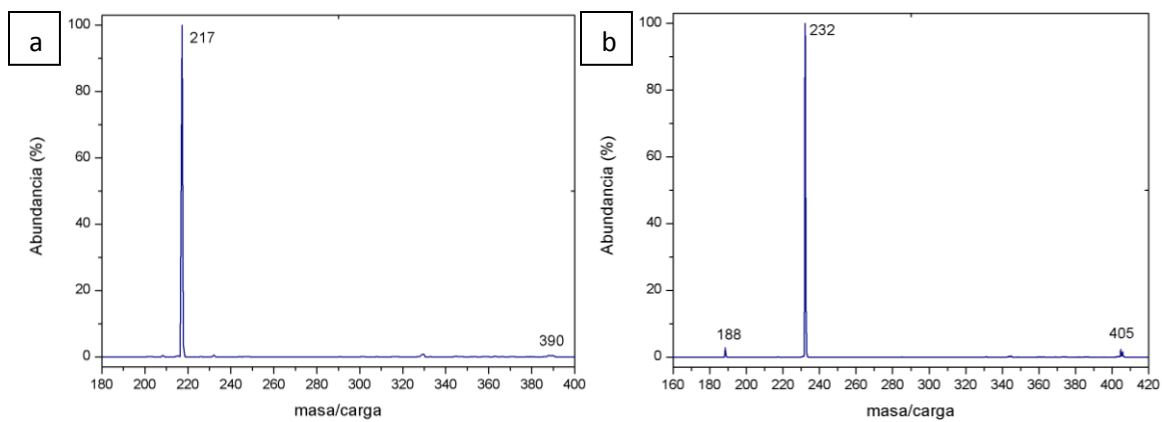
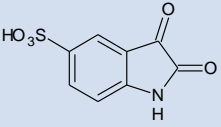
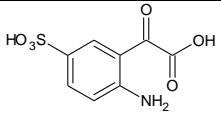
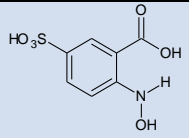
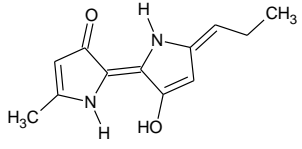
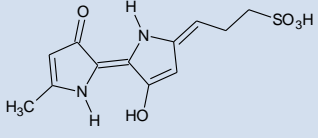
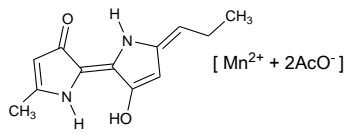
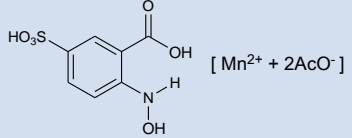


Figura 18. a) Fragmentación del ion de m/z 390; b) fragmentación del ion de m/z 232, procedente del ion de m/z 405.

Tabla 6. Iones fragmento de los principales productos de degradación de índigo carmín obtenidos con bionanocompositos de MnO₂ sintetizados con ultrasonido.

Estructura del ion detectado (ion principal)	Iones fragmento
 <p>227 Da → [227 - H]⁻ (m/z=226)</p>	<p>m/z=198 → [226-CO]⁻ m/z=170 → [198-CO]⁻</p>
 <p>245 Da → [245-H]⁻ (m/z=244)</p>	<p>m/z=226 → [244-H₂O]⁻ m/z=200 → [244-CO₂]⁻ m/z=172 → [200-CO]⁻ m/z=120 → [200-SO₃]⁻</p>
 <p>233 Da → [233-H]⁻ (m/z=232)</p>	<p>m/z=188 → [232-CO₂]⁻ m/z=144 → [188-H₂CNO]⁻</p>
 <p>218 Da → [218-H]⁻ (m/z=217)</p>	<p>m/z=175 → [217-C₃H₆]⁻</p>
 <p>298 Da → [298-H]⁻</p>	<p>m/z=217 → [297-SO₃]⁻</p>
 <p>391 Da → [391-H]⁻</p>	<p>m/z=217 → [390-Mn²⁺-2AcO]⁻</p>
 <p>406 Da → [406-H]⁻</p>	<p>m/z=232 → [405-Mn²⁺-2AcO]⁻</p>

b). Espectro de masas de la solución de degradación de índigo carmín con bionanocompositos de MnO_2 sintetizados con etanol.

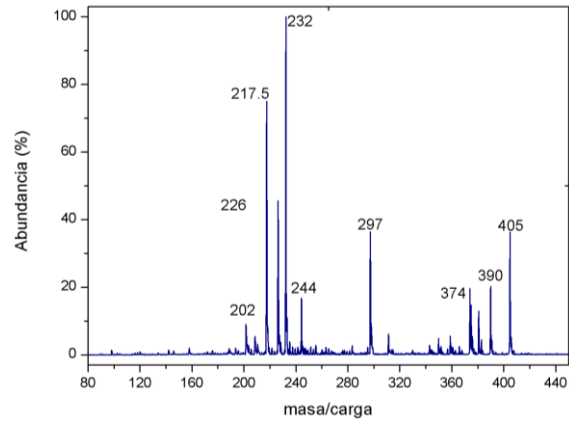


Figura 20. Espectro de masas de la solución de degradación de índigo carmín con bionanocompositos de MnO_2 (síntesis etanólica).