

SÍNTESIS *in-situ* Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO) SOBRE FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

EDINSON DAVID LÓPEZ HIGUERA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FALCULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

SÍNTESIS *in-situ* Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO) SOBRE FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

EDINSON DAVID LÓPEZ HIGUERA

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

2013

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	13
1. OBJETIVOS.....	14
1.1 Objetivo general.....	14
1.2 Objetivos específicos .....	14
2. MARCO TEÓRICO .....	15
2.1 Nanopartículas .....	15
2.2 Síntesis sonoquímica de nanopartículas .....	16
2.3 Figue.....	16
2.4 Fenoles y Colorantes .....	18
2.5 Tratamiento de agua contaminada con colorantes .....	20
2.6 Técnicas utilizadas .....	20
2.6.1 Espectroscopía de UV-Vis .....	20
2.6.2 Espectrometría de Rayos X.....	21
2.6.3 Reflectancia difusa.....	21
2.6.4 Microscopía de barrido electrónico o SEM .....	21
2.6.5 Espectrometría de Masas .....	21
2.6.6 Espectroscopia de IR/ATR.....	22
3. ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA .....	23
4. METODOLOGÍA .....	28
4.1 Materiales y Reactivos.....	28
4.2 Síntesis de Nanopartículas .....	28
4.2.1 Limpieza de las fibras de Figue .....	28
4.2.2 Síntesis sonoquímica de Nanopartículas .....	29
4.3 Caracterización de las Nanopartículas de ZnO en fibras de Figue .....	29
4.3.1 Identificación de Nanopartículas en Solución.....	29
4.3.1.1 Espectroscopía ultravioleta .....	30
4.3.2 Identificación de Nanopartículas sobre la superficie de la fibra.....	30

4.3.2.1 Espectroscopía ultravioleta de reflectancia difusa.....	30
4.3.2.2 Difracción de Rayos X.....	31
4.3.2.3 Espectroscopía infrarroja ATR.....	32
4.3.2.4 Microscopía de barrido electrónico (FESEM).....	32
4.4 Ensayo de degradación de moléculas contaminantes en agua.....	32
4.4.1 Eliminación de colorantes en agua (índigo carmín y azul de metileno) .....	32
4.4.2 Degradación de colofenoles en agua.....	32
4.4.2.1 Identificación de productos de degradación de fenoles por espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI-MS) .....	33
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	34
5.1 Síntesis de nanopartículas.....	34
5.1.1 Tratamiento inicial de las fibras de Fique.....	34
5.2.2 Síntesis de nanopartículas en solución acuosa .....	34
5.3 Síntesis sonoquímica de nanopartículas de ZnO.....	40
5.3.1 Reflectancia Difusa de las Fibras modificadas.....	40
5.3.2 Espectroscopía de IR/ATR de las fibras modificadas .....	43
5.3.3 Análisis microscópico de las fibras modificadas .....	46
5.3.4 DRX fibras modificadas.....	54
5.4 Desarrollo de la aplicación .....	57
5.4.1 Degradación de colorantes.....	57
5.4.2 Degradación de clorofenoles.....	60
6 CONCLUSIONES .....	69
RECOMENDACIONES .....	71
BIBLIOGRAFÍA.....	72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del ZnO Wurtzita Hexagonal	15
Figura 2. Estructura de la celulosa	18
Figura 3. Mecanismo de oxidación del fenol en fase acuosa.	20
Figura 4. Estructura molecular de la celulosa cationizada.	24
Figura 5. Fotografía y fluorescencia de las células antes y después de ser impregnadas con nanopartículas de ZnO.	25
Figura 6. A la derecha HRTEM de nanopartículas de Pt en fibra de carbono. Izquierda HRTEM de nanopartículas de Pd.	26
Figura 7. a) HRSEM Fibras de algodón sin modificar, b) HRSEM Fibras de algodón modificadas con nanopartículas de ZnO.	27
Figura 8. Esquema de la metodología empleada en el proyecto.	28
Figura 9. Fibras de Fique limpias.	29
Figura 10. Preparación de la muestra para análisis por espectroscopia UV-Vis RD.	31
Figura 11. a) Fibras de Fique suministradas por ASEDEFIQUE; b) Fibras de Fique limpias.	34
Figura 12. a) Espectro de UV-vis del precursor a dos diferentes concentraciones; b) Espectro de UV-vis del complejo formado a pH=8.	35
Figura 13. Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas de ZnO [35].	36
Figura 14. Espectros de UV-Vis de la mezcla de reacción (precursor 10 mM y pH 8) sometida a diferentes tiempos de irradiación ultrasónica, mostrando la presencia del complejo Zn-NaOH y NPs de ZnO.	37
Figura 15. Espectros de UV-Vis de las nanopartículas formadas a partir de un precursor con concentración 5mM y pH=8.	38
Figura 16. Espectros de UV-Vis de las nanopartículas formadas a partir de un precursor con concentración 20mM (Derecha) y 50mM a pH=8 (Izquierda).	39
Figura 17. Comparación de espectros de UV-Vis de una solución 50 mM a 25 minutos de irradiación no estabilizada con una estabilizada con 2-Propanol.	40
Figura 18. Espectro de Reflectancia Difusa de las fibras de fique modificadas a 10 mM y pH=8 usando como blanco fibras limpias de Fique.	41

Figura 19. Espectro de Reflectancia Difusa de fibras de fique modificadas a 10 mM y pH=8 tomando como blanco sulfato de bario.	42
Figura 20. Espectro de IR/ATR de las fibras limpias sin modificar.	43
Figura 21. Espectro de IR/ATR de la fibras modificadas con nanopartículas de ZnO a diferentes tiempos de irradiación y concentración de precursor de 10 mM.	44
Figura 22. Espectro de IR/ATR de ZnO, tomado de SDBS.	44
Figura 23. Figura comparativo entre las fibras limpias (arriba), y las fibras modificadas (abajo).	46
Figura 24. Micrografía de las fibras limpias.	47
Figura 25. Microscopia y EDS de las fibras (CMC) sin modificar.	47
Figura 26. Micrografía fibras modificadas CMC con nanopartículas de ZnO 1 mM, a) pH=8, irradiación continua; b) pH=8, irradiación pulsos 1 s; c) pH=10, irradiación continua; d) pH=10, irradiación pulsos 1 s.	49
Figura 27. Micrografía fibras modificadas con nanopartículas de ZnO 5 mM, a) pH=8, irradiación continua; b) pH=8, irradiación pulsos 1 s; c) pH=10, irradiación continua; d) pH=10, irradiación pulsos 1 s.	50
Figura 28. EDS ensayo de concentración 5 mM, 20 minutos irradiación, pH=8 y pulsos de 1 segundo.	51
Figura 29. Micrografía fibras modificadas con nanopartículas de ZnO 10 mM, a) pH=8, irradiación continua; b) pH=8, irradiación pulsos 1 s; c) pH=10, irradiación continua; d) pH=10, irradiación pulsos 1 s.	52
Figura 30. Micrografías fibras modificadas 20 mM. A la izquierda se observa la dispersión de las nanopartículas a lo largo de la superficie de la fibra. A la derecha se observa el tamaño de algunas de las nanopartículas representativas.	53
Figura 31. Micrografías fibras modificadas 50 mM. A la izquierda se observa la dispersión de cristales a lo largo de la superficie de la fibra. A la derecha se observa el tamaño de algunos cristales.	54
Figura 32. DRX Nanopartículas forma sólida de ZnO, reportado en literatura (Izquierda), tomado al sólido recuperado (Derecha).	54
Figura 33. Perfil de DRX de fibras de Fique limpias.	56
Figura 34. Espectro de DRX de fibras de Fique modificadas en su superficie con nanopartículas de ZnO a diferentes concentraciones de precursor.	57

Figura 35. Espectro de UV-Vis de la solución de índigo carmín 20 ppm a 0 minutos y 60 minutos con fibras modificadas, pH basico.	58
Figura 36. Espectro de UV-Vis de la solución de índigo carmín 20 ppm a 0 minutos y 60 minutos con fibras modificadas, pH ácido.	59
Figura 37. Espectro UV-Vis de las soluciones de índigo 20 ppm, índigo mas peróxido 60 minutos e índigo mas peróxido mas fibras modificadas 60 minutos.	60
Figura 38. Espectro ESI-MS de solución patrón de clorofenoles.	61
Figura 39. Abundancia vs tiempo de exposición de los clorofenoles dada su m/z.	64
Figura 40. Espectro de masas luego de 60 minutos de exposición con las NPs.	65
Figura 41. Abundancia vs tiempo de formación de nuevas moléculas.	66
Figura 42. Espectro de fragmentación de masas de m/z 241	67
Figura 43. Posible mecanismo de degradación de 4-cloro-2-metilfenol.	68

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Composición Química del Fique	17
Tabla 2. Características equipo de rayos X.	31
Tabla 3. Moléculas de clorofenoles y Espectro m/z.	62

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS *in-situ* Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC (ZnO) SOBRE FIBRAS DE FIQUE Y SU APLICACIÓN EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS\*

**AUTOR:** EDINSON DAVID LÓPEZ HIGUERA, MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** FIBRAS DE FIQUE, ÓXIDO DE ZINC, NANOPARTÍCULAS, DEGRADACIÓN, SÍNTESIS SONOQUÍMICA.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de óxido de zinc sobre la superficie de fibras de fique por el método de coprecipitación asistida por ultrasonido. Los materiales sintetizados se caracterizaron por diversas técnicas, las cuales permitieron demostrar la presencia de nanopartículas de ZnO sobre la superficie de la fibra y su morfología.

Los resultados obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa en el ultravioleta no fueron contundentes dado que las nanopartículas de ZnO tienen propiedades de filtro UV y absorben este tipo de radiación. Por medio de espectroscopia de rayos X se constató la formación de nanopartículas de ZnO en la superficie de las fibras, observándose las señales de los planos característicos de este compuesto. Para determinar la morfología de las nanopartículas se utilizó SEM, el cual mostró un tamaño de partícula que oscila entre los 100 y 400 nm y presentan forma ovoide.

Las fibras modificadas con nanopartículas de ZnO fueron utilizadas para realizar ensayos de degradación de contaminantes en aguas. Para esta pruebas se utilizaron soluciones de compuestos patrón de colorantes (índigo carmín y azul de metileno) y clorofenoles (2,4-diclorofenol, 4-cloro-3-metilfenol, 2-nitrofenol, 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol). El seguimiento a la reacción se realizó utilizando espectroscopia de UV-Vis y espectrometría de masas. Los resultados muestran que las fibras modificadas con nanopartículas de ZnO pueden degradar moléculas fenólicas de interés ambiental como los clorofenoles. En cuanto a los colorantes se concluyó que los biocompositos de ZnO no facilitan la degradación de estas moléculas.

---

\* Proyecto de grado.

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

## ABSTRAC

**TITLE:** SYNTHESIS in-situ AND CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE (ZnO) ON FIQUE FIBER AND ITS APPLICATION IN THE DEGRADATION OF POLLUTANTS IN WATER\*

**AUTHOR:** EDINSON DAVID LÓPEZ HIGUERA, MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ.\*\*

**KEY WORDS:** FIQUE FIBERS, ZINC OXIDE, NANOPARTICLES, DEGRADATION, SYNTHESIS SONOCHEMISTRY.

In this paper were synthesized zinc oxide nanoparticles on the surface of fique fibers by the coprecipitation method assisted by ultrasound. The synthesized materials were characterized by various techniques, which permit to demonstrate the presence of ZnO nanoparticles on the surface of the fiber and its morphology.

The results obtained by diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet were not conclusive because ZnO nanoparticles have properties of UV filter and absorb this type of radiation. Through X-ray spectroscopy confirmed the formation of ZnO nanoparticles in the surface of the fibers, showing the planes characteristic signals for this compound. To determine the morphology of the nanoparticles was used SEM, which showed a particle size between 100 and 400 nm and have an ovoid shape.

The modified fibers with ZnO nanoparticles were used for testing of degradation of contaminants in water. For this test compound solutions were used pattern of dyes (indigo carmine and methylene blue) and chlorophenols (2,4-dichlorophenol, 4-chloro-3-methylphenol, 2-nitrophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol) . The reaction monitoring is performed using UV-Vis spectroscopy and mass spectrometry. The results show that fibers ZnO nanoparticles modified phenolic molecules can degrade environmental interest as chlorophenols. As dyes biocomposite was concluded that no ZnO facilitate the degradation of these molecules.

---

\* Degree Project.

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

## INTRODUCCIÓN

Los óxidos de zinc actualmente juegan un papel muy importante en la industria cosmética y textil por sus propiedades antibacterianas y de filtro UV [1,2]. Estas sustancias también se utilizan en procesos de remediación ambiental para la degradación de contaminantes en agua como fenoles y pesticidas.

Actualmente dadas las problemáticas ambientales que se observan tanto a nivel nacional, como global se han realizado diversas investigaciones sobre la aplicación de diferentes materiales nanoestructurados para contrarrestar los múltiples daños ambientales que generan las actividades productivas de los seres humanos. Los derivados del fenol se utilizan en múltiples aplicaciones industriales. Sin embargo, estos compuestos son también los contaminantes más comunes presentes en residuos tóxicos que se vierten a las corrientes hídricas. El fenol es letal para los peces a bajas concentraciones (5-25 mg/l) y es catalogado por la EPA como contaminante de alta prioridad. Regulaciones ambientales proponen que la cantidad de fenoles en el agua potable no puede ser mayor a 0.0005 mg/l [3].

Con la intención de desarrollar nuevos materiales con aplicaciones ambientales se sintetizaron nanopartículas de ZnO sobre fibras de fique. Estos materiales se caracterizaron y su capacidad de degradación se probó usando soluciones modelo de clorofenoles y colorantes. La síntesis *in-situ* del material nanoparticulado sobre la superficie de las fibras de fique, y no en solución acuosa, evita el uso de sustancias encapsulantes para impedir la aglomeración y posterior precipitación de las nanopartículas. El método de síntesis desarrollado permite obtener partículas discretas y uniformemente dispersas sobre la superficie del material.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 Objetivo general**

Sintetizar nanopartículas de óxido de zinc sobre un soporte natural de fibra de fique, caracterizar el material obtenido y evaluar su aplicación en la degradación de contaminantes en aguas.

### **1.2 Objetivos específicos**

Diseñar un procedimiento para la síntesis *in-situ* de nanopartículas de ZnO sobre fibras de Fique.

Establecer los parámetros óptimos de síntesis en términos de agente precursor, oxidante y tiempos de reacción.

Caracterizar las fibras modificadas con nanopartículas de ZnO por medio de técnicas espectroscópicas y microscópicas.

Investigar las propiedades de las fibras modificadas en procesos de degradación de contaminantes en agua.

## 2. MARCO TEÓRICO

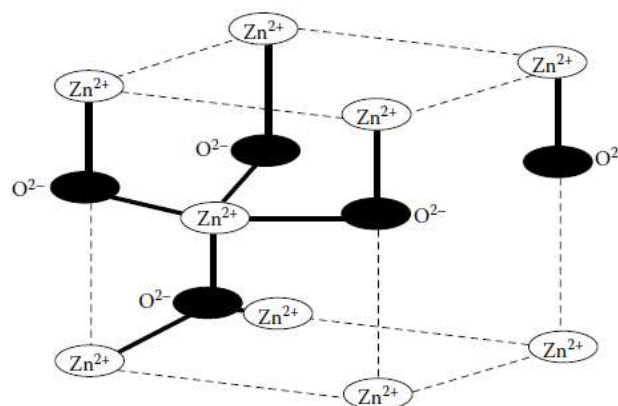
### 2.1 Nanopartículas

Las nanopartículas, son agregados de átomos o moléculas con una morfología menor a una décima de micrómetro. Aunque no hay un estándar sobre el tamaño máximo o mínimo de un nanomaterial, algunos textos proponen tamaños de 1 a 100nm. Las nanopartículas poseen diversas propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas, entre otras [4].

Las nanopartículas de óxidos de metales de transición son de gran interés debido a las aplicaciones que pueden tener en procesos de remediación ambiental. Por ejemplo, las nanopartículas de ZnO presentan actividad bactericida, actúan como catalizadores y actualmente han atraído la atención en el área de energías alternativas debido a que pueden ser útiles en la fabricación de fotoceldas.

El óxido de zinc ZnO es un material semiconductor, que existe en tres diferentes formas: Wurtzita (hexagonal), Blenda de Zinc (cúbico) y Rocksalt (cúbico), Siendo la Wurtzita la más estable de las estructuras del ZnO a condiciones ambientales a diferencia de las otras (Figura 1.) [5].

Figura 1. Estructura del ZnOWurtzita Hexagonal



Entre las propiedades más importantes que posee el ZnOnanoparticulado están la capacidad fotocatalítica, conductividad eléctrica, absorción en UV, y capacidad de

foto-oxidación frente a las especies biológicas y antimicrobianas. Además, el ZnO se considera generalmente como un material seguro para los seres humanos y los animales, y se ha utilizado ampliamente en la formulación de productos de cuidado personal [6].

## **2.2 Síntesis sonoquímica de nanopartículas**

La síntesis sonoquímica de nanopartículas en solución acuosa se ha estudiado ampliamente. Este método permite obtener nanopartículas dispersas en solución sin utilizar grandes cantidades de base (NaOH o LiOH). La síntesis se realiza irradiando con ultrasonido una solución de metal de transición a un pH determinado en presencia de un estabilizador que evita la aglomeración y mejora la dispersión de nanomaterial en solución [7, 8].

## **2.3 Fique**

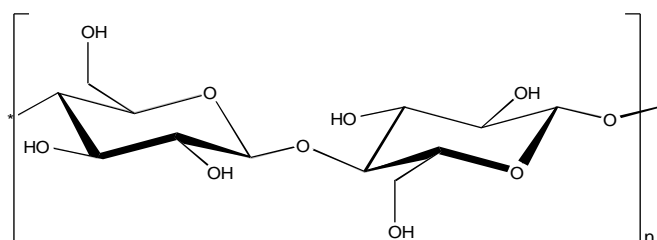
El fique es una planta de gran tamaño, que pertenece al reino *Vegetal*, *PhylumSpermatophyta*, *Clase Angiospermae*, *Subclase Monocotyledonea*, *Orden Liliflorae*, *Familia Agavaceae*, *Genero Furcraea*, *Nombre Fique*, *Cabuya*, *Penca*, *Fique perulero*, *magüey*. Su altura está comprendida entre los 2 y los 7 metros y posee unas hojas anchas de 10 a 20 centímetros de grosor, según la especie pueden tener espinas en los bordes de las hojas, algún tipo de mancha característica e incluso diferentes colores. Su flor es de color blanco verdoso, llamada magüey o escapo; la planta sólo florece una vez en su ciclo de vida. En cuanto a su composición las fibras de fique contienen celulosa, lignina y resinas; y metales como Calcio, Magnesio y Zinc. El porcentaje de estas sustancias determina las propiedades de la fibra. En la tabla 1 se observa la composición del fique [9].

Tabla 1. Composición Química del Fique

<b>Composición Química de la Hoja de Fique.</b>				
<b>Jugo</b>		<b>Fibra</b>	<b>Bagazo</b>	
Clorofila	Alquitranes	Cenizas	Cenizas	Magnesio
Carotenoides	Agua	Celulosa	Proteínas	Sodio
Saponinas Azucares	Lignina	Resinas, ceras y grasas	Compuestos Nitrogenados	Cobre
Resinas	Calcio	Lignina	Calcio	Hierro
Flavonoides y Ácidos Orgánicos	Lipoides y Fosforo	Pentosanos	Fosforo	Zinc

La celulosa es el principal componente estructural de la materia vegetal. Muchas plantas llegan a tener hasta el 90% o más en su composición, como el caso del algodón que contiene un aproximado de 94% de celulosa. En su forma estructural la celulosa es un polisacárido, que está formado por unidades de D-glucosa, las cuales a su vez están unidas por medio de enlaces glicosídicos $\beta(1,4)$ . La figura 2, ilustra la forma estructural de la celulosa y cómo están enlazadas las unidades de glucosa [10].

Figura 2. Estructura de la celulosa



Las propiedades mecánicas de las fibras extraídas de diferentes clases de plantas, determinan su aplicación industrial. Por ejemplo las fibras de fique poseen alta resistencia mecánica, que permite su uso en condiciones extremas y en soluciones básicas o ácidas, sin que se evidencie cambio significativo en la morfología de la fibra.

#### 2.4 Fenoles y Colorantes

Los fenoles son compuestos orgánicos que tienen uno o más grupos hidroxilo unidos a anillos aromáticos, su fórmula general es Ar-OH. Muchas de las propiedades que tienen los fenoles son análogas a los alcoholes. El grupo hidroxilo tiene una gran influencia en las propiedades físicas de los fenoles, ya que permite que estos puedan formar puentes de hidrógeno con otras moléculas de fenol. Por consiguiente los fenoles presentan mayores puntos de fusión y ebullición, también son solubles en agua a comparación de otras sustancias. Una propiedad muy importante de los fenoles es su acidez, son más ácidos que un alcohol pero menos que un ácido carboxílico. El fenol proviene del alquitrán de hulla y es la principal materia prima para la preparación de aspirina y colorantes [11].

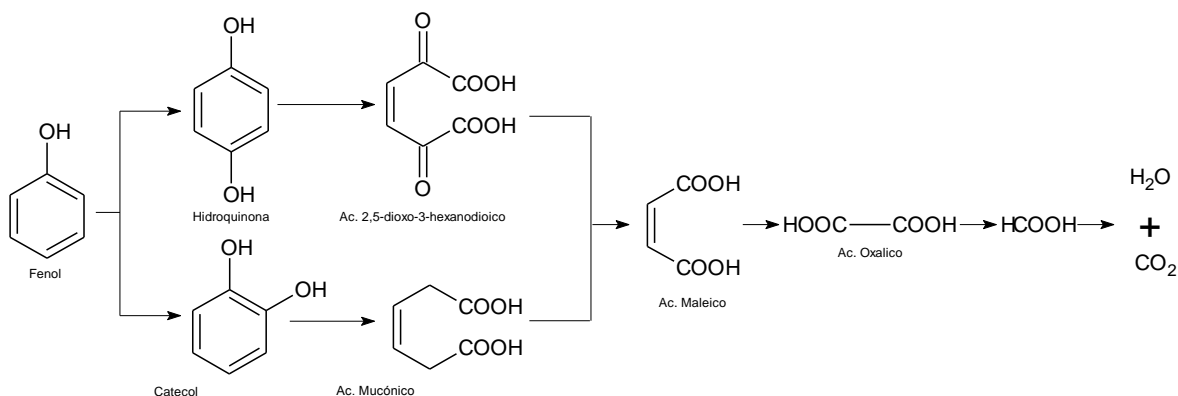
Los compuestos fenólicos están presentes en los efluentes de numerosas industrias, entre las que destacan las siguientes: química (detergentes, colorantes, pesticidas, explosivos, producción de resinas, nylon, plastificantes, desinfectantes, drogas, aditivos para aceites), petroquímica (refinamiento del petróleo), farmacéutica, galvánica, textil, agroalimentaria, forestal (papel, pulpa), siderúrgica

y fotográfica (reveladores), entre otras. Como es sabido, los compuestos aromáticos como el fenol y sus derivados son sustancias corrosivas y tóxicas muy peligrosas para la salud humana y para el medio ambiente. Su impacto negativo se ve agravado porque son difíciles de degradar y eliminar.

Los fenoles de tipo sintéticos son los fabricados por el hombre o liberados como resultado de las diversas actividades industriales. Los polifenoles se utilizan en la preparación de medicamentos, específicamente derivados del ácido salicílico. Así mismo, son materia prima en la industria de materias plásticas (fenoplastos) y de textiles. Se usan además para refinar petróleo, fabricar colorantes, entre otros. De los fenoles sintéticos, los clorofenoles son los más comunes, son altamente tóxicos y persistentes en el ambiente, ejemplo de estos son: el pentaclorofenol (PCP) y el tetraclorofenol (TCP) que se utilizan en la preparación de plaguicidas (fungicidas y herbicidas) y en la industria de la pulpa del papel, así como en conservadores de la madera.

La oxidación del fenol en fase acuosa transcurre de acuerdo con un mecanismo de radicales libres, caracterizado por un periodo de inducción durante el cual se oxida una pequeña fracción del fenol inicial, al que sigue una etapa rápida de degradación donde se oxida todo el fenol restante y la mayor parte de los intermedios formados. El radical hidroxilo juega un importante papel debido a su elevada reactividad y poder oxidante (Figura 3)[12].

Figura 3. Mecanismo de oxidación del fenol en fase acuosa.



Los colorantes pueden extraerse de plantas o ser producidos artificialmente en la industria. Son sustancias orgánicas que poseen la característica de fluorescencia, dando color a sustancias incoloras. Sus moléculas están constituidas por tres grupos funcionales, el cromóforo (grupo que absorbe la luz), auxocromos y por último el solubilizador [13, 14].

## 2.5 Tratamiento de agua contaminada con colorantes

En la actualidad existen diversas tecnologías para el tratamiento de agua contaminada con colorantes, las más comunes son: procesos de oxidación con  $H_2O_2$  activados por luz UV, procesos avanzados de oxidación con el reactivo Fenton, coagulación electroquímica, y tratamientos biológicos (bacterianos o fúngicos). Estos procesos de eliminación son de alto costo y algunos producen residuos peligrosos [13, 15, 16, 17].

## 2.6 Técnicas utilizadas

### 2.6.1 Espectroscopía de UV-Vis

Utiliza radiación electromagnética que va desde los 160nm a los 1200nm aproximadamente, estas regiones serían el visible, ultravioleta e infrarrojo cercano. La radiación absorbida por las moléculas produce una serie de transiciones electrónicas las cuales se pueden cuantificar. Se utiliza en el campo de la inorgánica para observar transiciones de energía en complejos inorgánicos [18].

### **2.6.2 Espectrometría de Rayos X**

Al igual que otras técnicas ópticas, esta se basa en la medición de emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. El intervalo de las longitudes de onda de los rayos X está comprendido desde  $10^{-5}$  Å hasta 100Å, aunque en la técnica de espectrometría no se utiliza la totalidad del intervalo de radiación, si es utilizada para la determinación de los elementos de la tabla periódica con número atómico superior al del sodio [19].

### **2.6.3 Reflectancia difusa**

Es una forma de la espectroscopía UV-Vis, que permite el estudio de sustancias sólidas. Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de luz 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 depende de las características químicas de la sustancia. El análisis de los espectros de reflectancia difusa es útil en la identificación y caracterización de diferentes tipos de óxidos de metales de transición y de material nanoparticulado [20].

### **2.6.4 Microscopía de barrido electrónico o SEM**

Utiliza un haz de electrones para formar una imagen, la cual tiene alto enfoque lográndose observar una fracción de la muestra. La preparación de la muestra para un análisis por SEM es relativamente fácil ya que lo único que se requiere es que esta sea conductora. De no ser conductora o poco conductora, se le aplica una capa de carbono o algún metal sobre la superficie de la muestra para que pueda conducir [21].

### **2.6.5 Espectrometría de Masas**

La espectrometría de masas es una técnica en la cual se producen iones de un analito dado por diferentes métodos de ionización, luego de formar los iones estos son separados en un analizador, el cual los agrupa teniendo en cuenta su relación m/z. Dependiendo del equipo que se esté utilizando se pueden llegar a tener

buenos resultados ya que la espectrometría de masas se ve limitada en la producción de los iones debido a las diversas fuentes de ionización [22].

### **2.6.6 Espectroscopia de IR/ATR**

La técnica de espectroscopía de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones Señal/Ruido (S/N) elevadas.

La celda ATR (Attenuated Total Reflection) es un aditamento utilizado en el equipo de FTIR, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito [23].

### **3. ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA**

Actualmente se han implementado nuevos métodos industriales para mejorar las propiedades físicas, químicas y mecánicas, de las fibras naturales. Hoy día se pueden encontrar prendas de vestir funcionales, como las que ofrecen protección UV y propiedades antibacterianas. Muchas de las modificaciones actuales se basan en la deposición de nanopartículas de metales de transición, que confieren a la fibra propiedades como color, material antibacterial y filtro UV.

Existen diversas clases de fibras naturales blandas como la lana, algodón y seda, y otras duras como el Fique. Esta propiedad de dureza permite que las fibras sean sometidas a tratamientos químicos fuertes sin alterar las cualidades de la fibra [9].

El objetivo de las investigaciones en fibras naturales en procesos de remediación ambiental, es promover una sostenibilidad social y ambiental. Partiendo de fibras naturales y realizando modificaciones en su estructura se obtienen fibras con propiedades aplicadas a la remediación ambiental.

Otro tipo de fibras no naturales son las de carbono, estas poseen gran resistencia mecánica y capacidad de tolerar tratamientos fuertes. Es así, como se estudian las propiedades de esta fibra con agregados de nanopartículas en la formación de filtros para el tratamiento de aguas residuales.

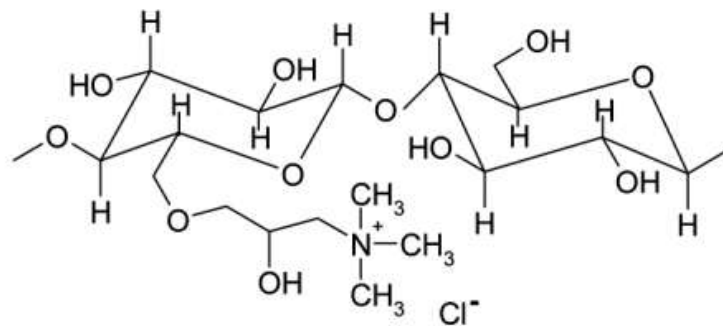
La problemática ambiental que se vive actualmente producto del consumismo y la masificación de las empresas, ha llegado a contaminar grandes extensiones de tierra y reservas de agua, como fuentes acuíferas, ríos e incluso el mar. Las fibras modificadas con nanopartículas de óxidos de metales de transición poseen propiedades catalíticas con la capacidad de degradar compuestos altamente contaminantes, en menos contaminantes o incluso eliminarlos en su totalidad del agua.

La modificación de las fibras con nanopartículas se realiza sumergiendo las fibras en soluciones diluidas de sales de metales de transición para posteriormente

realizar una reducción, o una descomposición, y formar la nanopartícula en la superficie. No obstante, existen otros métodos de formación de nanopartículas. En medio acuoso las nanopartículas están suspendidas en solución, para evitar su agregación y posterior precipitación, se utilizan agentes encapsulantes como el PVP (polivinilpirrolidina), u otro polímero que no permita este fenómeno [24, 25].

Para la síntesis de nanopartículas de óxidos de metales de transición sobre la superficie de las fibras naturales no existe un procedimiento estándar. Por ejemplo la síntesis de nanopartículas de oro requiere una cationización previa de la superficie de las fibras, la figura 4 muestra la estructura de la celulosa luego del proceso de cationización.

Figura 4. Estructura molecular de la celulosa cationizada.

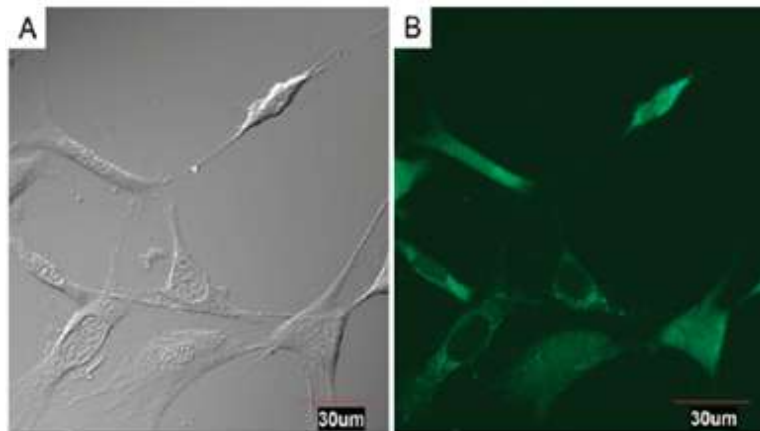


Debido a que el metal se encuentra en solución acuosa y está acomplejado por átomos negativos de cloro (Cl<sup>-</sup>), la cationización de la fibra se realiza con una sal de amonio cuaternaria. Así se obtiene una carga positiva a lo largo de la superficie de la fibra que ayuda a la formación de nanopartículas [26].

Por otra parte, la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc se realiza mediante la interacción directa entre la solución metal y la fibra. Este procedimiento no genera residuos contaminantes y se puede considerar como una síntesis verde. Investigaciones muestran que es posible sintetizar nanopartículas de ZnO coloreadas. Para que emitan radiación es necesario excitarlas, y luego observar la emisión de luz verde en UV-Vis. La síntesis se realiza en medio acuoso con

acetato de zinc y etanol absoluto como medio o solvente, seguido de un tratamiento con hidróxido de litio con control del pH. Según la acidez o basicidad de las nanopartículas pueden emitir radiación. Esta aplicación de fluorescencia permite realizar estudios a organismos unicelulares por medio de la implantación nanopartículas de ZnO en la células [27]. En la figura 5 se observa la discrepancia entre las células a las cuales se les implantaron nanopartículas en su interior, con respecto a las que no fueron modificadas.

Figura 5. Fotografía y fluorescencia de las células antes y después de ser impregnadas con nanopartículas de ZnO.

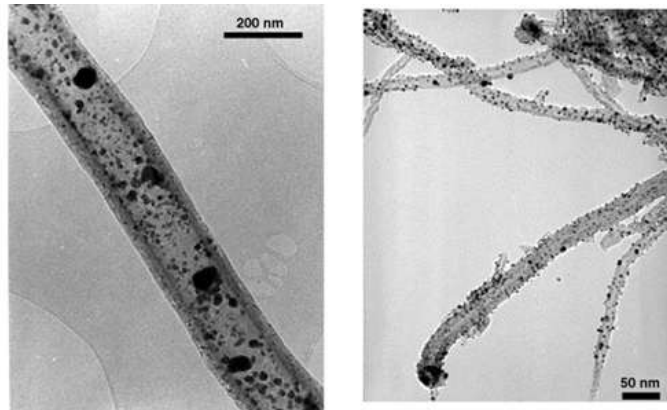


En la figura 5, se observa la morfología de las células sin nanopartículas y con nanopartículas figura A y B respectivamente. Esto demuestra que el uso de las nanopartículas de ZnO para estudiar la morfología de las células resulta muy interesante desde el punto de vista microbiológico. Las nanopartículas no solamente emiten color verde, también amarillo, azul y naranja, estos colores son producto de diferentes morfologías resultantes de la formación de las nanopartículas a diferente pH [27].

En otros reportes la síntesis de las nanopartículas de óxidos de metales, se realiza partiendo de una solución de la sal del metal usando como solvente agua o algún alcohol como etanol o 2-propanol. Seguidamente la solución del precursor es irradiada con ultrasonido, este proceso se realiza a 25 °C. Obtenidas las nanopartículas en medio acuoso se agregan al material que se fijaran. Por último

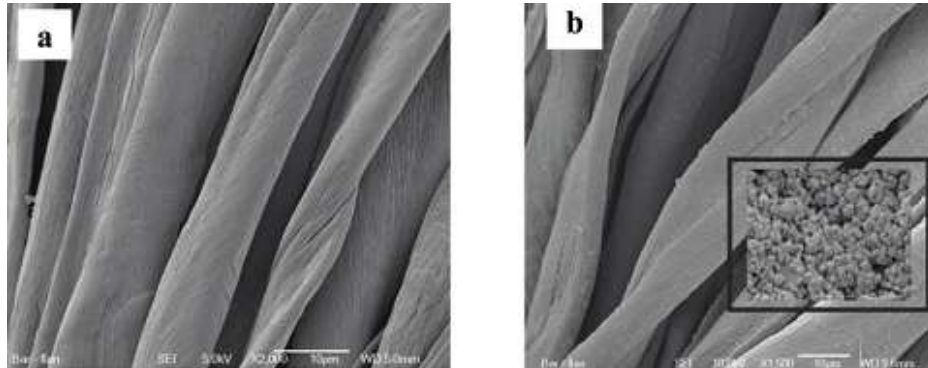
se somete la mezcla a calentamiento evaporando el solvente y dando como resultado la deposición de las nanopartículas sobre una fibra, en este caso de carbono. En la figura 6 se observan las nanopartículas depositadas en la superficie de las fibras de carbono [28].

Figura 6. A la derecha HRTEM de nanopartículas de Pt en fibra de carbono. Izquierda HRTEM de nanopartículas de Pd.



Los procedimientos de síntesis de nanopartículas en fibras naturales se concentran principalmente en el algodón, la fibra natural más común. El método de síntesis depende especialmente del metal. Para sintetizar nanopartículas de ZnO no se utilizan procesos agresivos que afecten la integridad de la fibra. Típicamente las fibras se sumergen en la solución de precursor durante un tiempo determinado. Pasado el tiempo se retiran y se sumergen en una solución básica (NaOH, LiOH o hidróxidos de amonio). Finalmente se calientan para convertir el  $M(OH)_n$  a  $M_2O_n$ , siendo M el metal y n el número de valencia del metal [29].

Figura 7. a) HRSEM Fibras de algodón sin modificar, b) HRSEM Fibras de algodón modificadas con nanopartículas de ZnO.



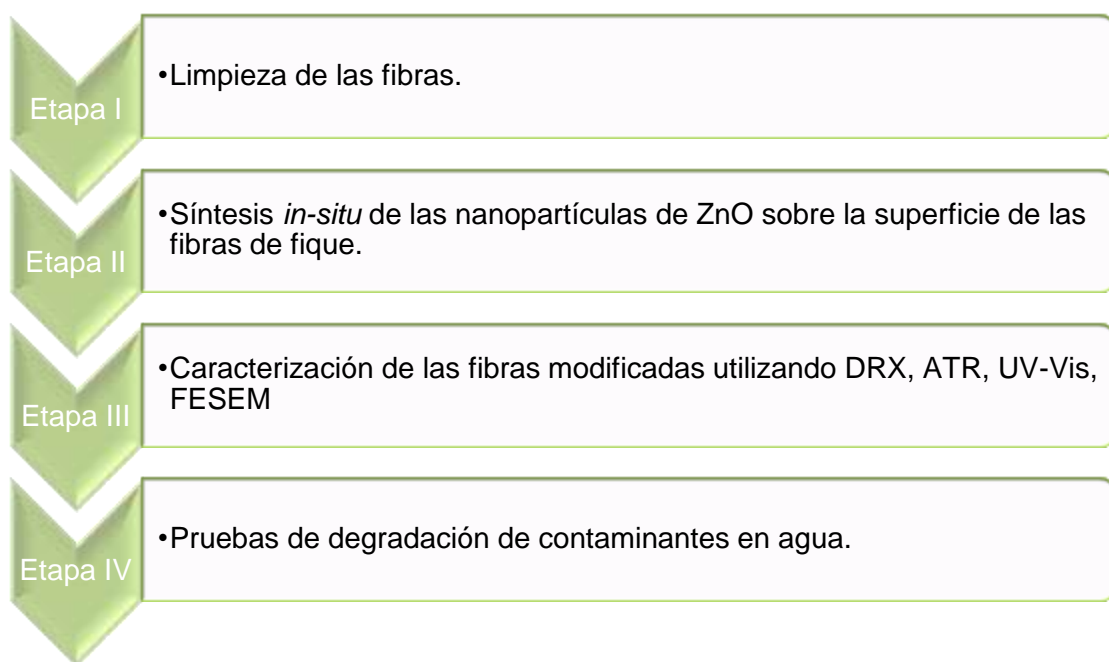
La figura 7, muestra la diferencia entre las fibras de algodón sin modificar (figura a) y las fibra que contienen nanopartículas de ZnO en su superficie (figura b). La modificación de este tipo de fibras es de gran importancia, teniendo en cuenta que una de las propiedades de las nanopartículas de ZnO es actuar como filtro UV con un 70% de efectividad. Esta propiedad permite la fabricación de fibras de algodón modificadas para uso en prendas de vestir. Por otra parte las nanopartículas de ZnO no solamente presentan propiedades como filtros UV, también poseen propiedades antibacterianas, fluorescentes, degradantes, catalíticas o fotocatalíticas [30, 31].

Las síntesis de nanopartículas se pueden realizar de diversas maneras, las más comunes son: Ensamblaje electrostático y síntesis In-Situ. En la primera aproximación donde las nanopartículas se sintetizan en solución y se encapsulan con un material de carga opuesta a la carga de la fibra; En la segunda las nanopartículas se sintetizan directamente sobre el material. En la síntesis existen diversos parámetros que permiten controlar la formación, morfología y distribución de las NPs, como son: concentración de metal precursor, pH de la solución. Las nanopartículas dependiendo del metal que estén formadas poseen diversas aplicaciones, algunas en común (antibacteriana, catalíticas y fotocatalíticas), otras no (filtro UV).

## 4. METODOLOGÍA

En la figura 8, se muestra el esquema de la metodología utilizada en el desarrollo del proyecto, que comprende las etapas de: obtención de la fibra, síntesis, caracterización y desarrollo de la aplicación.

Figura 8. Esquema de la metodología empleada en el 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 se prepararon con H<sub>2</sub>O desionizada (18.2μΩ). Los reactivos fueron comprados a Merck y los equipos para la caracterización fueron suministrados por la Universidad Industrial de Santander.

### 4.2 Síntesis de Nanopartículas

#### 4.2.1 Limpieza de las fibras de Fique

Las fibras de Fique crudas se limpian mediante un proceso de cepillado manual para eliminar impurezas y hacerlas más manejables. Posteriormente se someten a

lavado con agua destilada en un baño de ultrasonido por un tiempo de 60 minutos, seguido de un secado a 75 °C durante 24 horas aproximadamente, luego una vez más se realiza un cepillado para que las fibras queden sueltas (Figura 9).

Figura 9. Fibras de Fique limpias.



#### **4.2.2 Síntesis sonoquímica de Nanopartículas**

La síntesis de las nanopartículas se realizó siguiendo el método reportado por Alessio Becheri [32]. Las fibras de Fique limpias se sumergen en una solución de acetato de zinc (pH 8 o 10) con concentración variable (1, 5, 10, 20 y 50 mM) por un tiempo de exposición determinado (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y 60 minutos); entonces la mezcla de reacción se expone a radiación ultrasónica (750 watt, 20 kHz, 50%). Posteriormente se retiran las fibras de la solución, se escurren y lavan con agua desionizada, para finalmente secarlas a 70 °C durante 24 h.

Se realizó un ensayo adicional modificando la fibra cruda a carboximetil celulosa del 45% (CMC), con el fin de estudiar la deposición de las nanopartículas de ZnO sobre la superficie de la fibra a bajas concentraciones (1mM).

### **4.3 Caracterización de las Nanopartículas de ZnO en fibras de Fique**

#### **4.3.1 Identificación de Nanopartículas en Solución**

El seguimiento del progreso de la reacción en fase líquida se realizó por espectroscopía UV-Vis. El análisis del espectro UV-Vis de la mezcla de reacción es un método rápido y fácil para determinar la presencia de las NPs de ZnO, que

en solución exhiben una absorbancia característica a 370 nm. Por otra parte, como las soluciones de reacción con concentraciones de precursor de 20 mM y 50 mM presentaron problemas de agregación y precipitación de las NPs, que impedían su análisis UV-Vis, se estableció un procedimiento de estabilización de las NPs en solución utilizando diferentes alcoholes como aditivos (metanol, etanol y 2-propanol).

#### **4.3.1.1 Espectroscopía ultravioleta**

La toma de los espectros UV-Vis en solución se realizó con un espectrofotómetro UV-vis marca Merck SpectroquantPharo 300, utilizando como blanco agua desionizada

#### **4.3.2 Identificación de Nanopartículas sobre la superficie de la fibra**

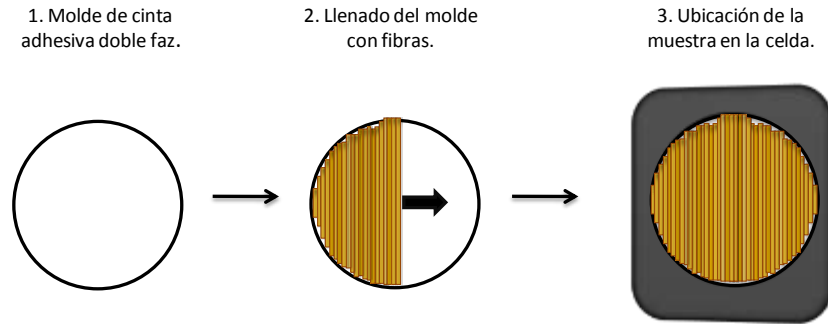
Se utilizaron metodologías analíticas de análisis superficial de sólidos para caracterizar los materiales biocompuestos resultantes. Las fibras modificadas se estudiaron por medio de ATR, DRX, SEM y Reflectancia Difusa UV-Vis. De esta manera se caracterizó el material en términos de modificaciones superficiales a la celulosa y de presencia, morfología y distribución de NPs de ZnO sobre la superficie.

##### **4.3.2.1 Espectroscopía ultravioleta de reflectancia difusa**

La toma de los espectros se realizó en un equipo UV-Vis marca Shimadzu 2401 PC. Los parámetros utilizados fueron: velocidad de escaneo media y slit 2.0 nm. Se tomaron los espectros en dos modalidades. Un bloque de muestras se tomó usando como muestra de referencia BaSO<sub>4</sub>; otro bloque se tomó usando como muestra de referencia fibras de fique limpias.

La preparación de las muestras se realizó adhiriendo una capa uniforme del compositesobre la superficie de una cinta con doble faz, que tenía la forma del portamuestras de equipo, como lo muestra la figura 10 [33].

Figura 10. Preparación de la muestra para análisis por espectroscopia UV-Vis RD.



#### 4.3.2.2 Difracción de Rayos X

La toma de los difractogramas se realizó con un equipo de DRX, D8 Advance de Bruker, bajo las condiciones experimentales que se muestran la tabla 2.

Tabla 2. Características equipo de rayos X.

Parámetro	Valor
Voltaje	40(kV)
Corriente	30(mA)
Rendija de Divergencia	Rendijas Soller Primario 2.5°
Muestreo	.01526° 2theta
Rango de Medición	.5-70° 2theta
Radiación	CuK <sub>α1</sub>
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	de 1 segundo

Cada una de las muestras fue montada en un portamuestra de polimetilmetracrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

#### **4.3.2.3 Espectroscopía infrarroja ATR**

La toma de los espectros infrarrojos de los compositos se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier marca Bruker, modelo Tensor 27, colocando las muestras directamente sobre una celda ATR de diamante.

#### **4.3.2.4 Microscopía de barrido electrónico (FESEM)**

El análisis superficial se realizó con el Microscopio Electrónico Quanta FEG 650 de FEI, en el modo de alto vacío, equipado con un detector de Electrones Secundarios “Everhart-Thornley Detector” (ETD). El análisis químico de la superficie mediante EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) fue realizado con el detector EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV (en. Mn K $\alpha$ ). Debido a sus características no conductoras, las muestras se recubrieron con grafito antes del análisis.

### **4.4 Ensayo de degradación de moléculas contaminantes en agua**

#### **4.4.1 Eliminación de colorantes en agua (índigo carmín y azul de metileno)**

Los ensayos se realizaron tomando alícuotas de 25 ml de una solución 20 ppm de colorante, a las cuales se agregaron 0.5 gramos de fibras modificadas con nanopartículas de ZnO. La mezcla de reacción se sometió a agitación durante diferentes periodos de tiempo (5, 10, 15, 20, 30, 60 minutos). El avance de la reacción se monitoreó por espectroscopía de UV-Vis.

#### **4.4.2 Degradación de colofenoles en agua**

Los ensayos se realizaron tomando alícuotas de 25 ml de una solución 20 ppm de una mezcla de clorofenoles (4-cloro-3-metilfenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol), a las cuales se agregaron 0.5 gramos de fibras modificadas con nanopartículas de ZnO. La mezcla de reacción se sometió a agitación durante diferentes periodos de tiempo (5, 10, 15, 20, 30, 60 minutos). El avance de la reacción se monitoreó por espectrometría de masas al igual que los colorantes.

#### **4.4.2.1 Identificación de productos de degradación de fenoles por espectrometría de masas con ionización por electrospray (ESI-MS)**

Las soluciones resultantes de los ensayos de decoloración se pasaron por un filtro de politetrafluoretileno (PTFE) 0.45  $\mu\text{m}$ , marca VWR. Las muestras filtradas se inyectaron en el espectrómetro de masas marca Bruker, modelo Amazon X, equipado con fuente de ionización por electrospray y analizador de trampa iónica.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Síntesis de nanopartículas

#### 5.1.1 Tratamiento inicial de las fibras de Fique

Las fibras suministradas por la Asociación de Fiqueros de SANTANDER, se sometieron a un proceso de un cepillado manual, seguido de un lavado en ultrasonido para eliminar sólidos, carbonatos y lignina. Evidentemente la apariencia de las fibras cambia después del proceso de limpieza tal y como se aprecia en la figura 11.

Figura 11. a) Fibras de Fique suministradas por ASEDEFIQUE; b) Fibras de Fique limpias.



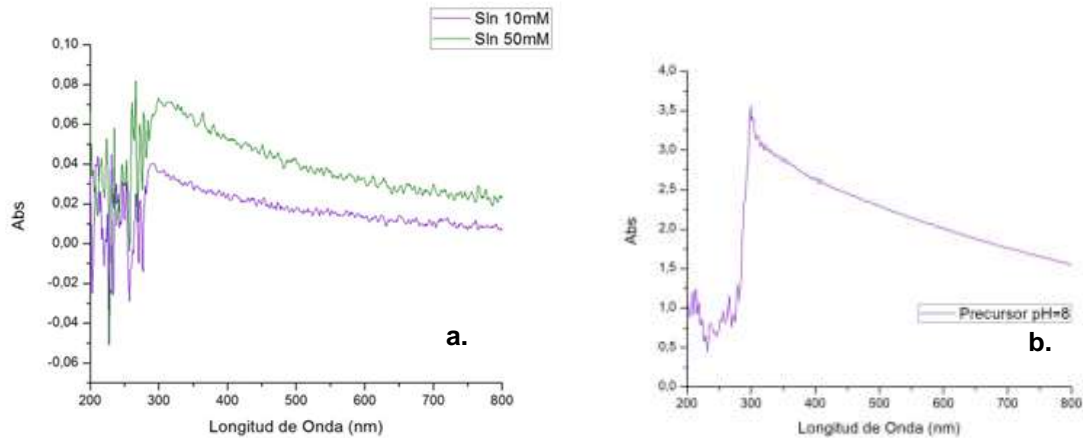
#### 5.2.2 Síntesis de nanopartículas en solución acuosa

Considerando que no se encontraron reportes en la literatura asociados con la síntesis de nanopartículas de ZnO sobre la superficie de fibras celulósicas duras, se tomó como punto de partida para el diseño experimental de síntesis una publicación reportada por Eric A. Meulenkaamp [34] en la cual se reporta la formación de nanopartículas de ZnO en soluciones acuosas.

Inicialmente se realizó el análisis UV-Vis a la solución de la sal precursora y al complejo que se forma al agregar NaOH cuando se ajusta el pH, con el fin de conocer los perfiles de absorbancia y de identificar las señales características de las especies presentes. La figura 12, muestra el perfil de absorción del precursor  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a) y del complejo formado a  $\text{pH}=8$  (b). Las transiciones observadas están por debajo de los 310 nm y se reporta que corresponden a la

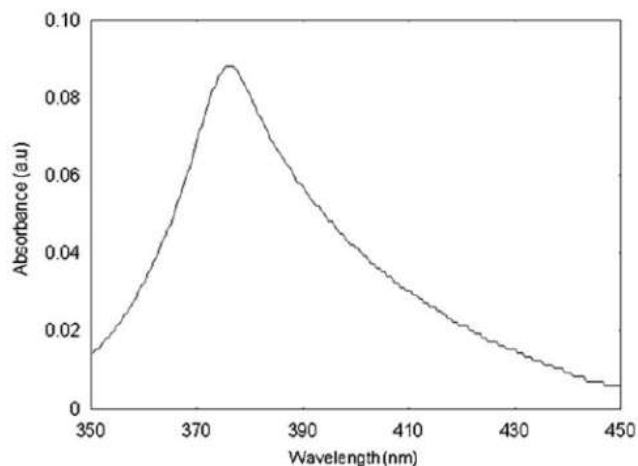
transición del estado fundamental  $[Ar] 4s^2 3d^{10}$  del Zn al estado excitado  $[Ar] 4s^2 3d^9 5s^1$ [37].

Figura 12. a) Espectro de UV-vis del precursor a dos diferentes concentraciones; b) Espectro de UV-vis del complejo formado a pH=8.



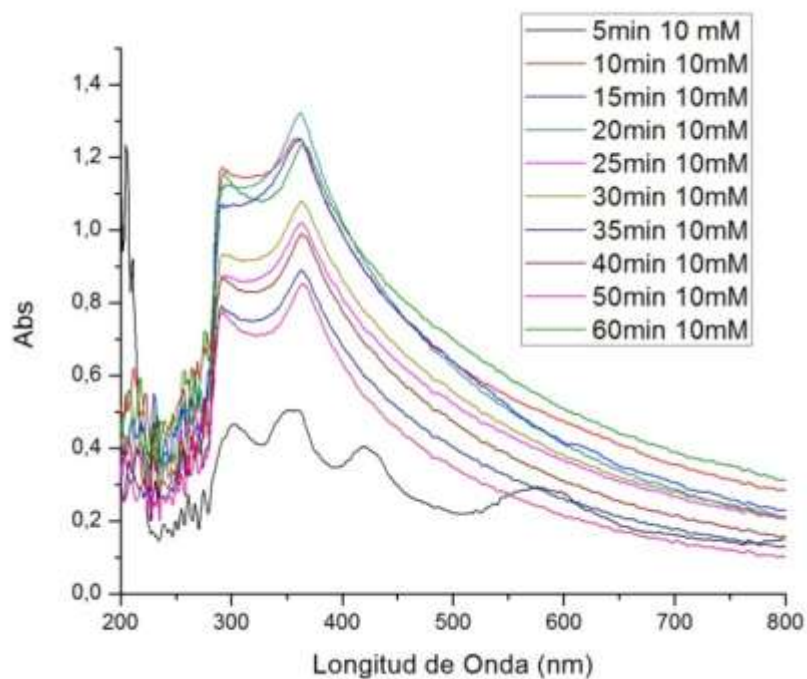
Realizando una comparación entre los espectros UV del precursor y el complejo de zinc formado, se observa que ambas especies presentan absorbancias por debajo de los 310 nm. Cuando se realiza la comparación de estas especies con la absorbancia típica de la nanopartículas de ZnO (Figura 13), se concluye que tanto el precursor como el complejo de zinc no interfieren con la señal característica en el espectro de absorción de las nanopartículas [35].

Figura 13. Espectro de absorción UV-vis de las nanopartículas de ZnO [35].



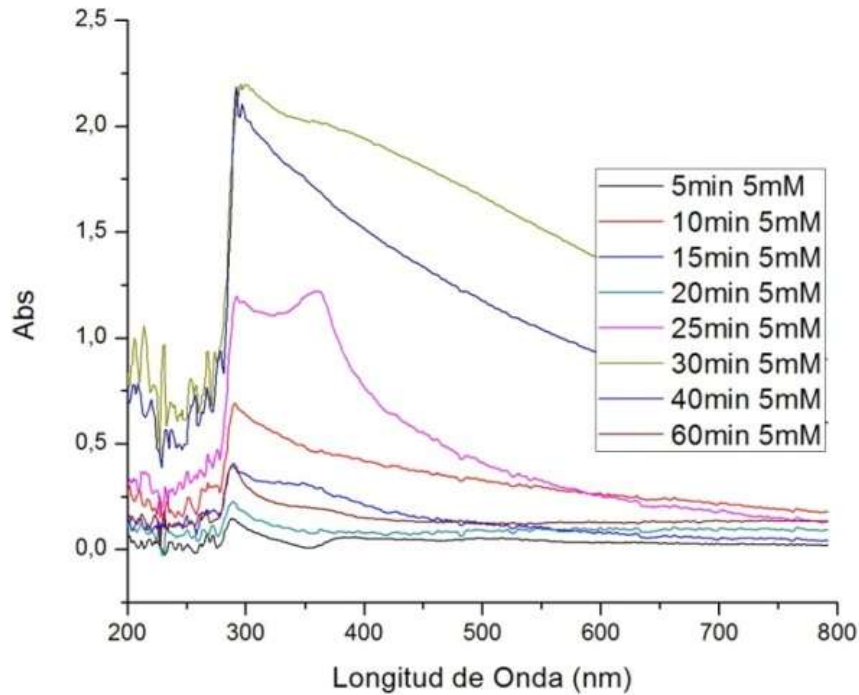
En la figura 14 se observan los espectros de UV-Vis de la mezcla de reacción (10 mM  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{pH}=8$ ) sometida a irradiación de ultrasonido por tiempos variables desde 0 hasta 60 minutos. El análisis UV-Vis de la mezcla de reacción indica que el máximo de absorbancia para la formación de nanopartículas de ZnO corresponde a 20 minutos de irradiación. A este tiempo existen en la solución, y probablemente en la superficie de las fibras, un mayor contenido de especies que absorben radiación a 370 nm. Tiempos de irradiación superiores a 20 minutos resultan en una disminución de la absorbancia a 370 nm presumiblemente debida a la descomposición o agregación y precipitación del nanomaterial [4].

Figura 14. Espectros de UV-Vis de la mezcla de reacción (precursor 10 mM y pH 8) sometida a diferentes tiempos de irradiación ultrasónica, mostrando la presencia del complejo Zn-NaOH y NPs de ZnO.



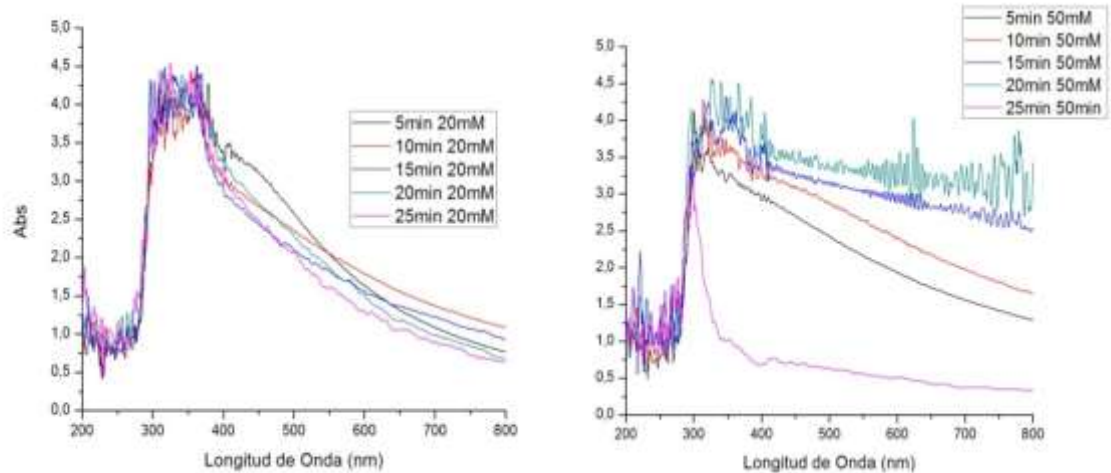
Ensayos similares al descrito anteriormente se realizaron para concentraciones de acetato de zinc (pH 8 o 10) de 1, 5, 10, 20 y 50 mM. A diferencia de los resultados observados para la síntesis con soluciones de precursor de 10 mM, concentraciones de 5 y 1 mM presentan un comportamiento diferente. Por ejemplo en la figura 15 se observan los espectros UV-Vis para una concentración del precursor de 5 mM. A partir de estos resultados se puede concluir que para concentraciones bajas (de 5 y 1 mM) no se observa un comportamiento consistente en cuanto a producción de NPs.

Figura 15. Espectros de UV-Vis de las nanopartículas formadas a partir de un precursor con concentración 5mM y pH=8.



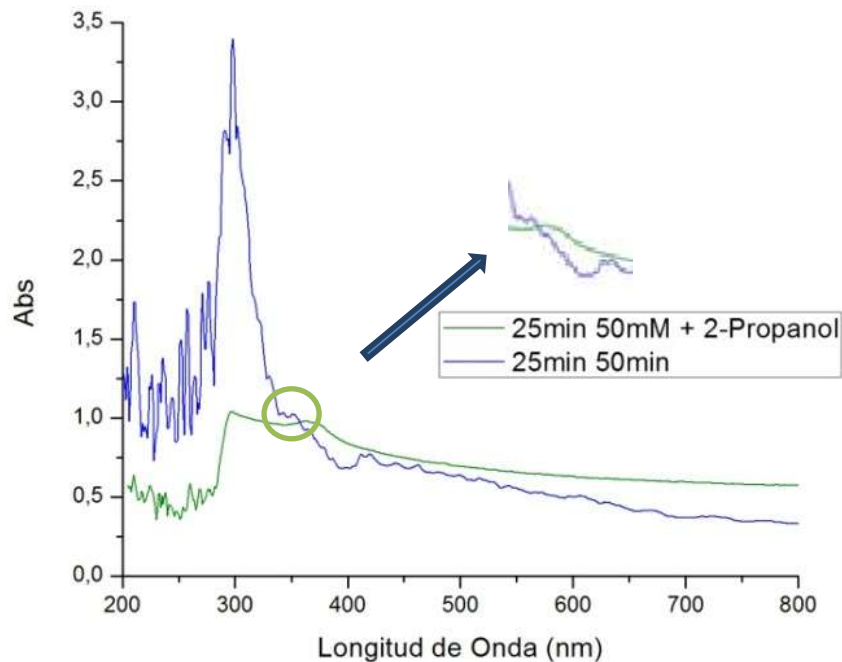
Para concentraciones más elevadas de precursor, como 20 mM y 50 mM, se presenta una mayor formación de nanopartículas, las cuales por procesos de agregación forman cristales que eventualmente se precipitan en las mezclas de reacción e impiden la toma del espectro UV tal y como se aprecia en la Figura 16. La formación de agregados es obvia aún a simple vista porque la solución de reacción se torna blancuzca, cuando normalmente es transparente. Adicionalmente y debido probablemente al exceso de especies absorbentes en solución, las mediciones del UV-Vis para mezclas de reacción con altas concentraciones de precursor están por fuera del intervalo de linealidad de la ley de Beer. En la figura 16, se aprecia una absorbancia de 4 a 5 unidades en el espectro UV-Vis.

Figura 16. Espectros de UV-Vis de las nanopartículas formadas a partir de un precursor con concentración 20mM (Derecha) y 50mM a pH=8 (Izquierda).



Consecuentemente, como se expresó anteriormente, se procedió a estabilizar las mezclas de reacción con un agente dispersante (metanol, etanol y 2-propanol), cuya función es encapsular las nanopartículas evitando la agregación y posterior precipitación. El ensayo de dispersión se realizó con la solución remanente del precursor 50 mM a un tiempo de 25 minutos el cual se encuentra dentro del intervalo de tiempo óptimo de síntesis. En la figura 17, el espectro de la solución estabilizada con 2-propanol, también se realiza un comparativo entre la solución estabilizada y no estabilizada.

Figura 17. Comparación de espectros de UV-Vis de una solución 50 mM a 25 minutos de irradiación no estabilizada con una estabilizada con 2-Propanol.



### 5.3 Síntesis sonoquímica de nanopartículas de ZnO

Establecido el método de síntesis de nanopartículas de ZnO en solución acuosa, se realizó el montaje para la síntesis sobre la superficie de las fibras de fique, esto se hizo añadiendo 2 gramos de fibras limpias y 200 ml de la solución de precursor a un pH establecido.

La reacción para la formación de las nanopartículas está dada por la siguiente



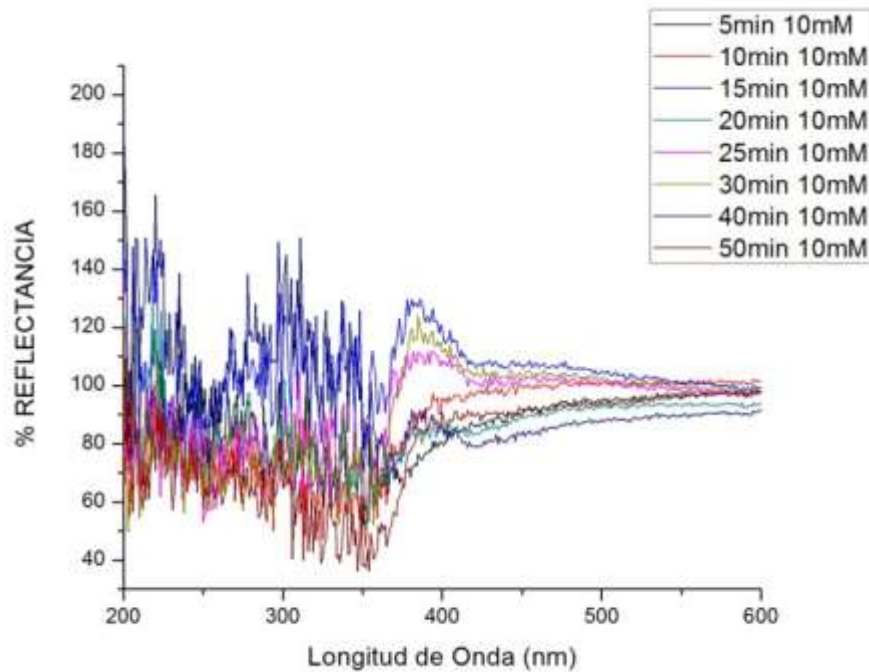
reacción:

#### 5.3.1 Reflectancia Difusa de las Fibras modificadas

Inicialmente para la toma de los espectros de reflectancia difusa se prepararon las muestras de fibras modificadas usando concentración de precursor de 10 mM y

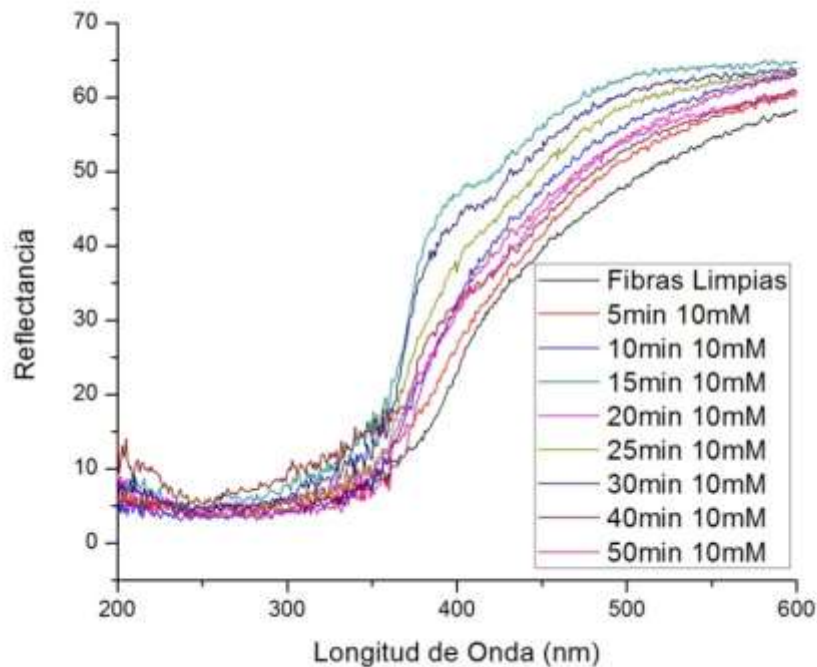
usando fibras limpias como blanco. En la figura 18, se observan los espectros de reflectancia difusa de las fibras modificadas con un precursor de concentración 10 mM a diferentes tiempos de irradiación.

Figura 18. Espectro de Reflectancia Difusa de las fibras de fique modificadas a 10 mM y pH=8 usando como blanco fibras limpias de Fique.



Los espectros de la figura 18, exhiben una distorsión por debajo de 350 nm que impide el establecimiento de máximos y mínimos de reflectancia para determinar la presencia de nanopartículas de ZnO sobre la superficie de las fibras. Alternativamente las mediciones se realizaron utilizando el sulfato de bario como blanco como se muestra en la figura 19.

Figura 19. Espectro de Reflectancia Difusa de fibras de fique modificadas a 10 mM y pH=8 tomando como blanco sulfato de bario.

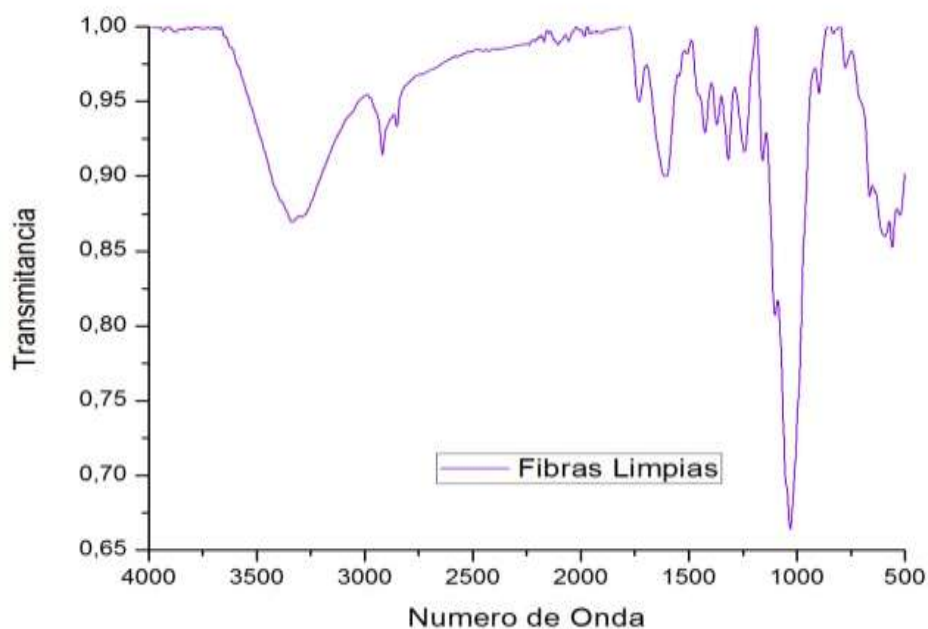


A diferencia de los espectros tomados con fibras limpias como blanco, los espectros en los cuales se tomó sulfato de bario como blanco presentan una mejora en su apariencia, sin embargo no es posible identificar los mínimos o los máximos de reflectancia. De acuerdo con otros estudios realizados a este tipo de materiales en la literatura se encontró que las nanopartículas de ZnO presentan propiedades de filtro UV, es por esta razón que los espectros de reflectancia no son útiles para el seguimiento de la síntesis *in-situ* porque el material absorbe completamente la radiación UV a la cual se está exponiendo [24]. De acuerdo con la Figura 19, hay muy pocas diferencias en cuanto al porcentaje de reflectancia de los materiales sintetizados a diferentes tiempos. Esto significa que sin importar el tiempo de reacción el nanocomposito presenta una absorción de radiación excepcional en la región UV, como era de esperarse.

### 5.3.2 Espectroscopía de IR/ATR de las fibras modificadas

El análisis se realizó tomando el espectro de IR/ATR para las fibras limpias (Figura 20) tomadas como blanco y las fibras modificadas que contienen nanopartículas de ZnO. En la figura 20, se presenta el espectro IR/ATR para las fibras de Figue limpias. La banda entre  $3488$  a  $3175\text{ cm}^{-1}$  es debida a la frecuencia de tensión del grupo OH enlaces de hidrógeno (intramoleculares e intermoleculares), la banda  $2850\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la frecuencia de vibración de tensión CH, a  $1635\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda de flexión OH, la banda a  $1.470\text{ cm}^{-1}$  indica la flexión del plano OH, la banda a  $1.162\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión asimétrica del puente C–O–C del enlace glucosídico y la banda a  $1.055\text{ cm}^{-1}$  se debe a la tensión C–O de este mismo enlace, en cuanto a las señales de flexión del enlace glucosídico, se encuentran las interacciones C–O–C a  $550\text{ cm}^{-1}$ .

Figura 20. Espectro de IR/ATR de las fibras limpias sin modificar.



En la figura 21 y 22 se observan respectivamente, los espectros de IR/ATR de las fibras modificadas con una solución de precursor de 10 mM y del ZnO tomado de la base de datos SDBS.

Figura 21. Espectro de IR/ATR de la fibras modificadas con nanopartículas de ZnO a diferentes tiempos de irradiación y concentración de precursor de 10 mM.

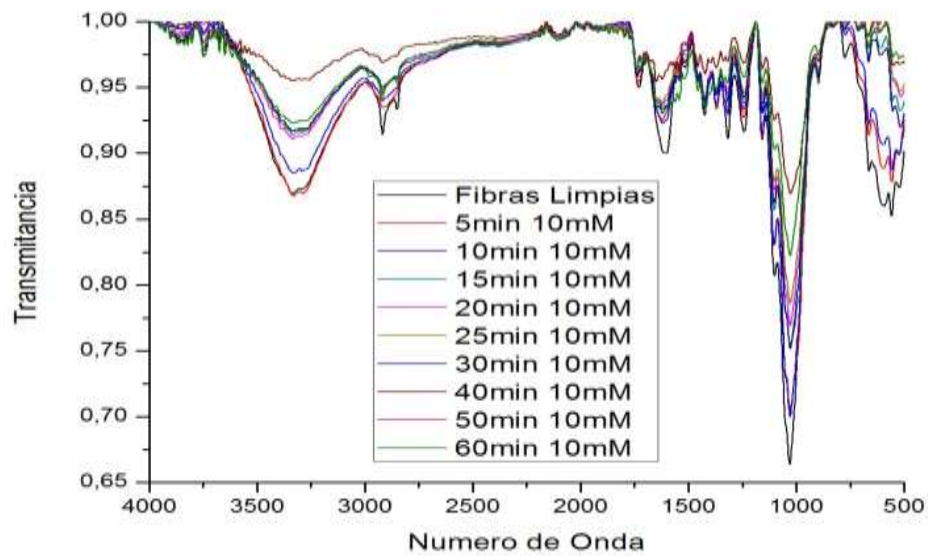
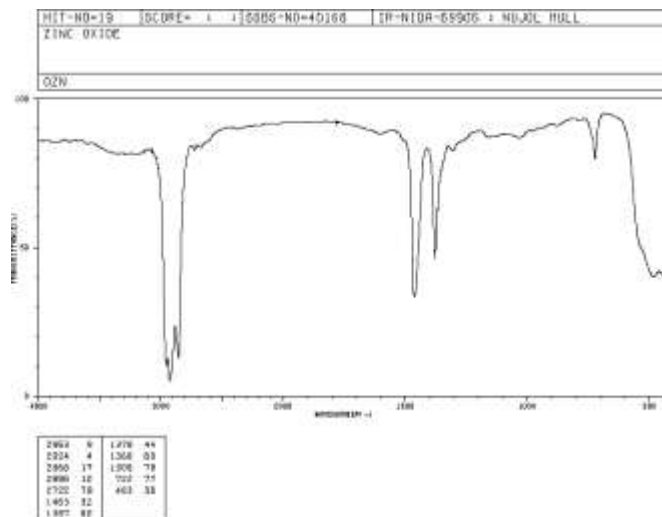


Figura 22. Espectro de IR/ATR de ZnO, tomado de SDBS.

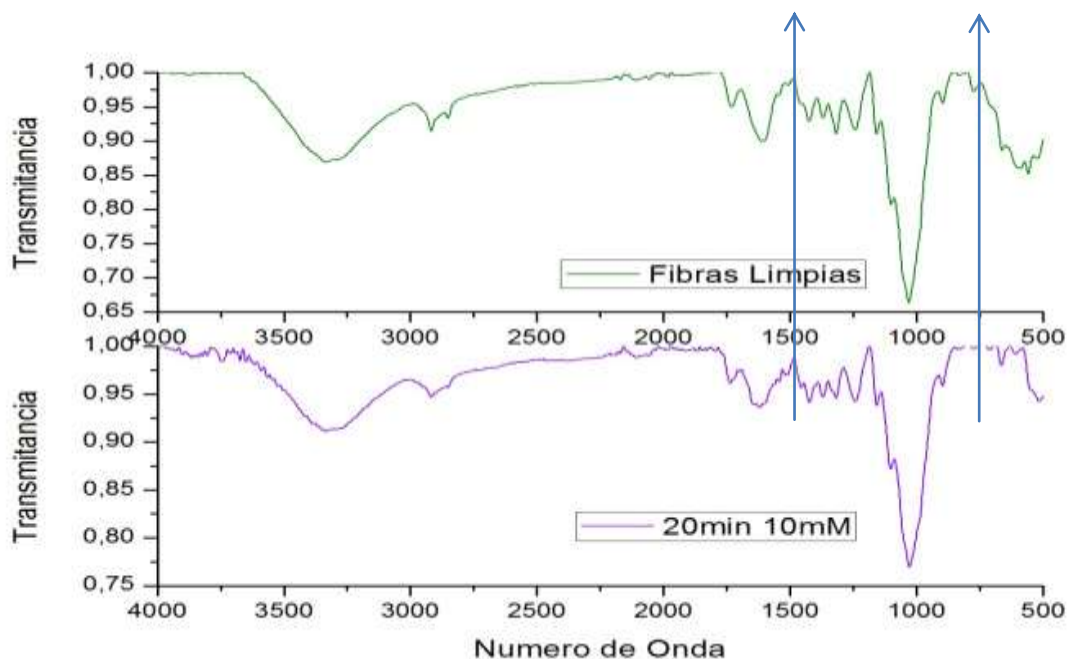


Las señales más representativas en el espectro IR/ATR del ZnO se observan en: 2963, 2924, 2463, 1463, 1387, 1378, 1366, 1305, 722  $\text{cm}^{-1}$ , estas señales corresponden a las interacciones de ZnO y ZnOH. La figura 21, muestra los espectros de IR/ATR de las fibras modificadas con nanopartículas de ZnO en la superficie; se observa que las señales correspondientes al ZnO son muy débiles. Este resultado se atribuye a la presencia mayoritaria de la celulosa y la poca cantidad de ZnO depositada sobre la superficie de la fibra. Adicionalmente se observa un comportamiento típico de los nanocompositos de metales de transición cuando se analizan por IR/ATR; la deposición del nanomaterial sobre la superficie de la fibra disminuye ostensiblemente la intensidad de las señales en el espectro IR. Esto se debe probablemente en cambios en los momentos dipolares de los enlaces inducidos por la presencia del óxido de metal de transición [38].

Dado que el espectro anterior no es muy concluyente en cuanto a la identificación de las señales características del ZnO, se realiza un comparativo entre el espectro IR/ATR tomado al tiempo óptimo de síntesis y las fibras limpias (Figura 23).

Comparación directa de los espectros IR/ATR de las fibras crudas y modificadas (Figura 23) muestra mínimas diferencias entre los dos materiales. La señal en 722  $\text{cm}^{-1}$ , por ejemplo, al igual que la señal en 1456  $\text{cm}^{-1}$  aunque son características del ZnO no prueban contundentemente la presencia del ZnO nanoparticulado sobre la superficie de la fibra.

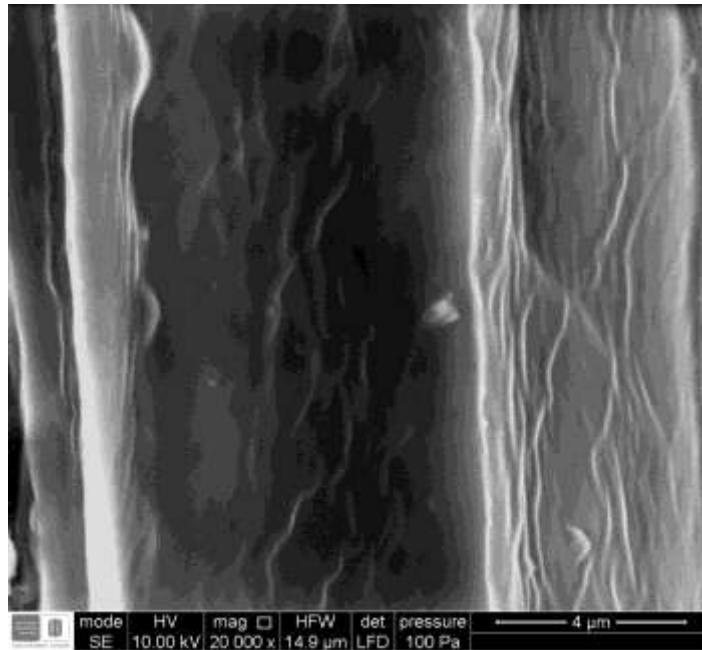
Figura 23. Figura comparativo entre las fibras limpias (arriba), y las fibras modificadas (abajo).



### 5.3.3 Análisis microscópico de las fibras modificadas

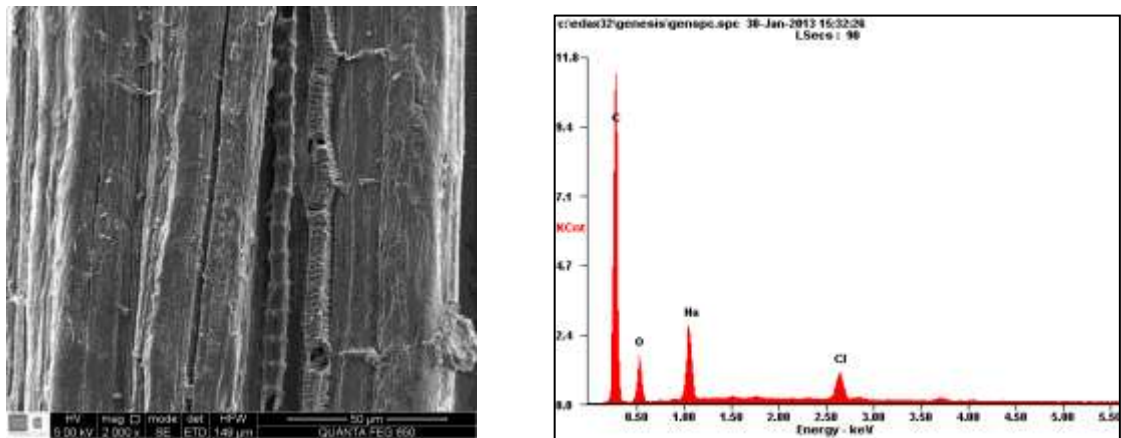
Para establecer el tamaño y la dispersión de las nanopartículas se realizaron análisis FESEM a muestras de fibras sometidas durante 20 minutos a radiación ultrasónica en presencia de soluciones de precursor de 5, 10, 20 y 50 mM. Estas muestras fueron recubiertas con grafito para facilitar la conducción y evitar la descomposición del material. También se realizó un ensayo con las fibras limpias sin modificar para analizar su morfología (Figura 25).

Figura 24. Micrografía de las fibras limpias.



La micrografía mostrada en la Figura 24, muestra la morfología de las fibras de Fique limpias, compuestas por pequeñas hebras de celulosa agrupadas paralelamente. Estas pequeñas hebras poseen diámetros promedio de aproximadamente 130 nm. También se realizó la toma imágenes FESEM y análisis EDS para fibras de carboximetil celulosa (CMC) (Figura 25).

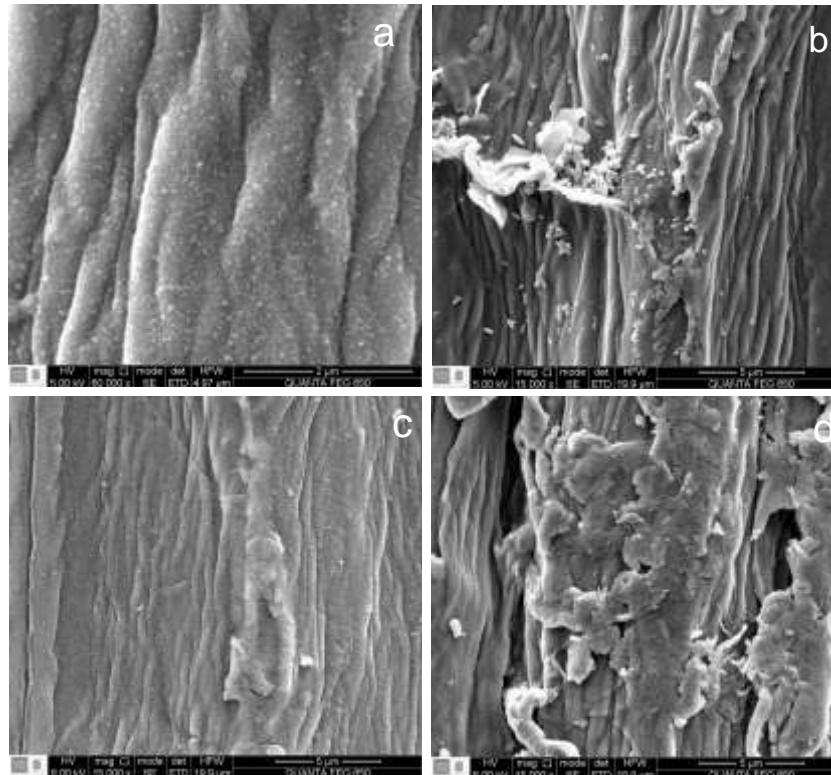
Figura 25. Microscopia y EDS de las fibras (CMC) sin modificar.



El análisis por EDS muestra como elemento mayoritario el carbono, también presencia de oxígeno, sodio y cloro. Estos dos últimos elementos presentes son debido al proceso de modificación de la celulosa para formar CMC, en el cual se utilizó una solución de NaOH al 45% seguida de 3 g/L de cloro acetato de sodio.

La figura 26, muestra la formación de nanopartículas de ZnO en la superficie de las fibras CMC a bajas concentraciones, con el fin de analizar la interacción de las fibras previamente modificadas en su superficie con respecto a la morfología de las nanopartículas de ZnO presente en las fibras no modificadas a CMC. Se estudio la influencia de la carga parcial positiva del sodio presente en la CMC con respecto a la interacción del  $Zn^{+2}$ . A bajas concentraciones (1 mM) y pH 8, la formación de nanopartículas no fue óptima. Este resultado se debe a falta de iones  $Zn^{+2}$ , que permitan la formación del intermediario ZnOH. Dado que al no formarse e intermediario no hay formación de ZnOnanoparticulado en la fibra.

Figura 26. Micrografía fibras modificadas CMC con nanopartículas de ZnO 1 mM, a) pH=8, irradiación continua; b) pH=8, irradiación pulsos 1 s; c) pH=10, irradiación continua; d) pH=10, irradiación pulsos 1 s.

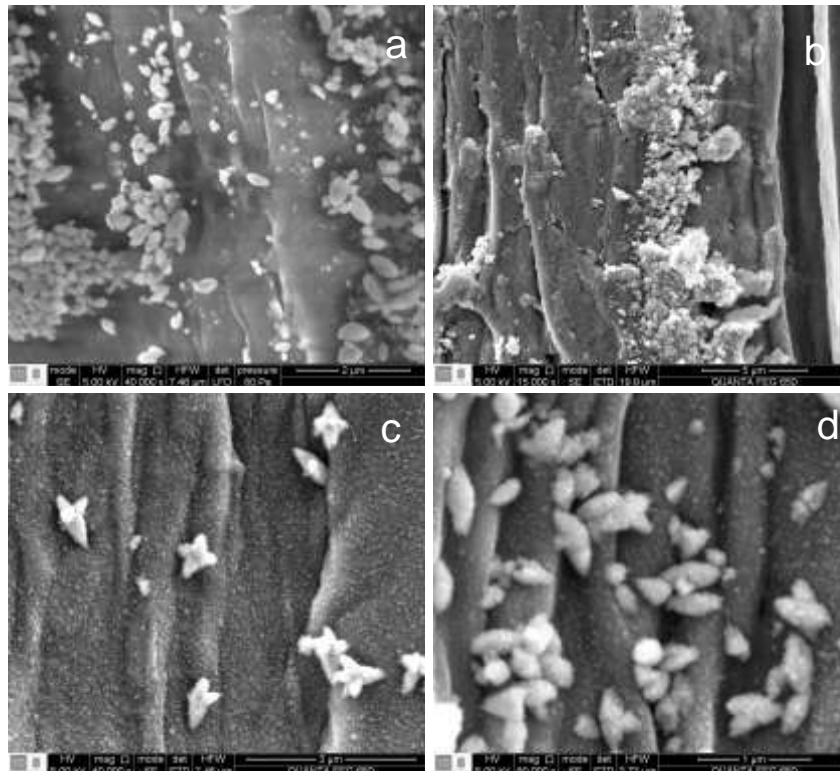


La figura 26 (a), muestra un patrón de deposición de nanomaterial en la superficie de la fibra con morfología variable e irregular y tamaño por debajo de los 100 nm. Su homóloga figura 26 (b), fue irradiada por medio de pulsos, presenta formación de nanopartículas con tamaños inferiores a 100 nm y agregados de nanopartículas con una mayor dispersión. Los ensayos a pH 10 dieron resultados similares observándose la formación de nanomaterial de bajo tamaño y gran dispersión acompañado de agregaciones cristalinas.

Establecida la morfología para la fibra sin modificar, en la figura 27, se observa la micrografía de las fibras modificadas con ZnO a partir de un precursor de 5 mM. En la imagen se observa la influencia del pH y el tipo de irradiación (pulsada con una continua) a la que se somete la mezcla de reacción sobre la morfología del

ZnO. Todas las muestras tuvieron un tiempo de exposición de 20 minutos a la radiación ultrasónica.

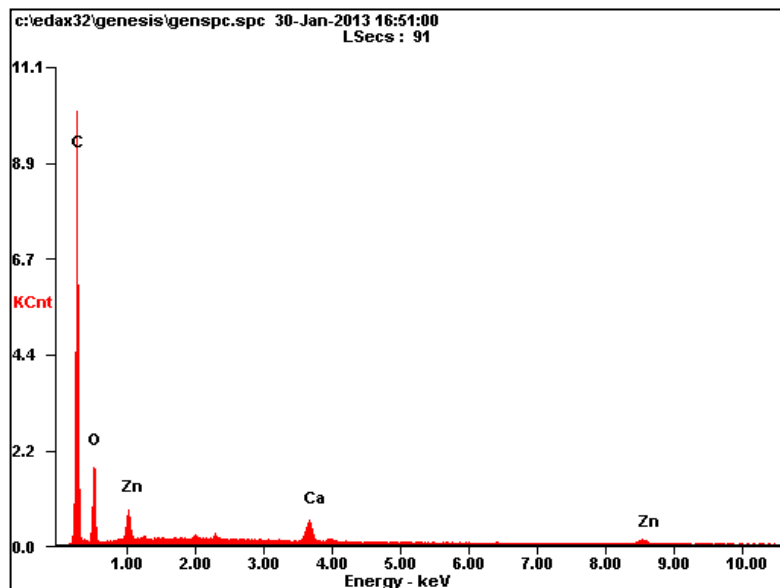
Figura 27. Micrografía fibras modificadas con nanopartículas de ZnO 5 mM, a) pH=8, irradiación continua; b) pH=8, irradiación pulsos 1 s; c) pH=10, irradiación continua; d) pH=10, irradiación pulsos 1 s.



La figura 27, muestra la influencia del pH de la solución sobre la morfología y distribución del material sobre la superficie de la fibra modificada. Ensayos preliminares mostraron que en condiciones acidas, cuando se utiliza sólo la solución del precursor no se observa la formación de nanopartículas. Cuando la reacción se realiza a pH básico hay presencia de  $\text{OH}^-$  que interactúan con el catión metálico para formar el hidróxido de zinc siendo el intermediario que eventualmente, y bajo las condiciones extremas de temperatura y presión que genera la radiación ultrasónica se transforma en óxido de zinc. Aunque el aumento del pH, de 8 a 10, contribuye a la formación de agregados (micrografías a y c) cuando se usa radiación ultrasónica continua, también es evidente que induce la

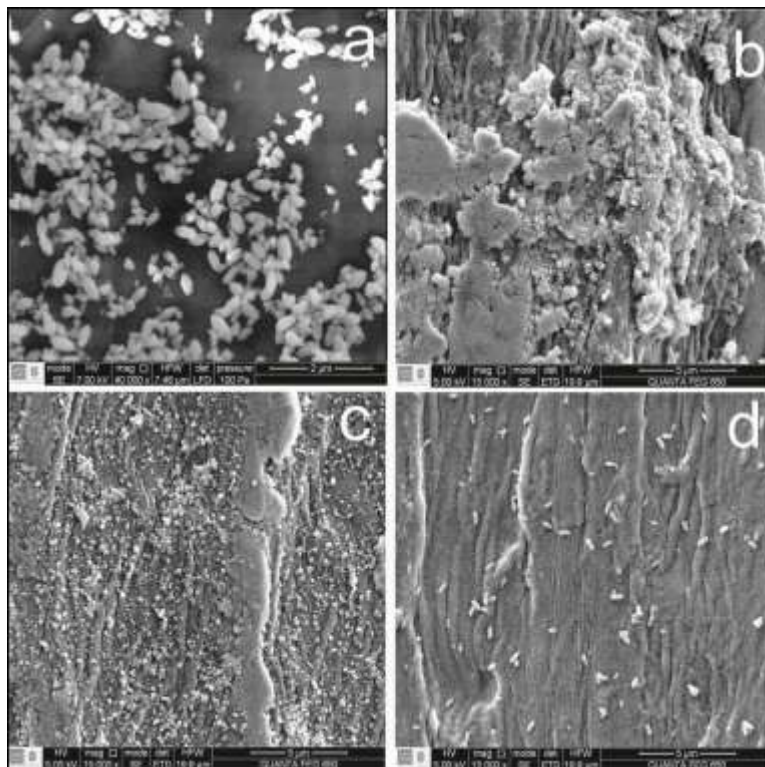
formación de nanopartículas más pequeñas y distribuidas uniformemente. La micrografía 27 c) muestra una superficie totalmente cubierta por nanopartículas sobre la cual se depositaron agregados de las nanopartículas ovoides más grandes dispuestos en grupos de cuatro formando una estrella. El mismo comportamiento se observa para la síntesis con radiación pulsada. Aunque en esta última se tienden a formar más agregados (Figura 27d), en cuanto a la morfología, en general las nanopartículas grandes exhiben formas ovoides heterogéneas con tamaños comprendidos entre los 100 y 400 nm para la síntesis con irradiación continua y entre 300 y 900 nm para las pulsadas. No hay presencia de agujas o indicios de formación de cristales. El análisis elemental por EDS, Figura 27, muestra la presencia de zinc que se caracteriza por la emisión de fotoelectrones K y L con energías en 1.02 y 8,56 keV respectivamente. Adicionalmente el análisis elemental se observa la presencia de calcio, esto se puede atribuir que en el proceso de lavado no se le retiró a las fibras todo el sólido (carbonato de calcio) presente en ellas.

Figura 28. EDS ensayo de concentración 5 mM, 20 minutos irradiación, pH=8 y pulsos de 1 segundo.



El análisis anterior permite concluir que la morfología y dispersión de las nanopartículas sobre las fibras depende de factores como el pH y tipo de irradiación. La figura 29, muestra análisis FESEM para nanocompositos sintetizados a partir de una solución de precursor de acetato de zinc de 10 mM, donde resulta evidente la deposición de mayor cantidad de nanopartículas sobre la superficie consecuencia de la mayor concentración del precursor. Los tamaños del material depositado oscilan entre 100 y 600nm, la dispersión a lo largo de la superficie de la fibra es más homogénea y no se observan agregados. En cuanto a morfología las nanopartículas presentan formas irregulares, con forma de ovoides y esferas.

Figura 29. Micrografía fibras modificadas con nanopartículas de ZnO 10 mM, a) pH=8, irradiación continua; b) pH=8, irradiación pulsos 1 s; c) pH=10, irradiación continua; d) pH=10, irradiación pulsos 1 s.

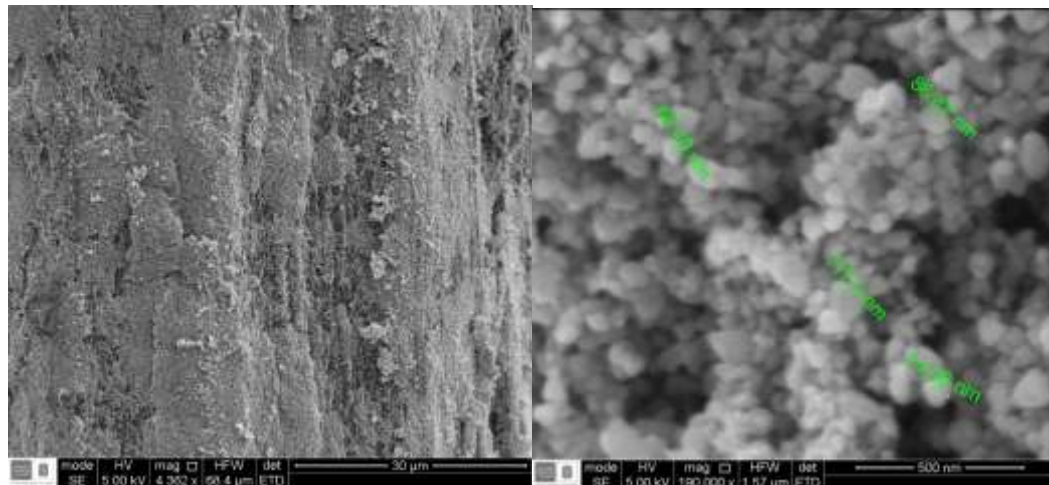


La figura 29, muestra la influencia del aumento de la concentración del precursor sobre la morfología y distribución del material depositado. Ensayos a

concentraciones altas muestran mayor presencia de  $Zn^{+2}$ , y a pH alto mayor cantidad de  $OH^-$ , lo cual facilita la formación de  $ZnOH$ . La síntesis a condiciones básicas (pH=8) y concentraciones relativamente altas (10 mM) produce nanopartículas con morfología irregular (ovoide) y una dispersión adecuada sin agregaciones figura 28 (a), el mismo ensayo a pH más altos muestra la formación de agregados de nanopartículas figura 28 (c). Al irradiar pulsadamente las muestras en ultrasonido puede observar que la dispersión mejora para los ensayos a pH altos y desfavorece a pH bajos figura 29 (b y d).

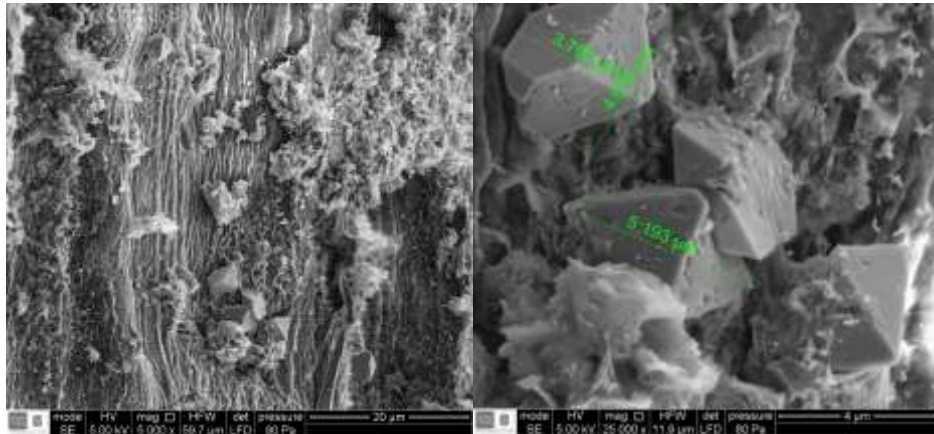
Para fibras modificadas con concentración de precursor de 20 mM, se observa mayor agregación de nanopartículas en la superficie, y aunque su morfología es irregular curiosamente su tamaño es menor (60 y 150 nm) en comparación con los ensayos anteriores (Figura 30).

Figura 30. Micrografías fibras modificadas 20 mM. A la izquierda se observa la dispersión de las nanopartículas a lo largo de la superficie de la fibra. A la derecha se observa el tamaño de algunas de las nanopartículas representativas.



Para las fibras modificadas con concentraciones de precursor mayor como 50 mM, no se observan nanopartículas sino cristales de tamaño micrométrico acompañados de agujas cristalinas con tendencia de crecimiento (Figura 31).

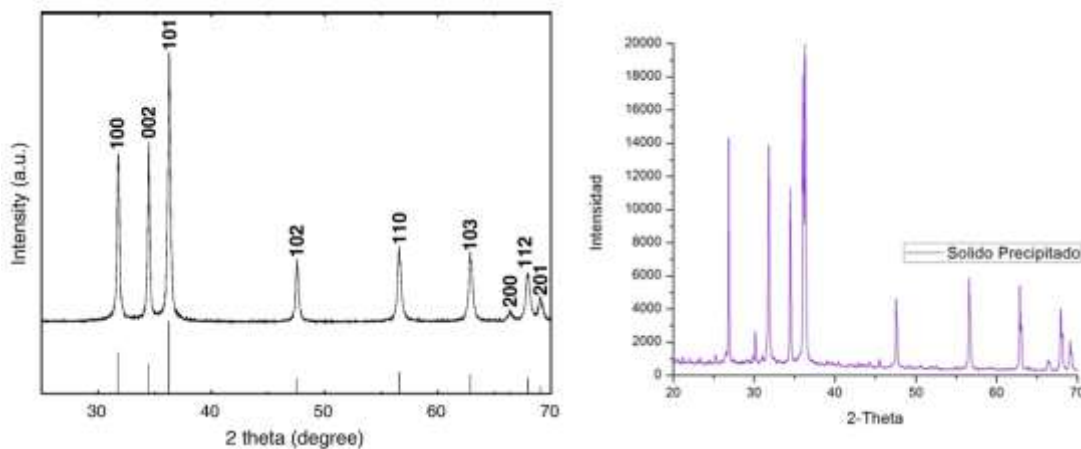
Figura 31. Micrográficas fibras modificadas 50 mM. A la izquierda se observa la dispersión de cristales a lo largo de la superficie de la fibra. A la derecha se observa el tamaño de algunos cristales.



### 5.3.4 DRX fibras modificadas

Teniendo en cuenta que las nanopartículas también se forman en la solución remanente, esta fue secada con el fin de obtener un sólido de color blanco. La identificación de dicho sólido se realizó mediante DRX. Los espectros resultantes fueron cotejados con estándares de ZnO reportados en literatura (Figura 32) [36].

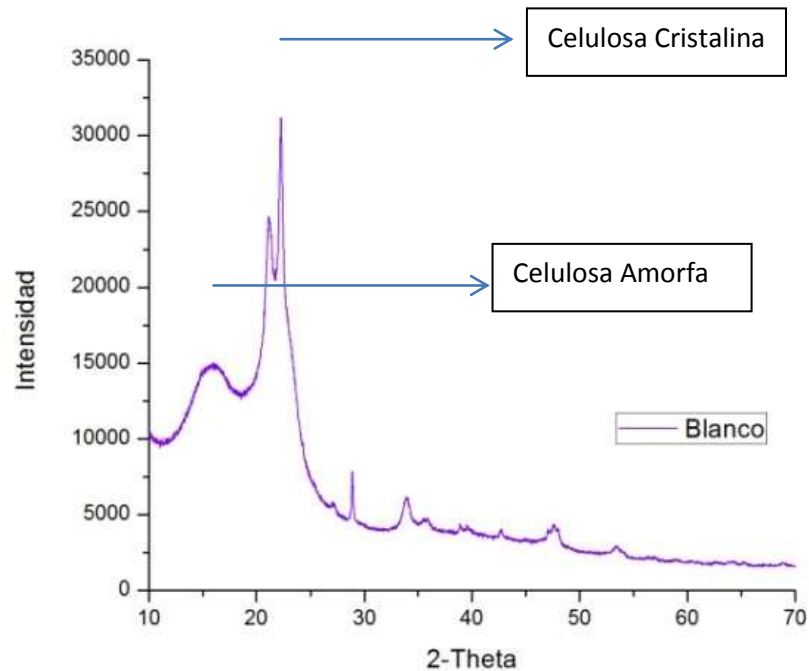
Figura 32. DRX Nanopartículas forma sólida de ZnO, reportado en literatura (Izquierda), tomado al sólido recuperado (Derecha).



El ZnO cristaliza como Wurtzita (hexagonal), al realizar DRX sobre las muestras, se observan las señales de los planos del ZnO (100) (002) (101) (101) (110) (103) (200) (112) y (201), los cuales permiten la identificación positiva de las nanopartículas. En el espectro del sólido se aprecian los planos más importantes de las nanopartículas de ZnO, esto indica que hay presencia de nanopartículas de ZnO en la solución remanente como en las fibras de Figue que fueron modificadas.

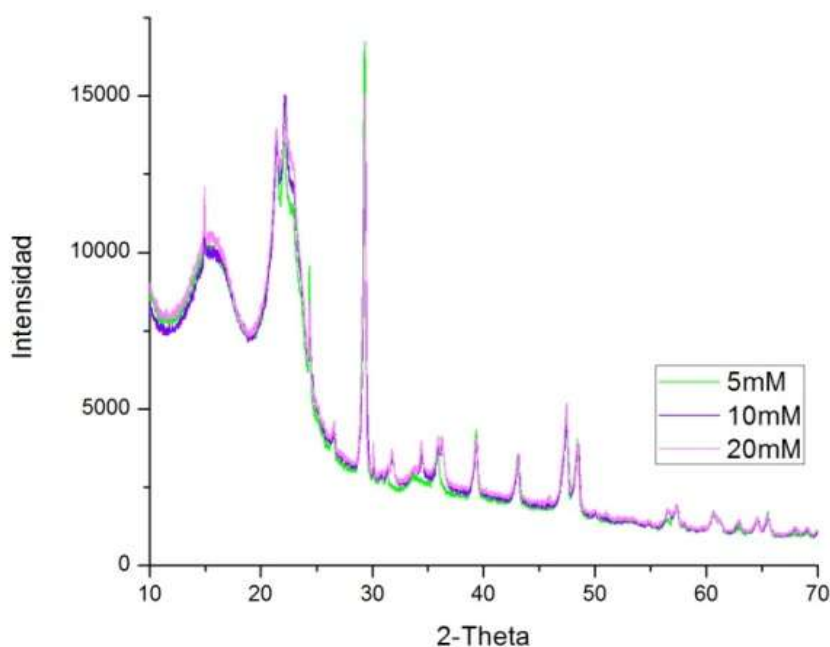
Para el análisis de los nanocompositos se tomó como referencia el espectro de DRX de las fibras crudas (Figura 32). Se puede observar una señal a  $\Theta=15^\circ$  que es asociado a la fase amorfa de la celulosa y una señal, de mayor intensidad, cercana a  $\Theta=25^\circ$  que representa la fase estructural cristalina de la celulosa.

Figura 33. Perfil de DRX de fibras de Fique limpias.



A partir del espectro de DRX de las fibras de Fique sin modificar se asignaron las señales de  $\Theta=16^\circ$  y  $\Theta=24^\circ$  para la celulosa. Las señales características para el ZnO son:  $\Theta=31^\circ$ ,  $34^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $56^\circ$  y  $63^\circ$ . Utilizando estas señales como puntos de referencia se realizó la toma de los espectros de DRX para las fibras modificadas en su superficie con nanopartículas de ZnO. En la figura 33, se observan los espectros de las fibras modificadas, usando soluciones de concentración 5, 10 y 20 mM de precursor. En ella se observan las dos señales correspondientes a la celulosa amorfa y cristalina, acompañada de las señales características de ZnO.

Figura 34. Espectro de DRX de fibras de Figue modificadas en su superficie con nanopartículas de ZnO a diferentes concentraciones de precursor.



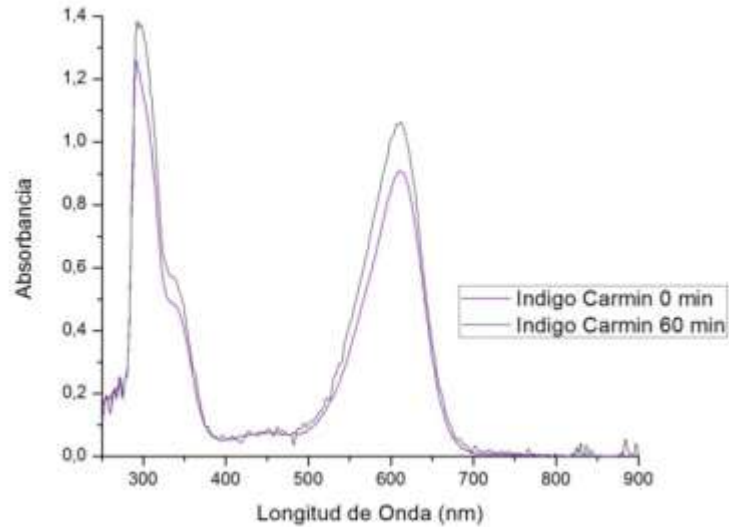
Comparando los espectros de DRX, tanto para las nanopartículas de ZnO como para las fibras crudas y las modificadas, se puede concluir que sobre la superficie de las fibras de Figue hay presencia de nanopartículas de ZnO, con una morfología ya descrita en los análisis de FESEM.

## 5.4 Desarrollo de la aplicación

### 5.4.1 Degradación de colorantes

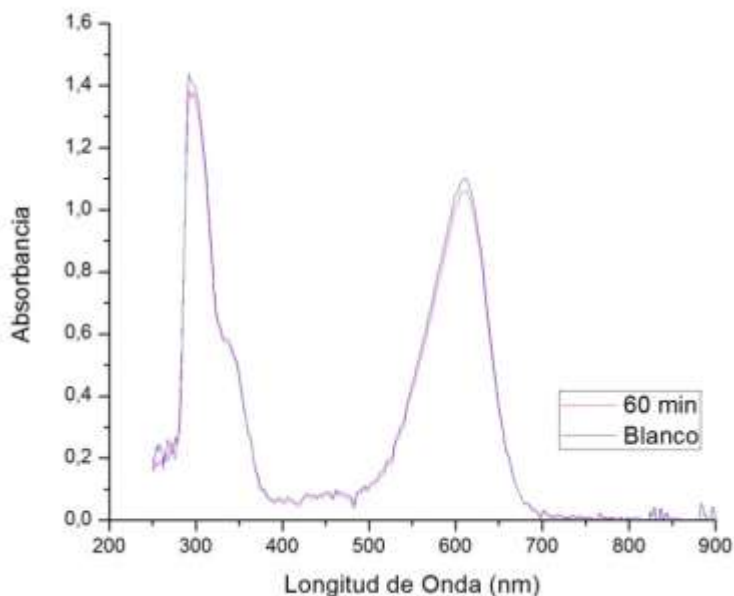
El ensayo de degradación de colorantes se realizó utilizando una solución (25 ml, 20 ppm, pH 10.3) de índigo carmín y 0,5 g de fibras modificadas. La figura 35, muestra el espectro de UV-Vis del colorante inicial y la solución remanente después de 60 minutos de contacto con nanocompositos de ZnO.

Figura 35. Espectro de UV-Vis de la solución de índigo carmín 20 ppm a 0 minutos y 60 minutos con fibras modificadas, pH básico.



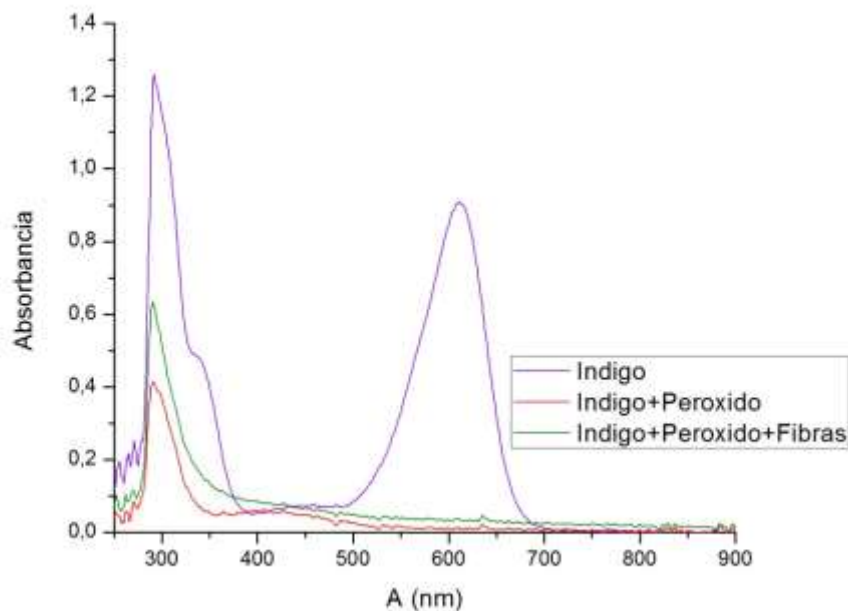
Como se observa en la figura 35, no hay cambio en la apariencia del espectro UV, esto significa que el ZnOnanoparticulado en esas condiciones de reacción no es útil para la degradación de colorantes. Este resultado se puede atribuir a una repulsión Coulombica superficie/colorante; el óxido de Zn posee una carga parcial negativa al igual que el colorante. Se realizó entonces un ensayo adicional a  $\text{pH}=2,5$  para observar el comportamiento de los nanocompositos en condiciones de exceso de protones, asegurando la interacción ente las moléculas de colorante y las nanopartículas de ZnO (Figura 36).

Figura 36. Espectro de UV-Vis de la solución de índigo carmín 20 ppm a 0 minutos y 60 minutos con fibras modificadas, pH ácido.



Al igual que en el método básico no hay cambios evidentes en los espectros UV-Vis, esto permite concluir no es posible la degradación de colorantes con estos materiales y bajo las condiciones del experimento aún si se cambia el pH de la solución. Como en los ensayos anteriores no se observó degradación, debido probablemente a la ausencia de un iniciador en la reacción, se realizó un ensayo adicional agregando 0,5 ml (0,02 %v/v) de peróxido de hidrógeno a la solución de índigo carmín, pH 10.5 (pH solución índigo carmín). El peróxido en la solución induce la formación de radicales que pueden iniciar la reacción de degradación. Se realizaron dos ensayos uno colorante y peróxido, otro colorante, peróxido y fibras, los resultados se muestran en la figura 37.

Figura 37. Espectro UV-Vis de las soluciones de índigo 20 ppm, índigo mas peróxido 60 minutos e índigo mas peróxido mas fibras modificadas 60 minutos.



La figura 37, muestra que el peróxido por sí mismo tiene la capacidad de eliminar el color de la solución, por consiguiente no hay un efecto medible de las nanopartículas de ZnO en la degradación de colorantes en agua. También se realizaron ensayos con azul de metileno de igual forma no se observó ningún cambio

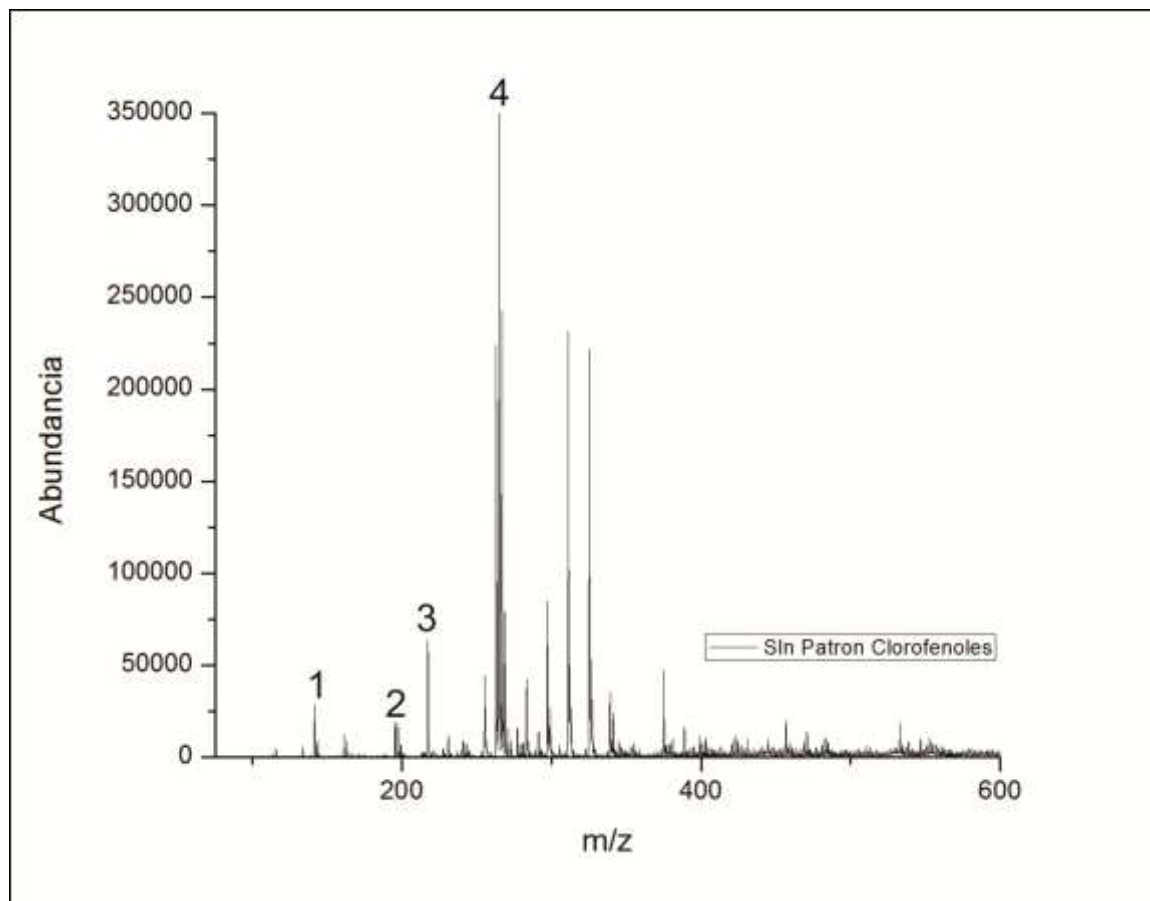
De los resultados reportados anteriormente se puede concluir que debido posiblemente a la configuración electrónica tipo  $d^{10}$  del Zn, es necesario que se utilice una fuente de fotones para promover la transición a un estado de mayor energía e inducir actividad fotocatalítica en el material. En efecto las propiedades fotocatalíticas del ZnO, en presencia de radiación UV, son bien conocidas [39].

#### 5.4.2 Degradación de clorofenoles

El ensayo de degradación de clorofenoles se realizó utilizando una solución de clorofenoles (25 ml, 20 ppm y pH 2.5). La figura 38, muestra el espectro de masas, por electrospray en modo negativo, de la solución inicial de clorofenoles en el cual

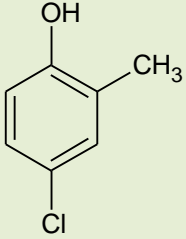
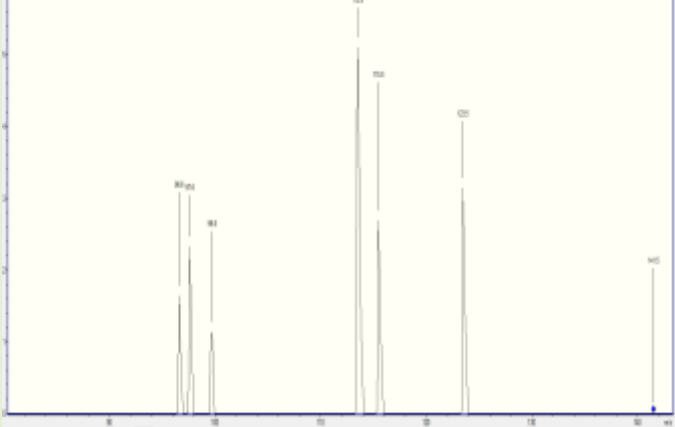
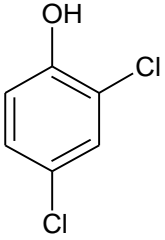
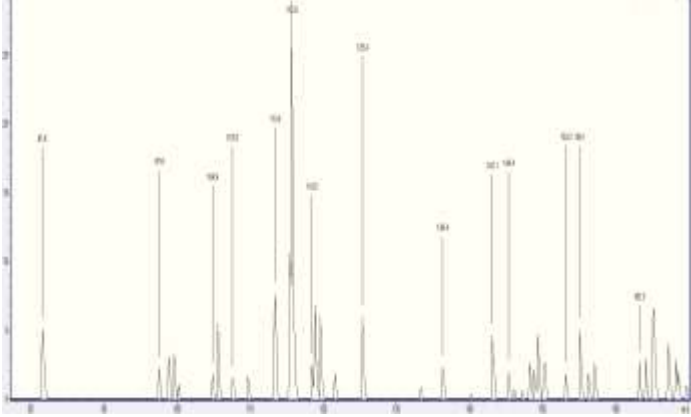
se identifican las señales correspondientes a las moléculas presentes en la mezcla.

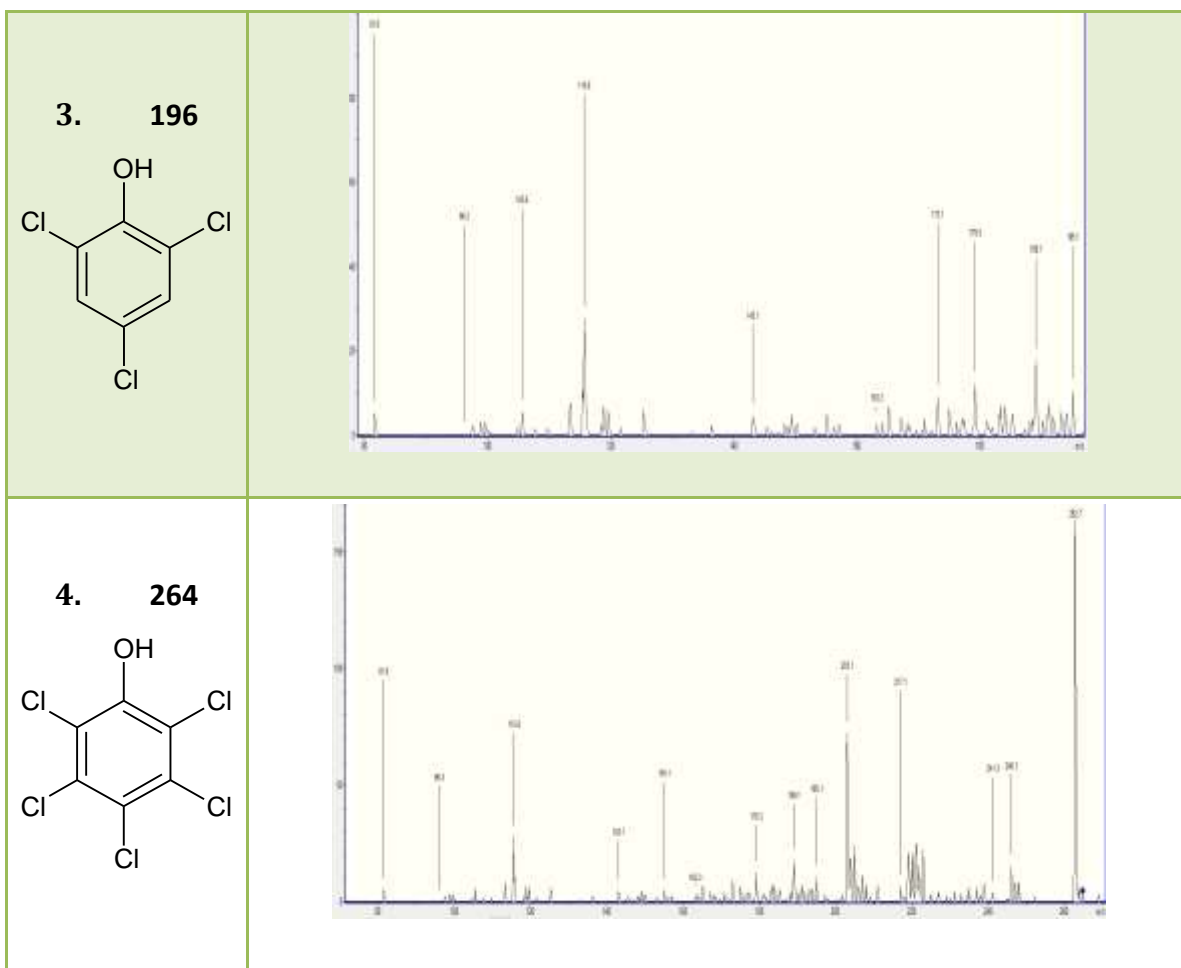
Figura 38. Espectro ESI-MS de solución patrón de clorofenoles.



Las señales mostradas en el espectro de masas (Figura 38), se aprecian las señales de 4-cloro-2-metilfenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol respectivamente. La tabla 3, muestra las moléculas con su respectivo espectro de masas, estos espectros fueron tomados de la fragmentación de la muestra inicial.

Tabla 3. Moléculas de clorofenoles y Espectro m/z.

Molécula (m/z)	Espectro de Masas
<p>1. 142</p> 	
<p>2. 162</p> 	

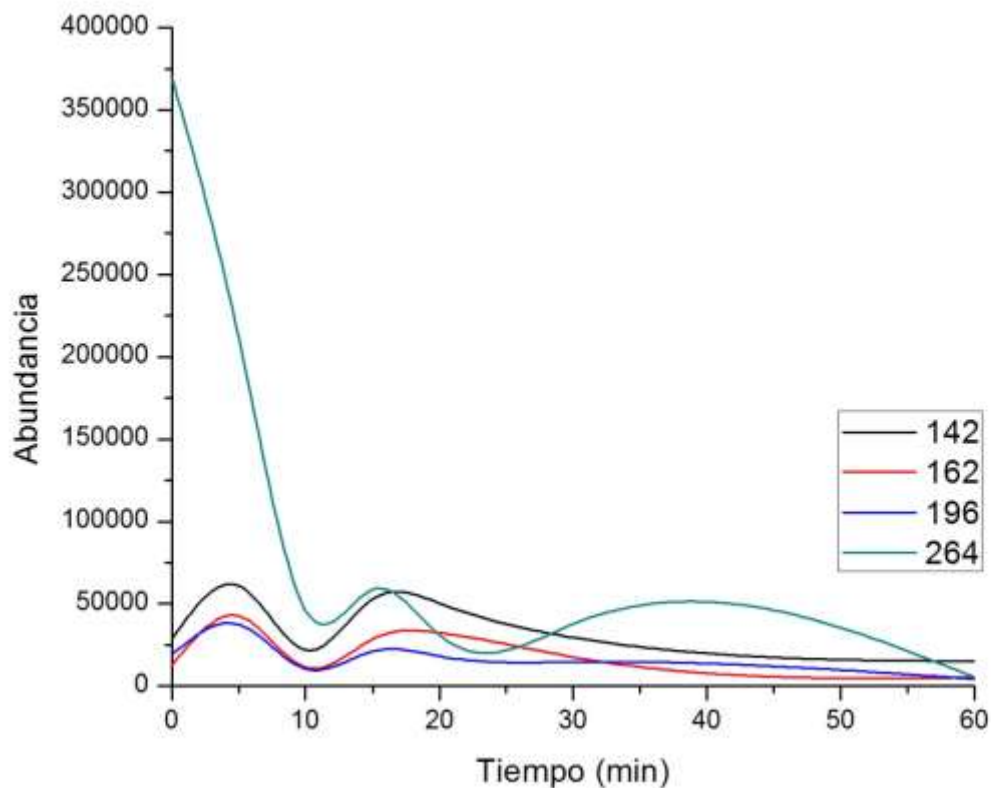


Con los espectros de masas obtenidos de la fragmentación de cada uno de los iones de la mezcla, se puede determinar el patrón de fragmentación de cada clorofenol. Se observa que la pérdida más común en estas moléculas es Cloro, seguido de iones hidroxilo.

Identificadas las señales características de cada uno de los clorofenoles se realizó el ensayo de degradación que consistió en sumergir 0.5 g de fibras modificadas en 25 ml de solución patrón de 20 ppm de clorofenoles durante tiempos de 5, 10, 15, 20, 30 y 60 minutos. Realizado el ensayo se tomaron los espectros de masas para la solución remanente después de determinado tiempo, con los datos de los

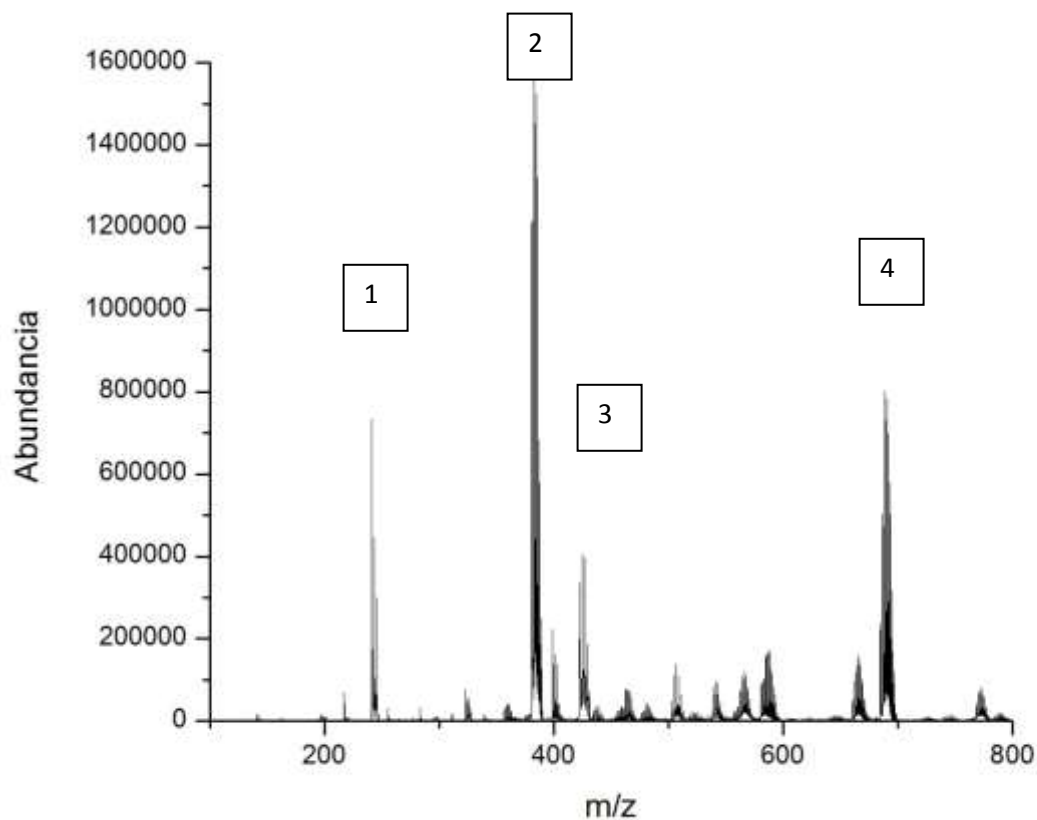
espectros se construyó el grafico que representa la disminución de los clorofenoles con respecto del tiempo de exposición a compocito (Figura 39).

Figura 39. Abundancia vs tiempo de exposición de los clorofenoles dada su m/z.



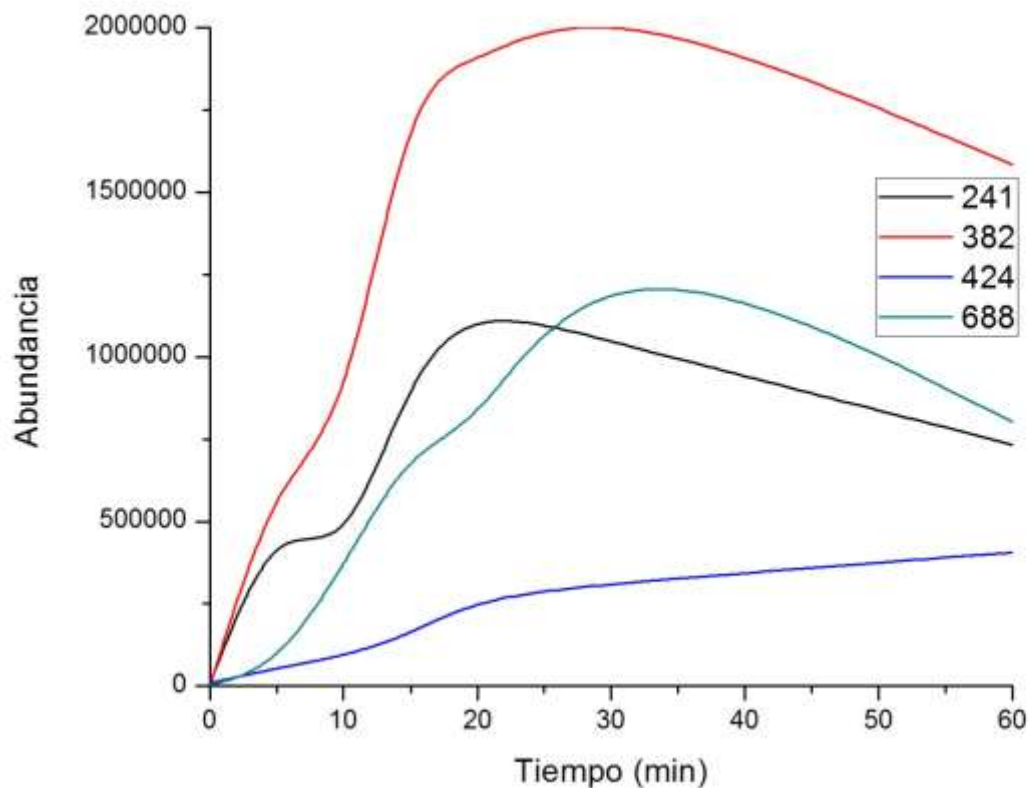
La figura 39, muestra la tendencia de la abundancia de los iones moleculares de los diferentes clorofenoles. No obstante se observa la disminución de las señales correspondientes a los clorofenoles iniciales pero con el paso del tiempo surgen nuevas señales (Figura 40).

Figura 40. Espectro de masas luego de 60 minutos de exposición con las NPs.



Transcurridos los 60 minutos las señales de los clorofenoles iniciales no están presentes, encontrándose nuevas señales (1=241, 2=382, 3=429 y 4=688 m/z), al igual de la gráfica de eliminación de los clorofenoles iniciales se realiza una gráfica de crecimiento de las nuevas especies existentes (Figura 41).

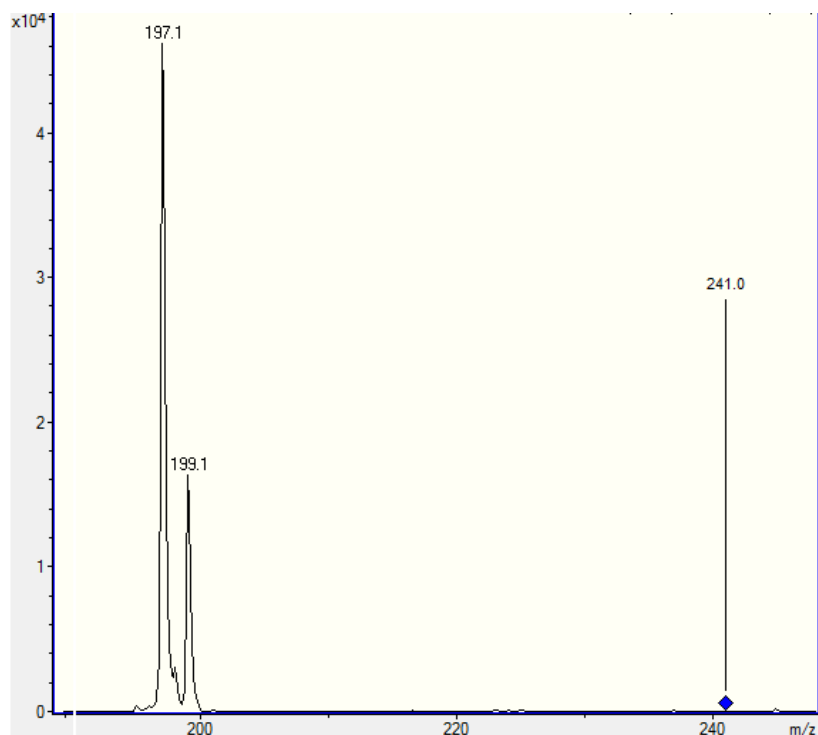
Figura 41. Abundancia vs tiempo de formación de nuevas moléculas.



La figura 41, muestra la tendencia de aumento de los iones moleculares de otras especies que se forman al pasar el tiempo se exposición de la mezcla de clorofenoles en fibras con NPs de ZnO. Esto se debe a la polimerización de los clorofenoles, para cada una de las nuevas especies se realizó la fragmentación para determinar su posible estructura.

La primera especie es  $m/z=214$  (Figura 42), al realizar la fragmentación se observa que elimina 44 unidades que corresponden a  $\text{CO}_2$ , lo cual indica que la molécula estaba oxidada.

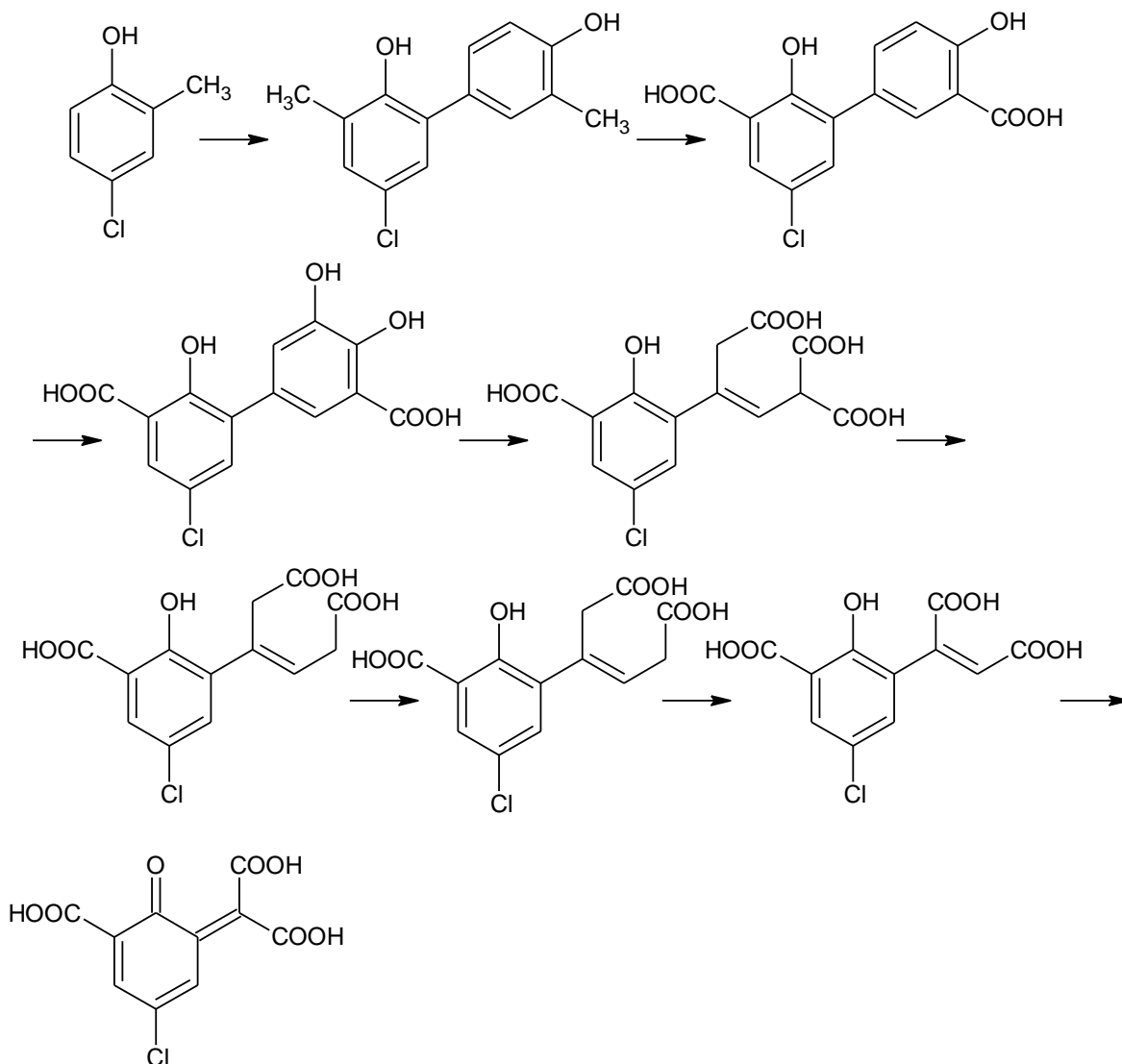
Figura 42. Espectro de fragmentación de masas de m/z 241



Al igual que las nuevas especies 381 y 423, al realizar su fragmentación presentan eliminaciones de 44 y 41 unidades que son  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$  respectivamente, esto indica una vez más que las nuevas especies se encuentran oxidadas, dado que en la solución inicial hay una mezcla de diferentes clorofenoles, se plantea un posible mecanismo de degradación basados en los mostrados en la literatura [12, 40, 41].

La figura 24, muestra el posible mecanismo de degradación para el 4-cloro-2-metilfenol. Dado que en la solución hay una mezcla de diversos clorofenoles que pueden interactuar en cada uno de los pasos de la polimerización, es no muy preciso el mecanismo.

Figura 43. Posible mecanismo de degradación de 4-cloro-2-metilfenol.



El mecanismo mostrado en la figura 43, muestra la agregación de dos moléculas de clorofenol por medio de reacciones de sustitución nucleofílica aromática, dado que el nucleofugo  $\text{Cl}^-$  es un buen grupo saliente, entonces esta reacción se puede dar en repetidas ocasiones antes que la molécula no reaccione mas. Luego llevando el mecanismo de degradación oxidativa para clorofenoles, se oxida el metilo formando un acido, seguido de la formación de hidroquinonas para su posterior oxidación y eliminación como  $\text{CO}_2$ .

## 6 CONCLUSIONES

El método de síntesis in-situ de nanopartículas de ZnO sobre fibras naturales utilizando radiación ultrasónica fue exitoso.

Se demostró que a mayor concentración se obtienen microcristales en lugar de nanopartículas de ZnO.

Las nanopartículas de ZnO son uniformemente depositadas sobre la superficie de las fibras de Fique por el método de síntesis sonoquímica. El proceso es simple, eficiente, y en una sola etapa de síntesis. Los análisis físicos y químicos han mostrado que las nanopartículas de ZnO están dispersas sobre la superficie de fibra sin daño significativo a la estructura.

Partiendo del precursor que posee un pH ligeramente ácido, al cual se le agrega NaOH para aumentar su pH a 8, esto forma un complejo de Zinc y iones Hidroxilo que al ser sometido a ultrasonido, el complejo es modificado por la energía entregada, adhiriéndose a la fibra como hidróxido de zinc, y por efectos del calentamiento es llevado a ZnO nanoparticulado.

Realizados los análisis, se comprueba que el tiempo óptimo de síntesis está comprendido entre los 20 y 30 minutos de reacción. Puesto que a menor tiempo, menor es la formación de nanopartículas, teniendo la misma tendencia para mayores tiempos, mayor es la formación pero con agregación del material.

Se demostró que a menor concentración existe menor formación de nanopartículas de ZnO, por lo contrario a mayores concentraciones forman cristales de ZnO de tamaños grandes. Es por ello que se determinó las condiciones ideales para la formación de las nanopartículas siendo 10 mM, pH=8, pulso continuo y 20 minutos de irradiación, las mejores condiciones en las cuales la formación de nanopartículas poseen un tamaño y una dispersión homogéneas.

Las propiedades de filtro UV se observaron en los análisis de reflectancia difusa, en la cual se muestra en los espectros que el ZnOnanoparticulado absorbe este tipo de radiación.

La degradación de colorantes no se obtuvo los resultados esperados, ya que no degradó los colorantes presentes en la solución. Se recomienda realizar un seguimiento más detallado del comportamiento de este tipo de nanomaterial.

Se demostró que las nanopartículas de ZnO sobre la superficie de las fibras de Fique degradaron exitosamente moléculas cloradas del fenol.

## **RECOMENDACIONES**

Se recomienda una investigación más profunda en las aplicaciones de las nanopartículas de ZnO que permitan obtener propiedades tales como la degradación de colorantes y otro tipo de contaminantes en agua.

Se recomienda una investigación profunda en la implementación de fibras modificadas con nanopartículas de ZnO para la industria textil, utilizando otro tipo de fibras.

Se recomienda la investigación de las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de las NPs de ZnO en la eliminación de clorofenoles presentes en agua.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Alessio Becheri, Maximilian Dürr, Pierandrea Lo Nostro, Piero Baglioni. *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers*. Journal of Nanoparticle Research, 2008, vol 10, p. 679–689.
2. I. Perelshtein, G. Applerot, N. Perkas, E. Wehrschetz-Sigl, A. Hasmann, G. M. Guebitz, A. Gedanken. *Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2009, vol. 1, N° 2, p.361–366.
3. Environmental Protection Agency (EPA). *Phenol, Ambient Water Quality Criteria*.
4. Claudia Altavilla, Enrico Ciliberto. *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives*. Capítulo I. p. 1-14.
5. Raj K. Thareja, Antaryami Mohanta. *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*. Capítulo VI ZnO Nanoparticles.
6. I. Perelshtein, G. Applerot, N. Perkas, E. Wehrschetz-Sigl, A. Hasmann, G. M. Guebitz, A. Gedanken. *Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2009, vol. 1, N° 2, p.361–366.
7. R. Vijaya Kumar, Y. Diamant, and A. Gedanken. *Sonochemical Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Transition Metal Oxides from Metal Acetates*. American Chemical Society, 2000, Vol. 12, No. 8, p.2301-2305.

8. YasharAzizian-Kalandaragh, Ali Khodayari, M. Behboudnia. *Ultrasound-assisted synthesis of ZnO semiconductor nanostructures*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2009, Vol. 12, p142–145.
9. Guía Ambiental del Subsector Fiquero 2006.
10. A. KhorsandZak, W.H.abd. Majid, H.Z. Wangc, RaminYousefi, A. MoradiGolsheikh, Z.F. Ren. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. Ultrasonics Sonochemistry 2012.
11. Francis A. Carey. *Química Orgánica*, Sexta Edición. Mc GRAW HILL 2003. Capítulo XXIV.
12. A. Bódalo, J. L. Gómez, E. Gómez, A. M. Hidalgo, M<sup>a</sup> D. Murcia y M. Gómez. Tratamiento de Aguas Residuales, Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales. Dpto. de Ingeniería Química. Universidad de Murcia
13. Garzón J. Rossana. *Cinética de la degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizadas sobre fibras de agave tequilana*. UNIVERSIDAD PONTIFICIA JAVERIANA, Facultad de Ciencias. Bogotá 2009.
14. Guirola Cristian. *Tintes Naturales*. Asociación FLAAR Mesoamérica. 2010.
15. M. Muruganandham and M. Swaminathan. *Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*. Dyes and Pigments, 2004, vol. 62, p. 269-275.

16. DilArslan, AkmehmetBalcio and Detlef W. Bahnemann. *Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO2/UV-A processes*. *Dyes and Pigments*, 2000, vol. 47, p. 207-218.
17. Chen-Lu Yang. *Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization*. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, vol. 127, p. 40-47.
18. Skoog, Holler and Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta edición. Mc GRAW HILL 2003. Capítulo XIII.
19. Skoog, Holler and Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta edición. Mc GRAW HILL 2003. Capítulo XII.
20. *Diffuse Reflectance – Theory and Applications*. PIKE Technologies. 2009.
21. OLAF ENGLER VALERIE RANDLE. *Introduction to TEXTURE ANALYSIS Macrotexture, Microtexture, and Orientation Mapping*, chapter 7. 2010.
22. Wilfried M.A. Niessen. *Liquid Chromatography–Mass Spectrometry*, Third Edition, chapter 2. 2006.
23. Skoog, Holler and Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta edición. Mc GRAW HILL 2003. Capítulo XVII.
24. Raj K. Thareja, Antaryami Mohanta. *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*. Chapter 6. Indian Institute of Technology, Kanpur.

25. M. L. Signal, Muhamed Shafeeq M, Manish Kumar. *Optical characterization of ZnO nanoparticles capped with various surfactants*. J Luminescence 2008.
26. Hong Dong and Juan P. Hinestroza. *Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibres: Electrostatic Assembly and in Situ Synthesis*. ACS AMI 2009.
27. Xiaosheng Tang, Eugene Shi Guang Choo, Ling Li, Jun Ding, and Junmin Xue. *Synthesis of ZnO Nanoparticles with Tunable Emission Colors and Their Cell Labeling Applications*.
28. Dmitri A. Bulushev. *Noble Metal Nanoparticles on Carbon Fibers*. Swiss Federal Institute of Technology. ACS 2008.
29. I. Perelshtein, G. Applerot, N. Perkash, E. Wehrschetz-Sigl, A. Hasmann, G. M. Guebitz, and A. Gedanken. *Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics*. ACSAMI, VOL. 1, N° 2 p.361–366, 2009.
30. Alessio Becheri, Maximilian Durr, Pierandrea Lo Nostro, Piero Baglioni. *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers*. J Nanopart 2008.
31. Hadi Fallah Moafi, Abdollah Fallah Shojaie, Mohammad Ali Zanjanchi. *Photocatalytic self-cleaning properties of cellulosic fibers modified by nano-sized zinc oxide*. Thin Solid Films 2010.
32. Alessio Becheri, Maximilian Durr, Pierandrea Lo Nostro, Piero Baglioni. *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers*. J Nanopart Res, Vol.10, p.679–689, 2008.

33. Chacón P. Martha. *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*. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Bucaramanga 2011.
34. Eric A. Meulenkaamp. *Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*. J. Phys. Chem. 1998, Vol. 102, p.5566-5572.
35. R. B. Heslop, P. L. Robinson. *INORGANIC CHEMISTRY A Guide to Advanced Study*, Capítulo 36. ELSEVIER PUBLISHING COMPANY.
36. Minggang Li a, Hari-Bala b, XiaotangLv a, Xiaokun Ma a, Fang Sun a, Lanqin Tang a, Zichen Wang. Direct synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles in an aqueous solution. *Materials Letters* 61 (2007).
37. R. B. Heslop, P. L. Robinson. *Inorganic Chemistry*. Second Edition, Elsevier Publishing Company.
38. Skoog, Holler and Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta edición. Mc GRAW HILL 2003. Capítulo XVI y XVII.
39. Klaus Thonke, Martin Feneberg. *Photoluminescence of ZnO: Basics and Applications*. Handbook of Luminescent Semiconductor Materials. ISBN: 978-1-4398-3467-1.
40. Nuket Karal Temel, Münevver Sökmen, *New Systems for the Degradation of Chlorophenols*. Desalination, Edition 281. 2011.

41. Marianna Czaplicka. Sources and Transformations of Chlorofenoles in the Natural Environment. Science of the Total Environment, Edition 322, 2004.