

SÍNTESIS DE BIONANOCOMPÓSITOS ELABORADOS A PARTIR DE FIBRAS
CELULÓSICAS MODIFICADAS Y NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS,
Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN LA DECOLORACIÓN DE AGUA
RESIDUAL DE LA INDUSTRIA TEXTIL

JUAN DAVID SÁNCHEZ MORENO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2020

SÍNTESIS DE BIONANOCOMPÓSITOS ELABORADOS A PARTIR DE FIBRAS
CELULÓSICAS MODIFICADAS Y NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS,
Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN LA DECOLORACIÓN DE AGUA
RESIDUAL DE LA INDUSTRIA TEXTIL

JUAN DAVID SÁNCHEZ MORENO

Trabajo de grado para optar título de Químico

Directora

Marianny Yajaira Combariza Montañez

PhD en Química Analítica Ambiental

Codirector

Eduart Andrés Gutiérrez Pineda

PhD en Ingeniería

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2020

DEDICATORIA

A mis padres, por su infinita dedicación y su buen ejemplo.
La mejor herencia es una buena educación.
Esto es para ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, Javier y Gloria por permitirme tener esta oportunidad, gracias por su tenacidad y buen ejemplo. De igual manera, a mi abuela Santos y a mi hermano Javier Alejandro porque los mejores momentos de mi vida los he vivido en familia. Gracias por todo y por tanto.

Agradezco de manera especial a mis tutores, la Doctora Marianny Yajaira Combariza Montañez y al Doctor Eduart Andrés Gutiérrez Pineda, gracias por su buena dirección, buena mano y paciencia durante el desarrollo de este proyecto. Gracias por permitirme hacer parte de esta investigación.

También agradezco a los profesores Cristian Blanco, Julio Pinzón y a mis compañeros de posgrado y pregrado del grupo de investigación GIFTEX-CEIAM quienes hicieron parte de mi proceso de aprendizaje.

Finalmente, al Laboratorio de Microscopía y Laboratorio de Ciencias de Superficies del Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander por el servicio de toma de imágenes y espectros.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	16
1.1 OBJETIVO GENERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. MARCO TEÓRICO	17
2.1 Fibras Lignocelulósicas.....	17
2.2 Celulosa	18
2.3 Fique	20
2.4 Nanomateriales y Nanopartículas	21
2.5 Bionanocompuestos.....	22
2.6 Teoría de ácido-base duro-blando	25
2.7 Métodos Avanzados de Oxidación.....	26
2.8 Técnicas Analíticas para la Caracterización de Bionanocompuestos	27
2.8.1 TGA	27
2.8.2 XPS.....	28
2.8.3 SEM	29
3. METODOLOGÍA	31
3.1 Modificación Superficial de Celulosa	31
3.1.1 Limpieza y secado de fibras	31
3.1.2 Formación de enlace Carbamato.....	32
3.1.3 Caracterización de Celulosa Modificada.....	34
3.2 Síntesis de Bionanocompuestos	35
3.2.1 Nanopartículas de MnO ₂	35

3.2.2	Nanopartículas de Fe_3O_4	35
3.3	Pruebas de decoloración	35
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1	Modificación Superficial de Celulosa	37
4.1.1	Limpieza y Deslignificación de fibras de fique	37
4.1.2	Celulosa Modificada.....	38
4.1.3	Caracterización de los materiales	41
4.2	Síntesis de Bionanocompuestos	50
4.2.1	Nanopartículas de MnO_2	50
4.2.2	Nanopartículas de Fe_3O_4	54
4.3	Pruebas de decoloración	55
	CONCLUSIONES	63
	RECOMENDACIONES.....	65
	BIBLIOGRAFÍA.....	66

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Representación de la estructura química de las fibras, fibrillas y microfibrillas de celulosa. Fuente: Cellulose fibrils for polymer reinforcement ¹²	18
Figura 2. Representación de la estructura química de celobiosa, β-D-Glucopiranosil (1-4)-β-D-Glucopiranososa.....	18
Figura 3. Representación de interacciones intermoleculares e intramoleculares de cadenas de celulosa a) tipo i y b) tipo ii.....	19
Figura 4. Principales tipos de compósitos de matriz polimérica (PMC). Adaptado de: bionanocomposites: Green sustainable materials for the near future ²⁶	23
Figura 5. Número de publicaciones relacionadas con bionanocompósitos, biocompósitos y nanocompósitos entre el 2004 y 2019. Fuente: autor.....	24
Figura 6. Tipos de electrones dispersados en microscopía SEM. Fuente: Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). ³⁴	30
Figura 7. Esquema general de la metodología del proyecto.	31
Figura 8. Montaje experimental para a) obtención de tolueno seco y b) modificación superficial de celulosa.....	33
Figura 9. Esquema de la ruta de síntesis propuesta para modificación superficial de celulosa.....	34
Figura 10. Mecanismo de reacción para la obtención de CM.....	38
Figura 11. Estructuras de resonancia del anillo de imidazol.....	39
Figura 12. Estructuras de resonancia de los N-Alquil imidazoles.	40
Figura 13. Mecanismo de hidrólisis del CDI.	41
Figura 14. Espectro FTIR-ATR de CD y CM en el rango de 4000-400 cm ⁻¹	42
Figura 15. Espectros FTIR-ATR superpuestos de CD y CM en el rango de 2000-400 cm ⁻¹	43
Figura 16. Termogramas de CD y CM a) curva termogravimétrica TGA b) curva termogravimétrica derivada DTG.	44
Figura 17. Micrografías SEM de muestras de celulosa deslignificada (CD).	45
Figura 18. Micrografías SEM-EDS de muestras de celulosa modificada (CM).	46
Figura 19. Espectro XPS de celulosa deslignificada y celulosa modificada en el rango de 700-100 eV.	48
Figura 20. Espectros XPS de alta resolución de N1s para la celulosa deslignificada y celulosa modificada en el rango de 408-392 eV.....	50

Figura 21. Espectros XPS de alta resolución de C1s para la celulosa deslignificada y celulosa modificada en el rango de 292-278 eV.....	50
Figura 22. Monitoreo de pH para determinación del estado avance de la reacción de formación de nanopartículas de MnO ₂	52
Figura 23. Micrografías SEM de bionanocompósito de MnO ₂	53
Figura 24. Micrografía SEM-EDS de bionanocompósito de MnO ₂	53
Figura 25. Micrografía SEM de aglomerados de magnetita sobre fibras de celulosa modificada.	55
Figura 26. Micrografía SEM-EDS de aglomerados de magnetita sobre fibras de CM.	55
Figura 27. Fotografía de BNC de MnO ₂ en pruebas de decoloración.	56
Figura 28. Estructura química del índigo carmín en solución.	57
Figura 29. Espectros UV-Vis para determinación de tiempo de decoloración de solución de IC utilizando BNC de MnO ₂ a) pH 3, b) pH 5 y c) pH 7.	58
Figura 30. Pruebas de reúso del BNC MnO ₂ a pH 3 a) espectro UV-Vis 20 repeticiones y b) porcentaje de decoloración.	59
Figura 31. Pruebas de reúso del BNC MnO ₂ a pH 5 a) espectro UV-Vis 20 repeticiones y b) porcentaje de decoloración.	60

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Composición química porcentual de fibras, estopa y bagazo de fique. ...	20
Tabla 2. Propiedades de los ácidos-bases duros-blandos.....	25
Tabla 3. Tabla de tiempo de decoloración de los BNC.....	36
Tabla 4. Porcentajes atómicos de CD y CM obtenidos mediante XPS.....	47
Tabla 5. Resultados cuantitativos de XPS para las señales de deconvolución de celulosa deslignificada y celulosa modificada.....	48
Tabla 6. Determinación de tiempo de decoloración para BNC MnO ₂	59
Tabla 7. Porcentajes de decoloración en pruebas de reúso de decoloración de índigo carmín con BNC de MnO ₂ a pH 3 y pH 5.	60

GLOSARIO

AGU	Unidad de anhidroglucosa, unidad anhidroglucosídica
AOPs	Procesos avanzados de oxidación
B_E	Energía de enlace
BNC	Bionanocompósitos
CD	Celulosa deslignificada
CDI	N,N'-carbonildiimidazol
CEIAM	Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales
CM	Celulosa Modificada
FTIR-ATR	Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada
GIFTEX	Grupo de Investigación de Fisicoquímica Teórica y Experimental
IR	Infrarrojo
NMs	Nanomateriales
NPs	Nanopartículas
PMC	Compósitos de matriz polimérica
PZC	Punto de carga cero
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido acoplada a Espectroscopia de dispersión de energía
TGA	Termogravimetría
UV-Vis	Ultravioleta visible
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitida por rayos X

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE BIONANOCOMPÓSITOS ELABORADOS A PARTIR DE FIBRAS CELULÓSICAS MODIFICADAS Y NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS, Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN LA DECOLORACIÓN DE AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA TEXTIL*

AUTOR: JUAN DAVID SÁNCHEZ MORENO**

PALABRAS CLAVE: FIBRAS NATRALES, FIQUE, CELULOSA, MODIFICACIÓN SUPERFICIAL, BIONANOCOMPÓSITOS.

DESCRIPCIÓN:

Furcraea spp, comúnmente conocida como fique, es una planta endémica de los andes que tradicionalmente ha sido usada como material para la fabricación de productos artesanales. Hoy en día ha ganado importancia en la ciencia colombiana debido a su funcionalidad como fuente renovable de biomasa.

En estudios previos nuestro grupo de investigación ha demostrado que el fique funciona como una óptima matriz para la fabricación de bionanocompósitos con aplicación en la degradación de colorantes usados en la industria textil. Sin embargo, la desorción de nanopartículas parece ser el principal problema durante la aplicación de estos materiales, lo que genera una baja tasa de reúso. En esta investigación consideramos una modificación en la superficie de la celulosa como un procedimiento adecuado para mejorar la interacción química entre la matriz y las nanopartículas.

El procedimiento inicia con la deslignificación de las fibras de fique con el objetivo de obtener fibras de celulosa limpia, las cuales son altamente porosas y poseen elevada densidad de grupos hidroxilo, lo cual las hace aptas para modificaciones químicas. Posteriormente la superficie de las fibras fue activada mediante la adición de N,N'-carbonildiimidazol y posterior anclaje de una diamina alifática. Análisis por espectroscopia infrarroja, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y caracterización termogravimétrica permitieron confirmar la formación de un enlace carbamato en la superficie de la celulosa y demostraron la presencia de grupos amina sobre las fibras. Posteriormente, se soportaron nanopartículas de óxido de manganeso y mediante microscopía electrónica de barrido se estudió la morfología y composición química de estos bionanocompósitos. Finalmente se evaluó el bionanocompósito en la catálisis heterogénea de soluciones modelo de índigo carmín y se determinó que a pH 3 y pH 5 el material tiene la capacidad de decolorar porcentajes superiores al 90% y 80% después de 10 ciclos de uso, respectivamente.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez PhD en Química Analítica Ambiental. Codirector: Eduart Andrés Gutiérrez Pineda PhD en Ingeniería.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF BIONANOCOMPOSITES MADE FROM MODIFIED CELLULOSIC FIBERS AND METAL OXIDE NANOPARTICLES, AND EVALUATION OF THEIR ACTIVITY IN THE DECOLORATION OF TEXTILE INDUSTRY WASTEWATER *

AUTHOR: JUAN DAVID SÁNCHEZ MORENO **

KEY WORDS: NATURAL FIBERS, FIQUE, CELLULOSE, SUPERFICIAL MODIFICATION, BIONANOCOMPOSITE.

DESCRIPTION:

Furcraea spp, commonly known as fique, is an endemic Andean plant that traditionally has been used as raw material for manufacturing of craftwork and artisanal products. Nowadays it has gained importance in local Colombian science because of its functionality as a renewable biomass source.

In previous studies, our research group has shown that fique work as optimal matrix in the bionanocomposite with application in wastewater dye degradation. However, nanoparticles leaching appears to be the main problem during the application of these materials, generating short life cycles of use. In this research, we considered a surface modification as one of the most appropriate procedures to enhance the chemical interaction between cellulose and nanoparticles.

The procedure starts with the delignification of the Fique fibers to obtain clean cellulose fibers, which expose a highly porous and elevated hydroxyl group density on its surface, therefore makes them suitable for chemical modifications. Later, the fibers surface was activated by the addition of N,N'-carbonildiimidazole and later aliphatic diamine anchoring. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, Thermal characterization and X-ray Photoelectron Spectroscopy analysis confirmed the formation of a carbamate bond on the cellulose surface and proved the presence of amine groups over the fibers. Subsequently, manganese oxide nanoparticles were deposited and by scanning electron microscopy the morphological and chemical composition of the bionanocomposite were studied. Finally, the bionanocomposite was evaluated in the heterogeneous catalysis of model indigo carmine solutions and it was determined that at pH 3 and pH 5 the material has the ability to discolor in percentages higher than 90% and 80% respectively even after 10 cycles of use.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez PhD en Química Analítica Ambiental. Codirector: Eduart Andrés Gutiérrez Pineda PhD en Ingeniería.

INTRODUCCIÓN

Una de las problemáticas de mayor impacto en el siglo XXI es la sobrepoblación, que trae consigo alta demanda de recursos naturales y elaboración en masa de productos para venta y consumo. La escasez y deterioro de los recursos hídricos son un foco importante de estudio para las ciencias ambientales por cuanto se busca minimizar el impacto de actividades antropogénicas sobre los cuerpos de agua, causado principalmente por el vertimiento de residuos contaminantes y compuestos recalcitrantes a los afluentes hídricos. Estos vertimientos perjudican a los ecosistemas acuáticos, reduciendo la absorción de luz, interfiriendo con la fotosíntesis de plantas acuáticas, disminuyendo la concentración de oxígeno en las fuentes hídricas y finalmente causando la muerte de especies y pérdida del recurso hídrico.

Existen múltiples fuentes antropogénicas de compuestos recalcitrantes como la agroindustria (pesticidas, plaguicidas, fertilizantes), producción farmacéutica (antibióticos, analgésicos, hormonas esteroides) e industria textil, esta última se caracteriza por su alto contenido de moléculas cromóforas (colorantes). Estos colorantes están diseñados para ser altamente resistentes al lavado y a la degradación microbiana. Por esta razón generalmente son difíciles de eliminar mediante procesos de descontaminación y limpieza convencionales en plantas de tratamiento urbanas, y pueden permanecer por décadas en el medio ambiente antes de degradarse (dos Santos, Cervantes, and van Lier 2007).

Distintos procesos físicos (filtración, adsorción, coagulación-floculación), biológicos (enzimas, hongos, microorganismos) y químicos (procesos avanzados de oxidación, ozonación, cloración) son usados para el tratamiento de aguas residuales. Dependiendo de las características y de la fuente del contaminante, se pueden diseñar plantas de tratamiento de aguas residuales que combinen distintos procesos. Sin embargo, a medida que se estudian y se mejoran los métodos de

detección de diversos de contaminantes, se ha puesto en evidencia que desafortunadamente estas tecnologías no están surtiendo efecto para la desinfección y descontaminación total del agua (Gibs et al. 2007; Reichert et al. 2019). En virtud a la necesidad de asegurar la calidad de las fuentes hídricas y de mitigar los daños ambientales, nuevos procesos de tratamiento de agua contaminada que empleen tecnologías económicamente viables y efectivas a escala industrial ha permanecido como tema de interés durante las últimas décadas (Holkar et al. 2016).

En este contexto, la nanotecnología se presenta como una herramienta valiosa para mejorar las propiedades de materiales ya existentes y optimizar procesos de desinfección y limpieza de agua. Los nanomateriales, particularmente tienen el potencial de mejorar los procesos químicos utilizados en el tratamiento de aguas residuales, bien sea como catalizadores para la degradación de colorantes en procesos avanzados de oxidación o como adsorbentes de metales pesados como plomo y mercurio (Anjum et al. 2016; Arshadi et al. 2017). Además, los materiales híbridos en los cuales se soportan nanopartículas activas (e.g, óxidos metálicos) sobre matrices poliméricas han demostrado ventajas en procesos de degradación de colorantes, principalmente debido a que se puede recuperar fácilmente del medio de reacción y que son reutilizables.

El núcleo de investigación CEIAM-GIFTEX de la Escuela de Química, de la Universidad Industrial de Santander ha desarrollado investigaciones relacionadas con la síntesis *in situ* de nanopartículas de óxidos metálicos soportadas sobre fibras lignocelulósicas provenientes del fique (*Furcraea spp*). Estos materiales híbridos o compuestos, se han utilizado para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales industriales, destacando los bionanocompuestos de óxidos de hierro y óxidos de manganeso. (Chacón-Patiño 2011; Chacón-Patiño et al. 2013; Sergio A. Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, and Combariza 2018; Ravelo Nieto 2013) A pesar de las virtudes del material y de las oportunidades económicas

que generaría una aplicación tecnológica de estos bionanocompósitos, se ha encontrado que estos materiales tienen un corto ciclo de vida, que no supera los 4 ciclos, principalmente debido a la lixiviación y pérdida de las nanopartículas de la superficie del biopolímero.

Esta observación generó la oportunidad investigativa de explorar la modificación superficial de fibras extraídas del fique como una estrategia para mejorar la interacción química entre las nanopartículas y la celulosa, y de esta forma mejorar el desempeño de estos nanomateriales. De ahí se deriva la hipótesis del trabajo ¿Es posible mejorar la adherencia de nanopartículas de óxidos de metales de transición a una matriz de celulosa mediante la modificación superficial de la matriz por introducción de grupos amino?

Para probar esta hipótesis, en este trabajo se realiza inicialmente la modificación química de la superficie de las fibras de celulosa extraídas del fique, con el fin de mejorar la interacción matriz-nanopartículas. El proceso de modificación ocurre en dos etapas, en primera instancia se forma un carbamato en el C6 de las unidades de anhidroglucosa y posteriormente se adiciona un sustituyente alifático con un grupo amino terminal. La idea detrás de esta modificación es que la presencia del grupo amino terminal servirá como punto de anclaje de los precursores inorgánicos que se utilizan para sintetizar nanopartículas de MnO_2 . Una vez formadas, las nanopartículas, estarían atraídas a la superficie de la celulosa modificada por interacciones fuertes. De esta forma se podría mejorar la vida útil del material y aumentar los ciclos de reuso, en comparación con otros materiales ya estudiados en el grupo de investigación.

Se espera que esta investigación permita avanzar en la dirección correcta para eventualmente vincular estos nanomateriales a procesos de mayor escala en plantas de tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil. Además, que contribuye al estudio de aplicaciones tecnológicas de materiales biodegradables que permitan promover la economía de consumo sostenible e independiente de materias primas no renovables como los combustibles fósiles.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología para sintetizar bionanocompuestos de fibras de fique modificadas superficialmente con funciones amino terminal y nanopartículas de óxidos metálicos (Fe y Mn), y evaluar su desempeño como decolorante de aguas residuales de la industria textil contaminada con colorantes.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar químicamente la superficie de fibras celulósicas con funciones amino usando el N,N'-carbonildiimidazol como activador, empleando como matriz vegetal fibras de fique.
- Caracterizar las fibras aminadas mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR), Termogravimetría (TGA), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).
- Sintetizar nanopartículas de óxidos metálicos (Fe y Mn) sobre las fibras modificadas y caracterizarlas morfológicamente mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- Evaluar el rendimiento de los bionanocompuestos obtenidos en procesos de decoloración usando un colorante modelo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Fibras Lignocelulósicas

Las fibras lignocelulósicas son compósitos poliméricos naturales que juegan un papel fundamental en la supervivencia de las plantas ya que son la base estructural del tallo, hojas y semillas en la mayoría de especies vegetales. Se ha reportado gran cantidad de información acerca de la composición polimérica de diversas plantas, en general las fibras vegetales están constituidas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La distribución y microestructura fibrilar de estos materiales varía considerablemente dependiendo del tipo de planta, parte (tallo, hojas o semilla), factores climáticos y del terreno donde se desarrolla la planta (S. Thomas et al. 2011).

Las fibras lignocelulósicas en las plantas se asemejan a tubos microscópicos con función de transportar agua y nutrientes. Su estructura la constituyen múltiples paredes de células vegetales unidas y orientadas en forma tal que se establecen estructuras semicristalinas llamadas microfibrillas, con dominios amorfos y cristalinos de celulosa. Las microfibrillas tienen un diámetro de alrededor de 10-30 nm y están compuestas por cadenas de 30-100 moléculas de celulosa. En la Figura 1 se muestra la composición de las fibras lignocelulósicas, las microfibrillas están unidas entre sí gracias a una fuerte red de interacciones intermoleculares entre los distintos grupos hidroxilo de la celulosa, hemicelulosa y lignina, mayormente puentes de hidrógeno (Zimmermann, Pöhler, and Geiger 2004).

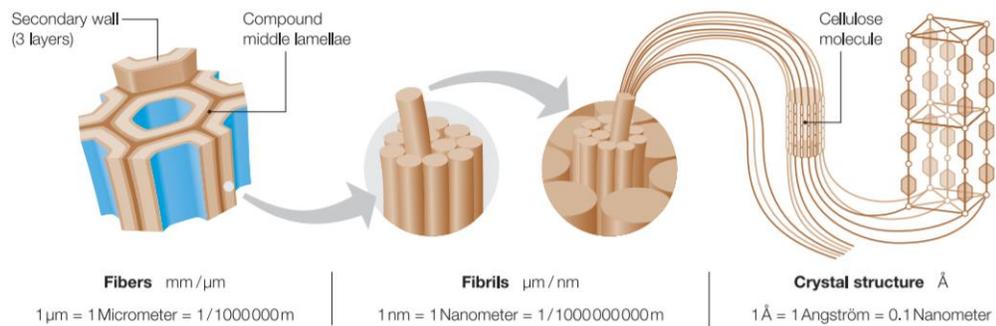


Figura 1. Representación de la estructura química de las fibras, fibrillas y microfibrillas de celulosa. Fuente: Cellulose Fibrils for polymer Reinforcement (Zimmermann et al. 2004).

2.2 Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante en la tierra, con una producción anual de 10^{11} toneladas. Es un homopolímero lineal cuya unidad monomérica es la celobiosa, se encuentra en la naturaleza principalmente en las paredes celulares de las células vegetales. La celulosa también puede ser sintetizada por algunos tipos de bacterias de los géneros *Sarcina*, *Agrobacterium* y *Acetobacter*. La estructura química del disacárido celobiosa se describe como dos unidades de *D*-glucopiranosas en su conformación de silla (conformación más estable) unidas mediante enlaces β -1,4-glicosídicos, como se muestra en la Figura 2.

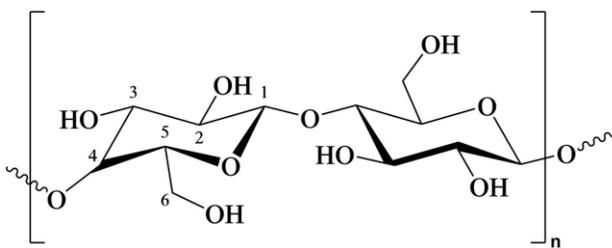


Figura 2. Representación de la estructura química de celobiosa, β -D-glucopiranosil (1-4)- β -D-glucopiranososa.

Este monómero también suele describirse como la unión de 2 unidades de anhidroglucosa (AGU), de las cuales cada una posee 3 funciones hidroxilo en los carbonos C6, C3 y C2. Dado que la celulosa puede obtenerse de distintas fuentes se ha reportado un amplio rango de grados de polimerización " n ", desde

1000 a 30000 unidades monoméricas, lo equivalente a longitudes de fibrilla de 500-15000 nm. El alto contenido de grupos hidroxilo en la estructura de la celulosa es clave en la explicación de sus propiedades macromoleculares como baja solubilidad en solventes polares y no polares, resistencia mecánica, selectividad química y grado de cristalinidad, que se atribuyen a la formación de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares.

Aunque se han reportado más tipos de redes estructurales para la celulosa, varias fuentes coinciden en que se pueden clasificar dos tipos de celulosa. La celulosa tipo I es producida principalmente por bacterias y en esta estructura cada AGU forma dos puentes de hidrógeno con las unidades AGU vecinas, mediante la interacción del OH del C3 y el oxígeno tipo éster de la unidad vecina, y la interacción del oxígeno del C6 con el hidrógeno del C2 vecino. La celulosa tipo II, biosintetizada por plantas y almacenada en las paredes celulares de células vegetales se caracteriza por formar un puente de hidrógeno entre OH del C3 de una AGU y el oxígeno tipo éster de la AGU próxima. La Figura 3 muestra los dos tipos de celulosa.

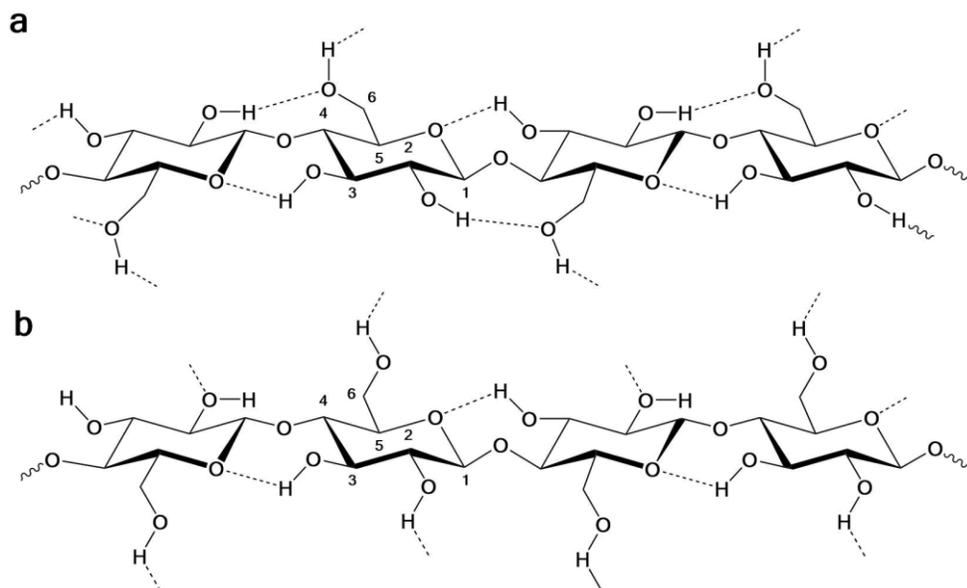


Figura 3. Representación de interacciones intermoleculares e intramoleculares de cadenas de celulosa a) tipo I y b) tipo II.

Las interacciones de los tres grupos hidroxilo disponibles en cada AGU son fundamentales para la estabilidad del polímero en su cadena lineal y en la formación de redes entrelazadas de cadenas lineales, lo que se refleja en la resistencia a diluirse en agua o en solventes orgánicos. Por otro lado, la unión de todas las interacciones enlazantes en el polímero (enlaces β -1,4 y puentes de hidrógeno) proporciona a escala macro rigidez y firmeza al material (Rojas 2016).

2.3 Fique

El fique (*Furcraea spp*) es una planta nativa de los Andes y de la cual tradicionalmente se usan sus hojas para la obtención de fibras lignocelulósicas duras. Estas fibras se usan como materia prima para la fabricación de algunos productos artesanales como cabuya, costales y más recientemente como relleno en producción de colchones y cojines (CADEFIQUE 2006).

Durante el proceso de desfibrilación mecánica de la hoja de fique para extracción de la fibra se generan subproductos como bagazo, estopa y jugo de fique. Estudios recientes muestran que las fibras de fique poseen un alto porcentaje de celulosa (~52.9%), lo cual las hace una buena materia prima para empleo como matriz vegetal en la fabricación de materiales celulósicos compuestos, En la Tabla 1 están consignados los porcentajes de composición, en términos de celulosa, hemicelulosa y lignina para los residuos sólidos de la desfibrilación mecánica del fique (Sergio A. Ovalle-Serrano et al. 2018).

Tabla 1. Composición química porcentual de fibras, estopa y bagazo de fique.

Material	Composición (%)		
	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Fibras	52.9 ± 2.1	23.8 ± 6.2	23.3 ± 3.9
Estopa	52.3 ± 3.0	23.8 ± 6.2	23.9 ± 7.6
Bagazo	30.5 ± 1.1	29.7 ± 1.3	9.6 ± 2.4

Fuente: Ovalle-Serrano.

Recientemente se ha observado un aumento en las publicaciones relacionadas al aprovechamiento de las propiedades intrínsecas de las fibras de fique. Por ejemplo, el estudio de fique como material con aplicación en termoacústica (Gomez et al. 2020), como refuerzo en un compósito con poliéster para armaduras balísticas (Pereira et al. 2019), y más ampliamente desde el núcleo de investigación CEIAM-GIFTEX, como matriz vegetal para extracción de nanofibras de celulosa, (S. A. Ovalle-Serrano et al. 2018) y como matriz vegetal para síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos (Chacón-Patiño et al. 2013; Ovalle-Serrano et al. 2015).

2.4 Nanomateriales y Nanopartículas

La nanociencia es una rama interdisciplinaria de la tecnología y la ciencia que estudia el desempeño de nanomateriales (NMs) como herramientas con características mejoradas, útiles en la producción y consumo de distintos productos o servicios tales como comunicaciones, computación, monitoreo ambiental, purificación de agua, y fabricación de combustibles, cosméticos y textiles. Las principales categorías en las cuales se suelen clasificar los NMs son: *i)* NMs basados en carbono, *ii)* nanocompuestos *iii)* nanometales y nanoaleaciones, *iv)* nanomateriales biológicos, *v)* nanopolímeros, *vi)* *nanovidrios* y *vii)* nanocerámicas (Fulekar and Pathak 2017:1–6). Dependiendo de sus dimensiones los NMs también se pueden sub-clasificar como nanotubos, nanocables, nanocristales y nanopartículas.

Las nanopartículas (NPs) pueden definirse como cualquier material cuyas medidas bidimensionales no exceden el rango de 1-100 nm. Debido a su tamaño, su relación de aspecto área superficial/masa es mucho mayor que la de materiales de mayores dimensiones, lo que significa que tienen mayor número de sitios activos para interactuar con el ambiente circundante. Debido a esto, generalmente los NMs tienen propiedades distintas a su estado aglomerado, como aumento de la reactividad y mejora de propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y térmicas.

Dentro de los diversos frentes de investigación relacionados con NMs y NPs, se destaca su desempeño como herramientas en la prevención y resolución de problemáticas ambientales, especialmente en la mejora de las tecnologías de catálisis. Por ejemplo, para el tratamiento aguas existe amplia investigación focalizada en la fabricación de membranas nanoestructuradas, membranas biomiméticas, nanocatalizadores y bionanocompósitos para remediación de aguas residuales (Anjum et al. 2016; Lu and Astruc 2018).

En particular, las NPs de óxidos de metales de transición han demostrado excelente actividad catalítica para la decoloración y degradación de colorantes presentes en las aguas residuales de las industrias textiles. Se han reportado estudios de decoloración con óxidos de cobre (CuO) (Vasantharaj et al. 2019), óxidos de zinc (ZnO) (Bomila et al. 2018), óxidos de manganeso (MnO₂) (Chacón-Patiño et al. 2013) e híbridos de óxidos de hierro y óxidos de manganeso (Sahoo et al. 2012; Xing et al. 2011). En comparación con los métodos convencionales de tratamiento de agua contaminada, los NMs tienen ventajas como catalizar la ruptura de compuestos cromóforos, disminuir tiempos de tratamiento y disminuir costos, lo que en el largo plazo se pueden convertir en procesos viables a escala industrial.

2.5 Bionanocompósitos

Según la IUPAC los compósitos de matriz polimérica son cualquier material multicomponente constituido por múltiples fases (no gaseosas) donde por lo menos uno de sus componentes es un polímero (Work et al. 2004). Los bionanocompósitos (BNC) son un tipo de PMC. La Figura 4 muestra un esquema de clasificación de los principales tipos de PMC.

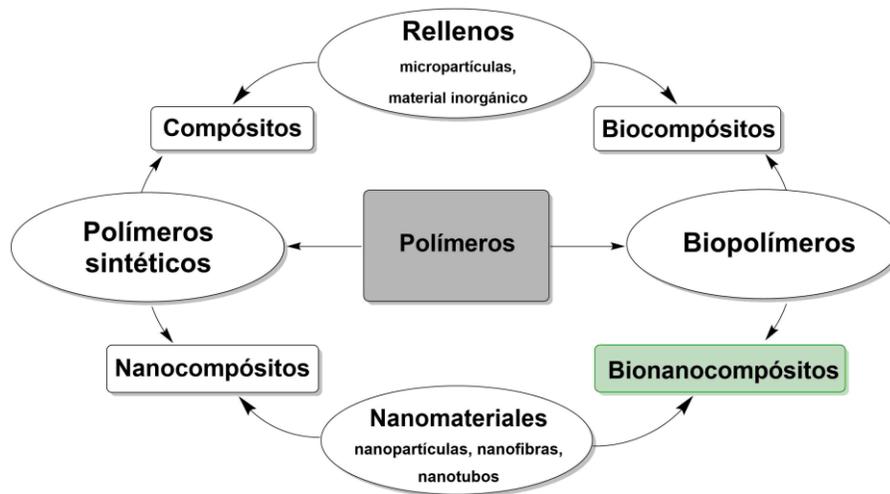


Figura 4. Principales tipos de compósitos de matriz polimérica (PMC). Adaptado de Bionanocomposites: Green sustainable materials for the near future (Shchipunov 2012).

Los bionanocompósitos surgen a partir de investigaciones relacionadas con el uso de biomasa proveniente de fuentes renovables, económicas, de bajo impacto ambiental y biodegradable. A partir de esa biomasa residual se pueden producir materiales funcionales con propiedades fisicoquímicas o físico-mecánicas mejores que las de un biopolímero. Los biopolímeros son los constituyentes principales o matrices de los BNC, de acuerdo a su estructura química estos pueden clasificarse como: *i)* polisacáridos (celulosa, quitina, quitosano y almidón), *ii)* proteínas (queratina, seda y colágeno) y *iii)* ADN (Shchipunov 2012; Zafar et al. 2016).

Según la Web of Science el término “bionanocomposite” fue reportado por primera vez en 2004 y desde entonces su uso ha incrementado notablemente, para el 2019 se han reportado 768 artículos que usan esta palabra en sus publicaciones. En la actualidad el término usualmente es intercambiable con otros tipos de PMC como nanocompósito (“nanocomposite”) y biocompósito (“biocomposite”). La Figura 5 muestra el número de artículos publicados anualmente desde el 2004 para estas tres palabras usadas en el título, resumen o palabra clave de artículos de revistas especializadas.

La ecuación de búsqueda que se usó para obtener estos datos de la Web of Science fue: Tema: (bionanocomposite) AND Tema: (biocomposite) AND Tema: (nanocomposite).

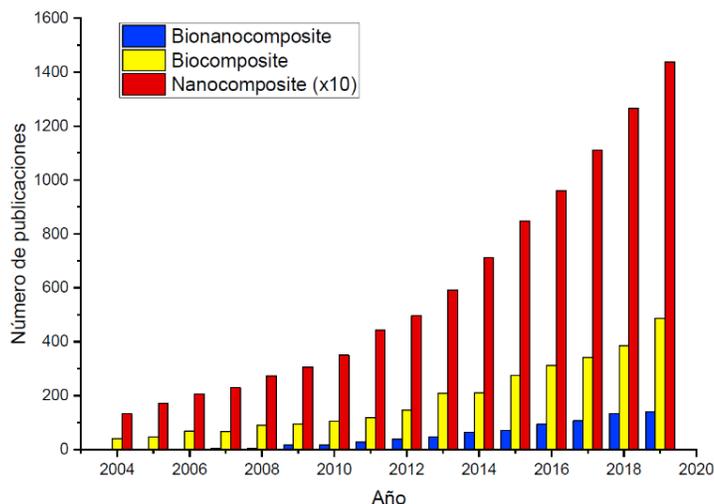


Figura 5. Número de publicaciones relacionadas con bionanocompósitos, biocompósitos y nanocompósitos entre el 2004 y 2019. Fuente: Autor

Al igual que las NPs, los BNC se posicionan como una herramienta importante en el tratamiento de aguas debido a que se pueden utilizar como catalizadores heterogéneos en la descomposición de distintos tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Con la ventaja que Los BNC son pueden manipularse fácilmente, es decir se pueden retirar /recuperar del medio de reacción y reusarse.

Desde hace aproximadamente 10 años el núcleo de investigación CEIAM-GIFTEX ha explorado el uso de fibras y estopa de fique como matriz vegetal para la obtención de biocompósitos y BNC. En 2011 el grupo de investigación estaba enfocado en la evaluación de distintas metodologías de síntesis de óxidos de metales de transición y estudio de su viabilidad como catalizadores de contaminantes provenientes de la industria textil y como adsorción de metales pesados como plomo (Pb^{2+}). Producto de proceso de investigación se concluyó que

es posible obtener distintos BNC a partir de la síntesis *in situ* asistida por ultrasonido de NPs de óxidos de hierro y manganeso.

Esas investigaciones concluyeron que es posible obtener BNC de fibras celulósicas de fique y MnO₂ nanoestructurado con una distribución de tamaños relativamente homogénea. Además se demostró que este nanomaterial tiene buen desempeño en la decoloración de aguas altamente coloreadas provenientes con la industria textil. Utilizando como colorante modelo el índigo carmín, se lograron porcentajes de decoloración de hasta el 98% en 5 minutos de reacción (Chacón-Patiño 2011). Actualmente la investigación está enfocada en aumentar la vida útil de los BNC ya que la desorción de NPs de la matriz vegetal durante largos periodos de aplicación impide su síntesis y empleo a gran escala.

2.6 Teoría de ácido-base duro-blando

La teoría de Pearson de ácidos-bases duros-blandos habla de un concepto cualitativo de interacciones químicas entre ácidos y bases de Lewis, que se puede usar para explicar la estabilidad de los complejos metálicos. Esta teoría hace una categorización de los ácidos y bases de Lewis como duros, blandos e intermedios y establece una premisa de afinidad química para predecir el comportamiento de reacciones e interacciones químicas. Establece que *“Los ácidos duros prefieren enlazarse a bases duras y los ácidos blandos prefieren enlazarse a bases blandas”*. La Tabla 2 resume las propiedades de los ácidos-bases duros-blandos según lo propuesto por Pearson en la década de 1960 (Pearson 1968).

Tabla 2. Propiedades de los ácidos-bases duros-blandos

PROPIEDAD	ÁCIDO-BASE DURO	ÁCIDO-BASE BLANDO
RADIO ATÓMICO/IÓNICO	Pequeño	Grande
ESTADO DE OCCIDACIÓN	Alto	Bajo o cero
POLARIZABILIDAD	Baja	Alta
AFINIDAD	Iónica	Covalente

Es importante resaltar que algunos metales transición como Mn^{2+} , Fe^{3+} y Co^{3+} están clasificados como ácidos duros, y que moléculas como OH^- , ROH , RO^- , NH_3 y $R-NH_2$ están clasificados como bases duras.

A partir de lo postulado en esta teoría, se puede dar la hipótesis de que ciertos óxidos de Fe y Mn tendrán una interacción química favorecida con funciones tipo amina ($-NH_2$), esta interacción será del tipo ácido-base dura. En este contexto la formación de nanopartículas sobre una matriz con funciones amina en su superficie asegura una interacción eficiente entre las especies y permite asumir que durante la síntesis las NPs formarán complejos estables con la celulosa modificada, y se obtendrán bionanocompuestos resistentes a la lixiviación de las NPs.

2.7 Métodos Avanzados de Oxidación

Los procesos avanzados de oxidación (AOPs) pueden definirse como reacciones químicas tipo redox en las que ciertas especies de oxígeno altamente reactivas como el radical hidroxilo (HO^\bullet), aniones radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) y radicales perhidroxil HO_2^\bullet actúan como intermediarios. Estos procesos son de relevancia ambiental debido a que son potencialmente aplicables en el tratamiento de aguas contaminadas para la conversión de compuestos xenobióticos resistentes a biodegradación hacia especies menos contaminantes o inclusive hasta mineralización (formación de dióxido de carbono y agua).

Los AOPs presentan ciertas ventajas frente a procedimientos convencionales de tratamiento de agua (sedimentación, adsorción, floculación, filtración, cloración y ósmosis inversa), ya que pueden oxidar estructuras altamente estables simultáneamente y en altas tasas de reacción (reacciones de carácter no selectivo), y se pueden vincular a fuentes de energía renovables como luz solar para su aplicación a gran escala. Los AOPs más ampliamente usados son la ozonación, oxidación electroquímica, reacciones Fenton y foto-Fenton, oxidación catalítica con

aire húmedo, fotocatalisis, sonólisis o combinaciones de los mismos (Fatta-Kassinos, Bester, and Kümmerer 2013).

En este contexto, los AOPs se han convertido en un área de intenso trabajo investigativo pues son complementarias a los procesos convencionales de limpieza y potabilización de agua que pueden no ser efectivos para la remoción total de contaminantes, aún después de pasar por plantas de tratamiento de agua. Por ejemplo, la cloración es un procedimiento ampliamente utilizado en la desinfección de agua debido a que es efectivo para la eliminación de ciertos patógenos y contaminantes, sin embargo, Gibs et al., 2007 reportaron que la cloración no es un método efectivo para la eliminación total de residuos farmacéuticos y otros compuestos orgánicos. Los autores monitorearon la concentración de 98 contaminantes en un proceso de tratamiento estándar de cloración; después del ciclo de 10 días de tratamiento encontraron que la concentración de 52 de los 98 compuestos fue invariable y apenas 21 de los 98 fueron eliminados en su totalidad (Gibs et al. 2007). Similarmente, otros estudios también han demostrado que las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales pueden no ser efectivas para la remoción total de contaminantes orgánicos, (Reichert et al. 2019; Rozas et al. 2016; Ryu, Yoon, and Oh 2011).

2.8 Técnicas Analíticas para la Caracterización de Bionanocompuestos

2.8.1 TGA El análisis termogravimétrico o TGA (Thermogravimetric Analysis) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la cinética de la transformación de biomasa, esta técnica monitorea la variación de masa del analito en función de la temperatura dentro de un rango de tiempo específico y bajo condiciones de atmosfera controlada. Es una herramienta de laboratorio esencial para la caracterización de materiales cuyo montaje consta de un horno de altas temperaturas, una entrada de gas inerte (frecuentemente helio, nitrógeno o argón) y una balanza de alta sensibilidad donde se coloca la muestra (Fernández Rojas et al. 2018).

Durante la medición se aumenta progresivamente la temperatura de la cámara que contiene al analito, lo que causa el cambio de fase y el desprendimiento de gases, esto se observa como la pérdida de masa en la balanza, lo que permite obtener información de temperatura de descomposición del material. El análisis termogravimétrico permite obtener información acerca de los cambios de masa, pero puede ser acoplado a otros equipos para hacer el análisis de los gases desprendidos, esto se conoce como EGA (evolved gas analysis).

2.8.2 XPS La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy) se basa en el análisis de la distribución de energía de los electrones emitidos desde la superficie de un sólido, la distribución de energías será diferente y característica para cada tipo de átomo que se encuentre en la superficie y de las interacciones electrónicas que existen entre ellos. La técnica consiste en bombardear un material con fotones de rayos X, los cuales interactúan con los electrones de menor orbital atómico (más cercanos al núcleo). Dado que la energía de los orbitales atómicos para todos los elementos está cuantificada, cada elemento exhibe una serie de picos característicos en el espectro. La presencia de distintos picos a energías características permite identificar la presencia de un elemento en específico, asimismo la intensidad de los picos está relacionada con la concentración de los elementos en el punto irradiado (Verma 2007).

El espectro de XPS es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía cinética. Las variaciones de energía de enlace de un elemento respecto a su estado no combinado se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que pueden usarse para identificar el estado químico de los elementos a analizar, pues cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace características.

2.8.3 SEM La microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy) es un instrumento versátil para el análisis de superficies sólidas micro y nanoestructuradas, es una técnica frecuentemente empleada para estudio de morfología y caracterización química de materiales nanoparticulados. A diferencia de las técnicas de microscopía óptica, SEM reemplaza la fuente de luz por un rayo electrónico de alta energía que pasa por una serie de lentes ópticos (amplificadores) que impactan al analito y permiten obtener imágenes de resolución de $\sim 2000 \text{ \AA}$. La fuente de electrones empleada en SEM usualmente son filamentos de tungsteno, filamentos de hexaboruro de lantano o un cañón de emisión de campo FEG (Field Emission Gun).

Las interacciones electrónicas generadas por el choque del rayo y las muestras pueden ser clasificadas como dispersiones elásticas e inelásticas. Las dispersiones inelásticas resultan de la desviación de los electrones por la capa superficial del analito, este proceso se caracteriza por el despreciable cambio de la energía de los electrones y por la amplitud con que son dispersados, cuando los electrones que son dispersados con un ángulo mayor a 90° son llamados electrones retrodispersados o BSE (backscattered electrons), que producen una señal útil para la reconstrucción computacional de la imagen (Zhou, Zhong, and Wang 2006).

La dispersión inelástica ocurre a través de distintas interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra. Este tipo de dispersión se caracteriza por la transferencia de energía de los electrones acelerados al analito y como consecuencia de esta ionización los átomos generan electrones secundarios ($\sim 50 \text{ eV}$), estos son utilizados para formar la imagen SEM. Durante la formación de electrones secundarios también se generan otro tipo de señales como emisión de rayos X, electrones Auger y catodoluminiscencia como se muestra en la Figura 6.

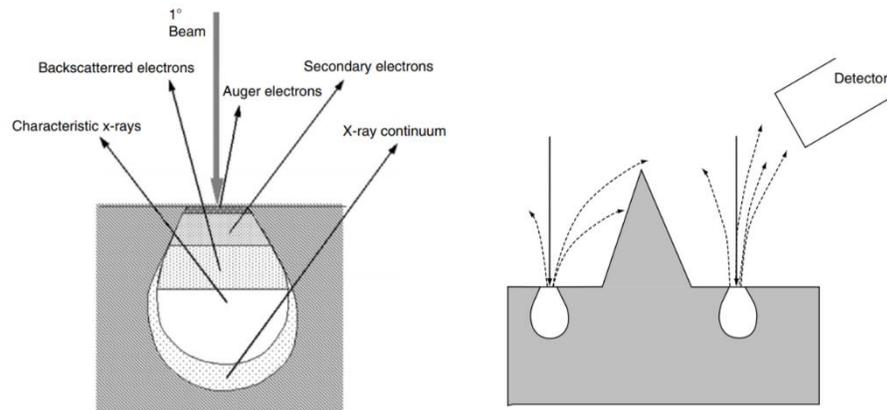


Figura 6. Tipos de electrones dispersados en Microscopía SEM. Fuente: Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM).(Zhou et al. 2006)

Los microscopios SEM se encuentran equipados con distintos tipos de detectores diseñados para recopilar las distintas señales y transformarlas en datos e imágenes, a saber:

- ✓ SEI (Secondary Electron Image) para la detección de electrones secundarios y obtención imágenes de alta resolución.
- ✓ BSEI (Backscattered Electron Image) para la detección de electrones retrodispersados y obtención de imágenes con alto contraste e información de la topografía de la superficie.
- ✓ EDS (Energy Dispersive Spectrometer) para la detección de rayos X y obtención de información sobre la composición de la muestra.

3. METODOLOGÍA

La metodología empleada en el desarrollo de este proyecto se encuentra resumida en la Figura 7. Esta comprende tres etapas: i) modificación superficial de celulosa, ii) síntesis de bionanocompuestos y iii) pruebas de decoloración en un sistema modelo de índigo carmín en agua.

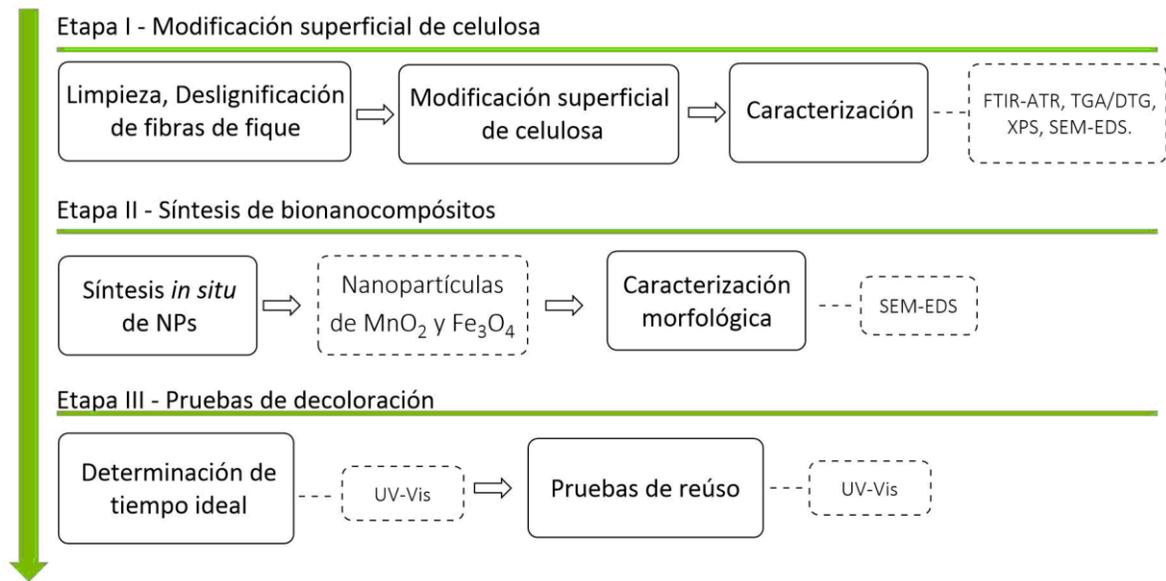


Figura 7. Esquema General de la metodología del proyecto.

3.1 Modificación Superficial de Celulosa

3.1.1 Limpieza y secado de fibras Inicialmente se hizo una selección física de las fibras, se retiraron restos de aglomerados lignocelulósicos que son residuos del proceso de decorticación mecánico durante la obtención de fibras de fique. Luego se hizo un cepillado manual con un cepillo metálico para retirar pequeños residuos lignocelulósicos. Posteriormente para la eliminación de hemicelulosa, lignina, ceras y pectinas se siguió un procedimiento de deslignificación desarrollado en el laboratorio y recientemente reportado por el grupo de investigación (Sergio A. Ovalle-Serrano et al. 2018) que utiliza peróxido de hidrógeno alcalino, como se describa a continuación.

Se sumergen las fibras de fique (24 g) en 300 mL de solución 10% *p/p* de H₂O₂ a 70°C, y bajo agitación constante se agrega gota a gota una solución de NaOH 50% *p/p* hasta alcanzar pH 11.5. La mezcla se somete a irradiación ultrasónica por 120 minutos y posteriormente las fibras se lavan con abundante agua para eliminar el NaOH remanente. Las fibras limpias se sumergen nuevamente en agua y la mezcla se somete nuevamente a irradiación ultrasónica por 15 minutos. Finalmente las fibras limpias se secan en horno a 50°C durante 12 horas y posteriormente se ponen en un liofilizador por 24 horas antes de la modificación. Con este último paso se busca eliminar el agua contenida en las fibras con el objetivo de evitar reacciones paralelas indeseadas durante la modificación. Una vez secadas las fibras estas se marcan como Celulosa Deslignificada (CD) y se almacenan.

3.1.2 Formación de enlace Carbamato Con fin de garantizar condiciones anhidras durante la modificación superficial de celulosa, se requirió la obtención de tolueno seco como medio de reacción. Para prepararlo se siguió una metodología típica de secado de solventes orgánicos en la que se adicionan 2g de potasio sólido al “tolueno húmedo” y la mezcla se pone bajo agitación constante por 24h sin calentamiento bajo atmósfera inerte (Ar) (Casey et al. 1990). Una vez se observe la formación de gotas de sodio se eleva la temperatura hasta ebullición del tolueno y se inicia el sistema de destilación, posteriormente se hace pasar mediante un juego de llaves el tolueno de reflujo al matraz Schlenk donde previamente se colocaron 3 g de CD. El montaje experimental se muestra en la Figura 8a.

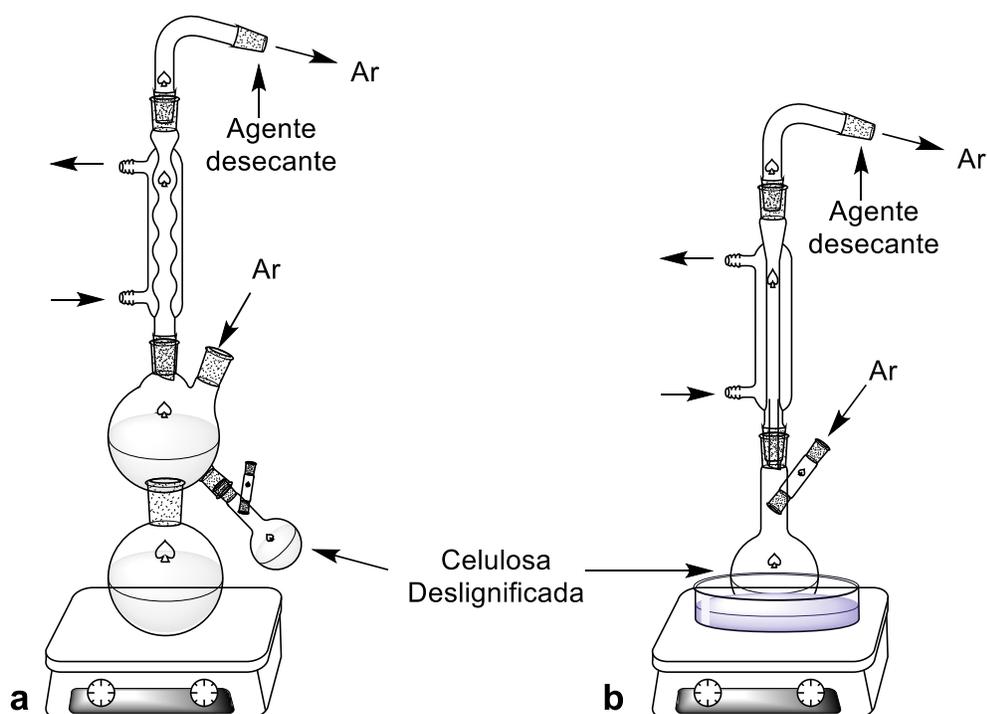


Figura 8. Montaje experimental para a) Obtención de tolueno seco y b) modificación superficial de celulosa.

Una vez obtenidos aproximadamente 150 mL de tolueno seco en el Schlenk se cierra el sistema con las llaves de paso de fluidos y se hace el segundo montaje de vidrio mostrado en la Figura 8b. Las reacciones de modificación superficial de las fibras de CD anhidras se llevaron a cabo bajo condiciones suaves de reacción: 60°C, agitación constante y flujo constante de atmósfera inerte de argón (se usó un burbujeador para controlar el flujo de Ar). Estas condiciones anhidras deben conservarse durante las dos reacciones debido a la posibilidad que ocurran reacciones paralelas indeseadas en presencia de H₂O. Se ha reportado que el N,N'-carbonildiimidazol (CDI) se hidroliza en presencia de humedad atmosférica (Engstrom et al. 2014).

Un esquema general de la modificación superficial de la celulosa se muestra en la Figura 9. Inicialmente se adicionan 0.39 mg de CDI (CAS N° 530-62-1) y se monitorea que la temperatura se mantenga constante por 3 horas. Posteriormente

se adicionan 22.6 mg de 1,6-diaminohexano (CAS N° 124-09-4) y se monitorean las condiciones de reacción nuevamente por durante 3 horas antes de apagar el sistema de calentamiento, agitación y el flujo de argón. Una vez extraídas, las fibras se lavan con tolueno y agua, posteriormente se secaron en horno a 60°C por 12 horas, finalmente se marcan Celulosa Modificada (CM) y se almacenan.

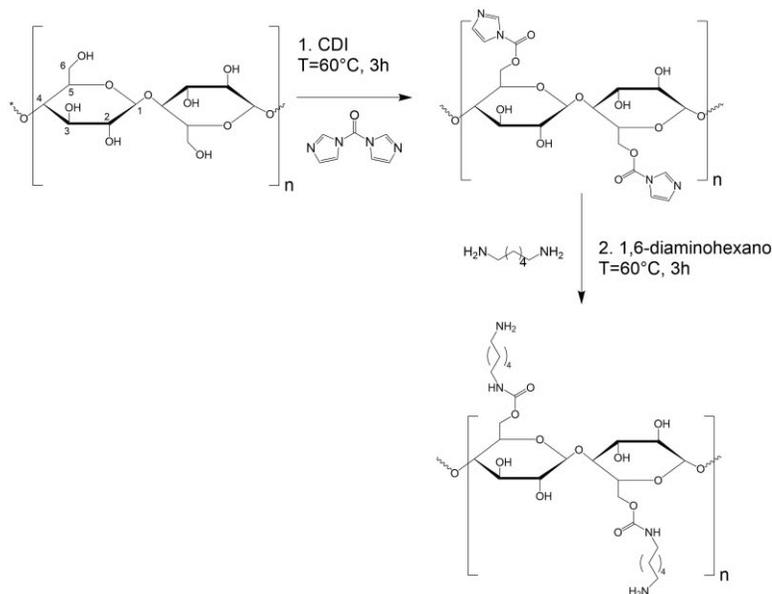


Figura 9. Esquema de la ruta de síntesis propuesta para modificación superficial de celulosa.

Esta ruta de síntesis ha sido reportada en repetidas ocasiones para la modificación de celulosa. En la reacción es posible variar el sustituyente (-R) de la amina con grupos funcionales amino-alifáticos (Maatar, Alila, and Boufi 2013) diamino-alifáticos (Alila et al. 2009; Alila and Boufi 2009; Boufi et al. 2011; Ferrara et al. 2010) y porfirinas (Boufi et al. 2008).

3.1.3 Caracterización de Celulosa Modificada Las fibras de CD y CM fueron caracterizadas mediante FTIR-ATR y TGA con el objetivo de monitorear los cambios de las señales de vibración y observar el comportamiento térmico de las fibras respectivamente. La morfología de las fibras se observó mediante microscopía SEM

y SEM-EDS. Finalmente se analizaron por XPS para observar los cambios de las energías de enlace en la superficie de las fibras.

3.2 Síntesis de Bionanocompuestos

Se planteó la obtención de dos tipos de bionanocompuestos mediante síntesis *in situ* de NPs de óxidos metálicos de manganeso (MnO_2), hierro (Fe_3O_4) sobre la celulosa identificada como (CM). Para la síntesis de las NPs de MnO_2 y Fe_3O_4 se usaron dos metodologías ya reportadas por los grupos CEIAM-GIFTEX. (Chacón-Patiño 2011; Ravelo Nieto 2013) Los BNC se llevaron al microscopio SEM y SEM-EDS con el objetivo observar la morfología de la NPs soportadas sobre las fibras de CM.

3.2.1 Nanopartículas de MnO_2 Para la síntesis NPs de MnO_2 se sumergieron 1.5g de CM en solución de KMnO_4 (10 mM) y simultáneamente se sometió la mezcla a ultrasonido 45 minutos. Posteriormente el material se filtró al vacío y se lavó con abundante agua desionizada para garantizar la eliminación de residuos, finalmente las fibras modificadas se secaron en estufa a 60°C por 12 horas.

3.2.2 Nanopartículas de Fe_3O_4 Para la síntesis de NPs de Fe_3O_4 sobre la matriz de CM se sumergieron 1.5 g de CM en solución 1:1 de $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_3$ (10 mM) con burbujeo de gas Argón. Posteriormente se adicionó NH_4OH gota a gota (5 mL 32%), y se sonicó la mezcla por 45 minutos. Posteriormente se filtró al vacío y se lavó con abundante agua desionizada para garantizar la eliminación de residuos, finalmente se secó en estufa a 60°C por 12 horas.

3.3 Pruebas de decoloración

Para evaluar la capacidad de decoloración de los BNC se realizaron ensayos de decoloración de soluciones de índigo carmín (IC, CAS N° 860-22-0). La reacción de decoloración se monitoreó mediante espectroscopia UV-Vis tomando como referencia el pico máximo de absorción del índigo carmín (610nm). Las pruebas se

llevaron a cabo a temperatura ambiente en un vaso de precipitado de 10 mL con agitador magnético. La relación BNC:IC fue de 0.1g de BNC: 5 mL de solución IC de IC 20 ppm.

Estas pruebas se llevaron a cabo en dos etapas. Inicialmente se determinó el tiempo requerido para alcanzar el máximo grado de decoloración de la solución de IC y evaluar la influencia del pH de la solución sobre el proceso. La variable respuesta fue la absorbancia UV-Vis de soluciones de IC puestas en contacto por 5, 10, 15 y 30 minutos con el BNC. Estas mediciones se hicieron variando el pH de la solución (3, 5 y 7). La Tabla 3 muestra las variables que se consideraron para determinar la decoloración máxima de la solución estándar de IC. A este procedimiento se le denominó determinación de tiempo de decoloración.

Tabla 3. Tabla de tiempo de decoloración de los BNC.

<i>pH \ Tiempo(min)</i>	5	10	15	30
3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

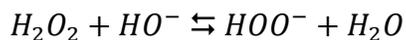
Una vez establecidas las condiciones de máxima decoloración en términos de tiempo y pH se hicieron las pruebas de reúso, con el objetivo de analizar el efecto de la modificación superficial de las fibras sobre su actividad. Para esto 0.1g de BNC fueron sometidos a 20 pruebas consecutivas de decoloración con 5 mL de solución de IC 20 ppm. Se tomaron alícuotas postratamiento de cada una de las soluciones e inmediatamente se midió el máximo de absorbancia a 610nm para establecer el porcentaje de decoloración de cada ciclo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

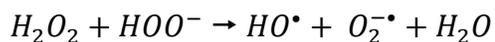
4.1 Modificación Superficial de Celulosa

4.1.1 Limpieza y Deslignificación de fibras de fique En condiciones de pH alcalino (pH 11.5) el peróxido de hidrógeno forma especies químicas altamente reactivas como el anión hidroperóxido (HOO^-), que a su vez reacciona con peróxido para formar radicales hidroxilo (HO^\bullet) y aniones radicales superóxido ($O_2^{\bullet-}$) tal como se muestra en la Reacción 1 y Reacción 2. Estas especies reaccionan fácilmente con funciones químicas insaturadas tipo carbonilo y olefina, abundantes en la lignina de las fibras vegetales, ceden su par de electrones disponibles y saturan los enlaces dobles, por ello transforman la lignina en especies no cromóforas. Adicionalmente reaccionan con las cadenas laterales de la lignina, causando fragmentación y promoviendo la remoción del polímero de las fibras de celulosa (Sergio A. Ovalle-Serrano et al. 2018; Sun, Fang, and Tomkinson 2000). De esta forma se consigue la deslignificación de las fibras de fique.

Reacción 1



Reacción 2



Este método de deslignificación de materiales lignocelulósicos fue reportado como ambientalmente amigable, debido a que los aniones y aniones radicales mencionados en las reacciones 1 y 2 se recombinan nuevamente en agua y oxígeno molecular, dejando libre de radicales potencialmente tóxicos a la celulosa (Rabelo, Filho, and Costa 2008). Este procedimiento de deslignificación en fique ha mostrado rendimientos de eliminación de lignina cercanos al 90% (Sergio A. Ovalle-Serrano et al. 2018).

4.1.2 Celulosa Modificada La obtención de fibras de CM se llevó a cabo mediante dos reacciones consecutivas, el esquema de reacción propuesto para la obtención de CM se muestra en la Figura 10. La reacción “a” inicia por el ataque nucleofílico de los pares de electrones libres del hidroxilo de las AGU con el carbono carbonílico del CDI que es electrodeficiente debido a los efectos electrónicos de su ambiente químico. De esta forma la pérdida de un anillo de imidazol, el cual, por desplazamiento de electrones toma el protón del hidroxilo, el resultado de la reacción es la formación del intermediario activado imidazol carbamato o N-alkil imidazol (Hermanson 2013; Tang, Dong, and Vennerstrom 2004).

Esta reacción permite activar químicamente las funciones hidroxilo y ha sido utilizada para modificar alcoholes alifáticos primarios (Feast, Rannard, and Stoddart 2003; Tang et al. 2004), fibras de algodón (Nogueira et al. 2014) y fibras celulósicas (Alila et al. 2009), En este trabajo se aplica por primera vez en la modificación de una fibra dura como el fique.

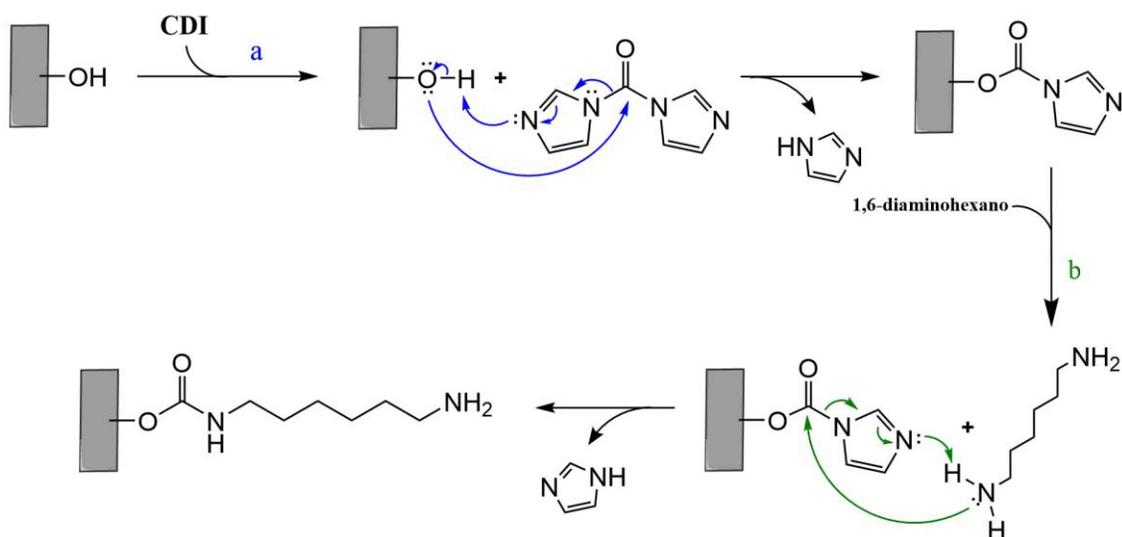


Figura 10. Mecanismo de reacción para la obtención de CM.

La segunda etapa de la reacción, que comprende la adición del 1,6-diaminohexano (reacción “b”) inicia por el ataque nucleofílico del par de electrones libres de una de

las funciones amina al carbono carbonílico electrodeficiente del carbamato activo. De esta forma se pierde otra molécula de imidazol, como se observa en la Figura 11. Como resultado de estas dos etapas se obtienen fibras de celulosa modificadas con grupos amino terminales, mediante la formación de un enlace carbamato en el C6 de las unidades de glucosa (Hermanson 2013). Esta sustitución nucleofílica ha sido reportada exitosa con aminas alifáticas primarias (Rannard and Davis 2000) y con fibras celulósicas (Alila et al. 2009).

Las dos reacciones ocurren mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica, lo que indica que los anillos de imidazol actúan como grupos salientes en las dos reacciones, Esto se puede explicar debido a:

- Que el carbono carbonílico posee carga parcial positiva debido a los efectos electrónicos de sus enlaces con átomos más electronegativos. Por lo tanto, este carbono electrofílico puede reaccionar fácilmente con especies nucleófilas como aminas, ácidos carboxílicos, alcoholes e inclusive agua.
- Que los anillos de imidazol son buenos grupos salientes, el imidazol es una molécula heterocíclica aromática muy estable, posee 5 estructuras de resonancia, mostradas en la Figura 11.

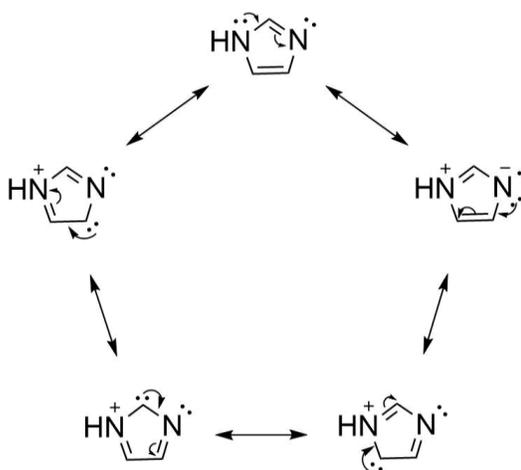


Figura 11. Estructuras de resonancia del anillo de Imidazol.

- Que para los N-alquil imidazoles existen dos tipos de estructuras de resonancia, mostradas en la Figura 12, estas tienen un efecto estabilizante opuesto entre sí, favorecidas hacia las mostradas en (a), ya que se asemejan a las estructuras de resonancia de un anillo de imidazol, mostradas en la Figura 11 (Fife, Werner, and Natarajan 1987).

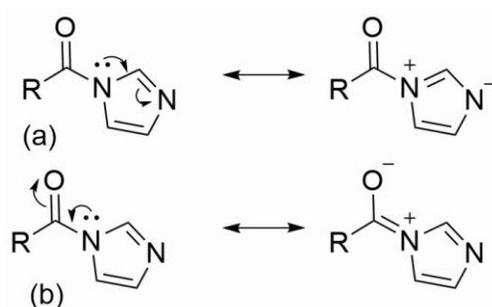


Figura 12. Estructuras de resonancia de los N-alquil imidazoles.

La modificación superficial de la celulosa mediante esta reacción ocurre por el mecanismo de sustitución nucleofílica, siempre y cuando se conserven condiciones anhidras y temperaturas no tan altas. En presencia de agua el CDI generando CO_2 y 2 anillos de imidazol, el mecanismo de esta reacción se muestra en la Figura 13.

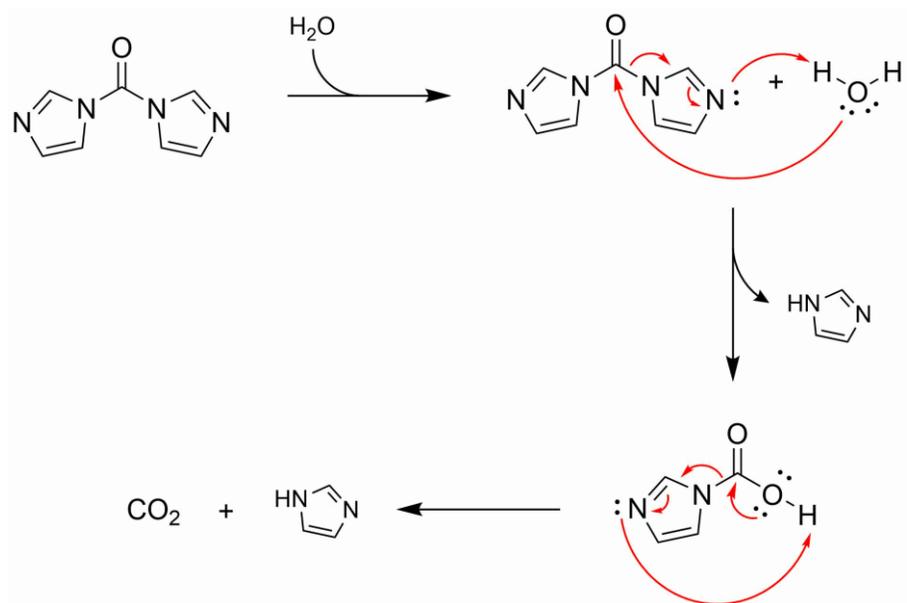


Figura 13. Mecanismo de hidrólisis del CDI.

4.1.3 Caracterización de los materiales

4.1.3.1 FTIR-ATR Los espectros IR comparativos de la CD y CM de la Figura 14. exhiben las bandas características de la celulosa. Para el espectro de CD se observan dos señales en 3327 cm⁻¹ y 2911 cm⁻¹ que corresponden respectivamente a tensión de los grupos O-H y C-H de las AGU. Así mismo, las señales en 1418 cm⁻¹, 1372 cm⁻¹, 1318 cm⁻¹ respectivamente corresponden a la tensión simétrica de CH₂ y a flexiones del C6-H₂.(Sergio A. Ovalle-Serrano et al. 2018; Xu et al. 2013) La señal en 1100 cm⁻¹ corresponde al tensión asimétrica del enlace β-1,4 glucosídico (C-O-C). En 1027 cm⁻¹ se observa la tensión C-O de los carbonos C2, C3 y C6. En 893 cm⁻¹ se muestra una pequeña señal que corresponde a la vibración del carbono anomérico (Alvarez and Vázquez 2006).

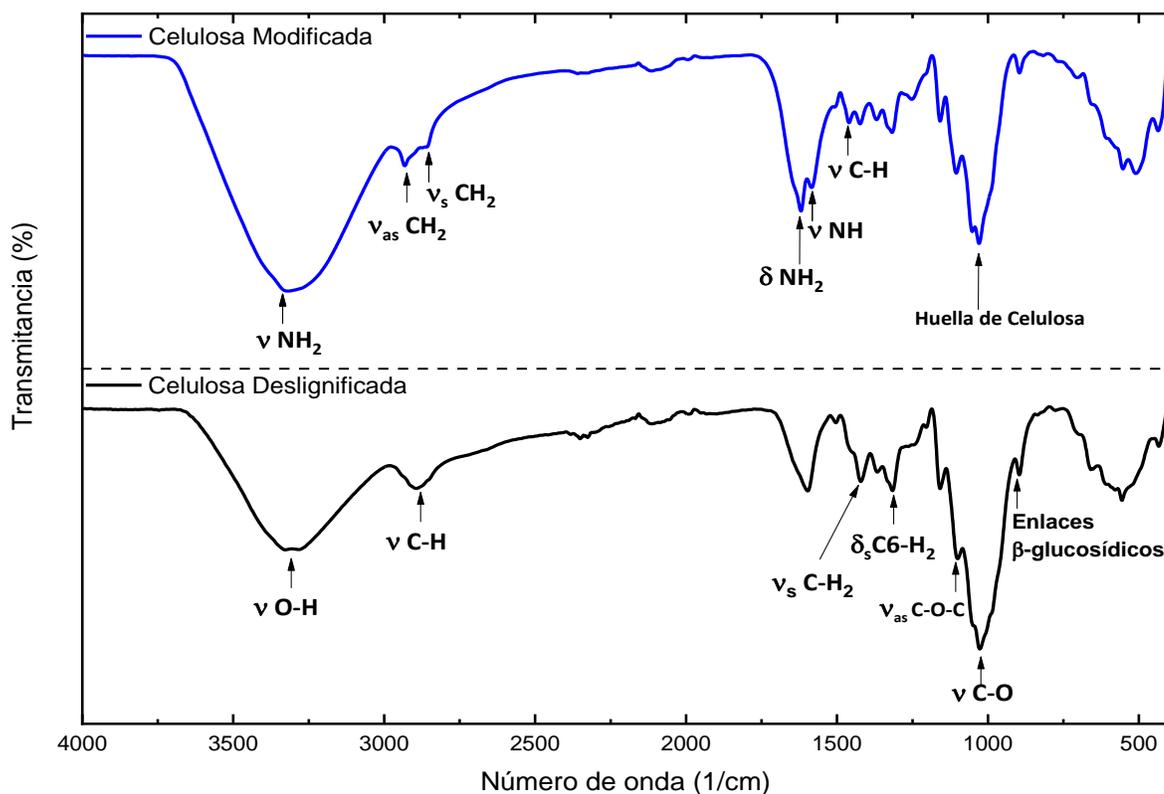


Figura 14. Espectro FTIR-ATR de CD y CM en el rango de 4000-400 cm^{-1} .

En comparativa, el espectro de CM presenta señales nuevas y cambios en el ancho de algunas vibraciones existentes que señalan la presencia de señales de funciones amina en el espectro. Por ejemplo, se observa una disminución de la transmitancia de la banda más ancha del espectro ($> 2500 \text{ cm}^{-1}$), además de la aparición de dos picos de absorción en 2931 cm^{-1} y 2859 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos asimétricos y simétricos de los $-\text{CH}_2$. En la región de 1800 a 400 cm^{-1} también se observan ligeros cambios como la aparición de picos en 1619 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} asignados respectivamente como señales de flexión de $-\text{NH}_2$ y tensión N-H (Alila et al. 2009), estos cambios se observan claramente en la Figura 15.

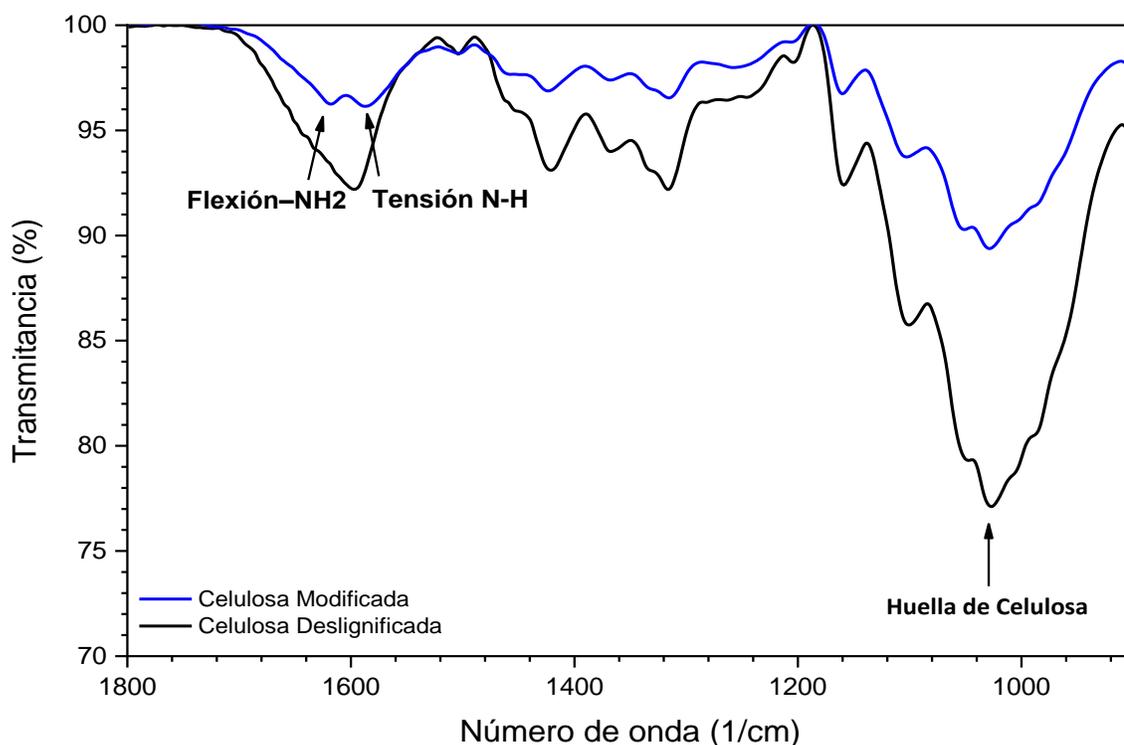


Figura 15. Espectros FTIR-ATR superpuestos de CD y CM en el rango de 2000-400 cm^{-1} .

4.1.3.2 TGA/DTG En la Figura 16 se muestra las curvas termogravimétricas (TGA y DTG) para las muestras de CD y CM. Las curvas termogravimétricas muestran dos etapas de degradación para CD y 3 etapas para CM. Para ambas muestras se observa que la primera pérdida de peso ocurre entre 35 – 150°C, del 1.54% para CD y 1.3% para CM, la cual se atribuye a la vaporización de moléculas de agua que se encuentran entre las fibrillas y que no pudo ser retirada con los procesos de secado y liofilización (Morán et al. 2008). La segunda pérdida de peso del 4.28% para la CM ocurre en el rango de 297 – 307°C, que corresponde a la degradación de las cadenas de aminas alifáticas, la temperatura de degradación es 304.9°C.

La siguiente pérdida de peso, de 43.26% y 39.34% para CD y CM respectivamente, ocurre en el rango de 320 – 400°C con temperaturas máximas de degradación de 335°C y 345°C tal como se muestra en la Figura 16b. Los máximos corresponden al proceso ruptura de enlaces β -1,4 glucosídicos y disrupción de las regiones

cristalinas y amorfas de las fibras de celulosa que se transforman en furanos o levoglucosanos (Wang et al. 2017). Finalmente se observa pérdida de peso en el rango de 400 a 600°C de 5.72% para CD y 5.55% para CM, que se atribuye a reacciones adicionales ocurridas durante la degradación final del carbón como la descarbonilación a CO, la descarboxilación a CO₂ o inclusive reacciones para formar otros productos gaseosos como H₂ y CH₄ (Jiang and Hsieh 2013; Wang et al. 2017).

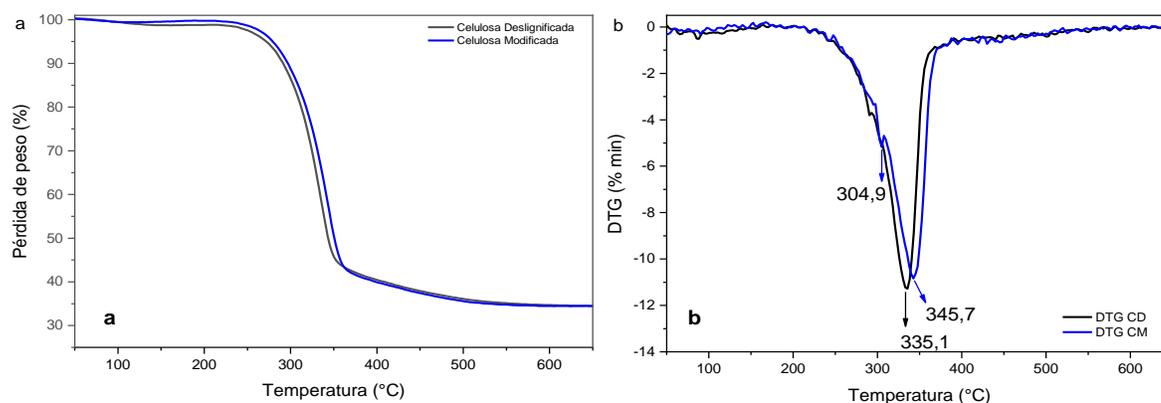


Figura 16. Termogramas de CD y CM a) Curva termogravimétrica TGA b) Curva termogravimétrica derivada DTG.

Algunos autores reportan que para ciertas modificaciones superficiales de polímeros con funciones de aminas alifáticas y aminas cíclicas se puede observar un ligero aumento en la temperatura máxima de despolimerización (Chiu and Wang 1998; Da Silva Filho et al. 2010). Aunque este fenómeno ha sido escasamente reportado la presencia de aminas primarias y secundarias en polímeros se puede asociar con efectos retardantes de llama (Su et al. 2015).

4.1.3.3 SEM-EDS Los análisis SEM permitieron determinar la morfología de las fibras antes y después de someterlas a modificación superficial. En la Figura 17 están las micrografías de CD, se observa que se obtienen fibras limpias y sin residuos de contaminantes. Las micrografías SEM comprueban que el procedimiento de deslignificación produce fibras limpias.

La Figura 17a muestra la estructura compleja de una fibra completa de fique, compuesta por células alargadas que se organizan paralelamente para construir la macrofibra. Por otra parte, la Figura 17b se expone el interior de las fibras de fique, mostrando estructuras lineales de células dispuestas en forma paralela más estructuras helicoidales que le confieren resistencia mecánica a la fibra (Sergio A. Ovalle-Serrano et al. 2018).

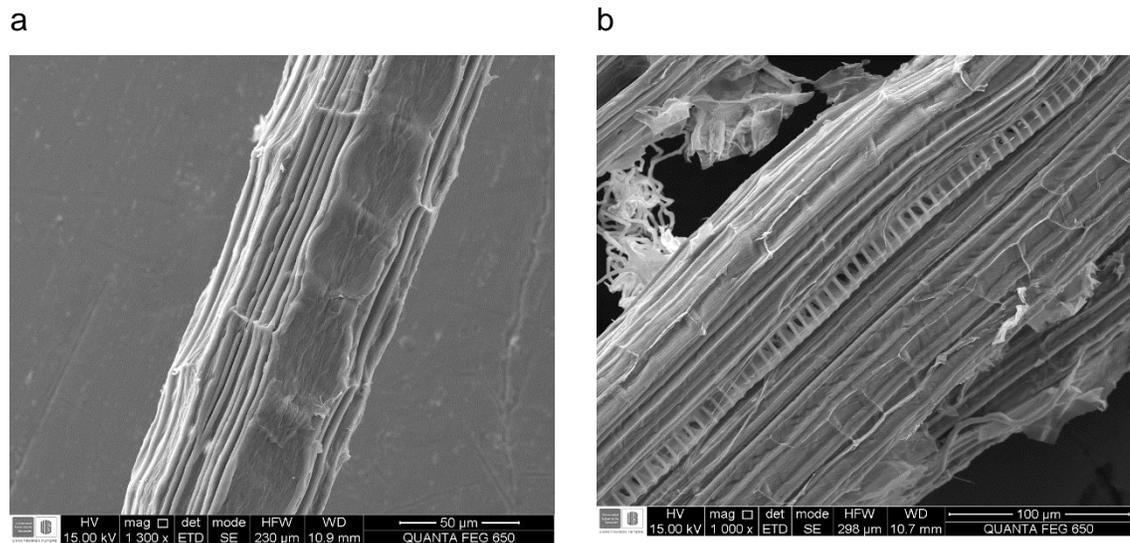


Figura 17. Micrografías SEM de muestras de celulosa designificada (CD).

En la Figura 18 se muestran micrografías de las fibras CM, en comparación con las de CD de la Figura 17, se observan ligeros aglomerados no uniformes y de distintos tamaños. Con el objetivo de verificar la presencia de nitrógeno en la muestra se realizó también análisis SEM-EDS. La Figura 18a y Figura 18c muestra los lugares de la fibra donde se tomaron estas micrografías, uno sobre aglomeración y otra sobre la fibra sin aglomeración. En las Figura 18b y Figura 18d están los resultados del análisis EDS, donde se observan los porcentajes atómico calculados. En general los porcentajes de carbono y oxígeno son muy similares en las dos muestras, pero el porcentaje de nitrógeno cambia por más de 8 puntos de 11.39% en Figura 18b a 3.12% en Figura 18d.

Estos resultados indican que: *i)* sobre la superficie de la fibra de CM existe nitrógeno anclado que representa por lo menos el 3% en peso, *ii)* La diamina alifática que no reaccionó con el intermediario N-alkil imidazol forman aglomerados que se depositan sobre la superficie de la celulosa.

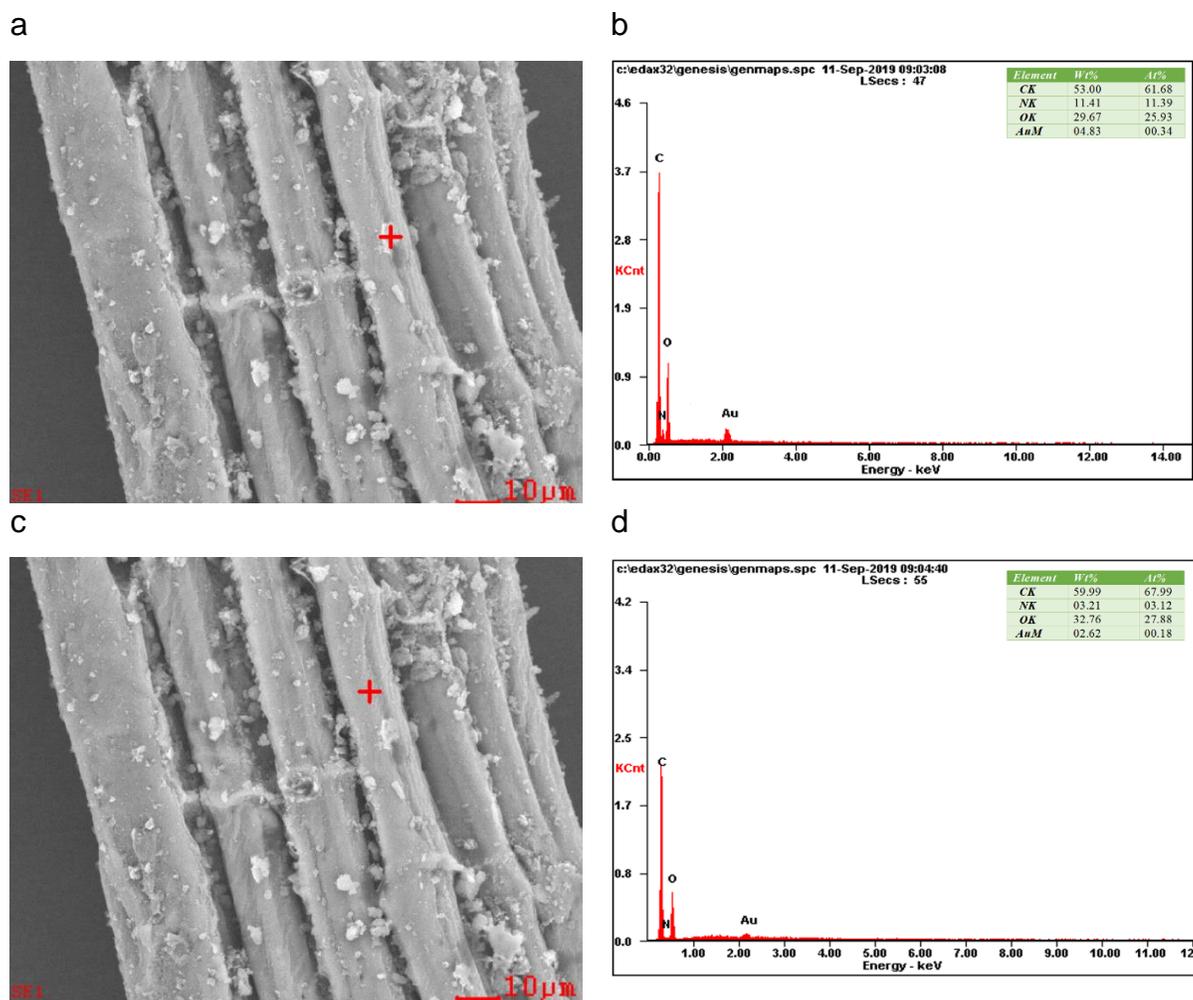


Figura 18. Micrografías SEM-EDS de muestras de celulosa modificada (CM).

4.1.3.4 XPS La deconvolución de los espectros de XPS se realizó con el programa CasaXPS y los espectros se graficaron en OriginPro 2018. Para el ajuste de los datos se utilizaron funciones gaussianas-Lorentzianas (después de una corrección de línea base Shirley) donde los FWHM de todos los picos se mantuvieron restringidos mientras que la posición de pico y el área se mantuvieron libres.

En la Figura 19 se muestran en paralelo los espectros de las fibras CM y CD en el rango de 700-100 eV, de izquierda a derecha aparecen las señales que corresponden a oxígeno (O1s), nitrógeno (N1s) y carbono (C1s). En la Tabla 4 se muestra la información cuantitativa obtenida a partir del análisis XPS de este espectro, en los datos obtenidos se observa la variación de los porcentajes atómicos, a saber: *i)* disminución de las señales de oxígeno del 49.2% a 32.7% de CD a CM respectivamente. *ii)* aumento de alrededor del 4.3% de carbono para la CM y *iii)* aparición de nitrógeno en la muestra de CM.

Tabla 4. Porcentajes atómicos de CD y CM obtenidos mediante XPS

Muestra	Señal	% At
Celulosa Deslignificada	C 1s	50.73
	O 1s	49.27
	N 1s	0
Celulosa Modificada	C 1s	55.5
	O 1s	32.7
	N 1s	11.7

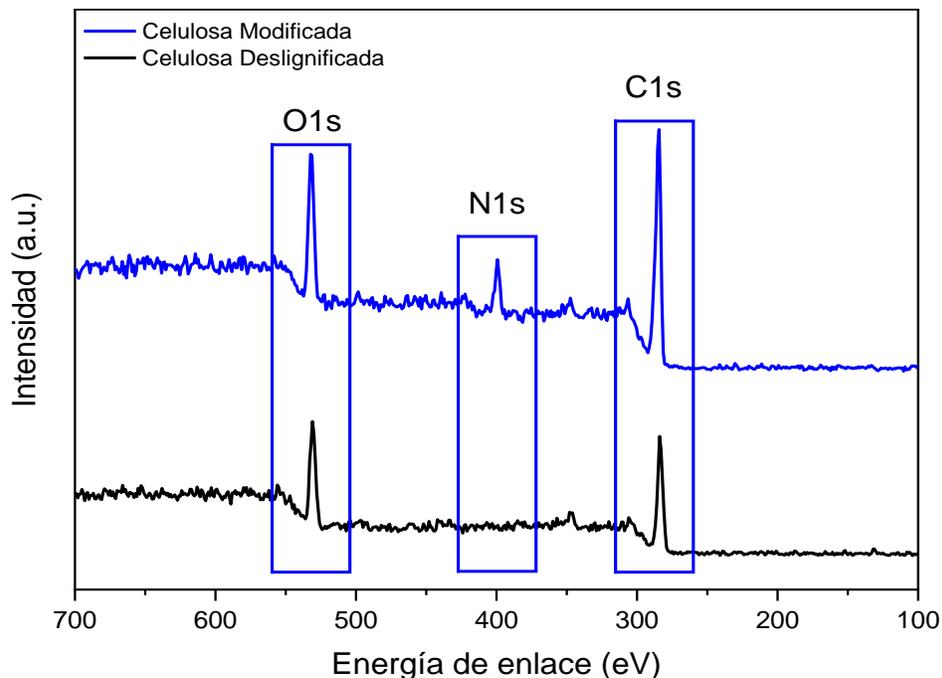


Figura 19. Espectro XPS de celulosa deslignificada y celulosa modificada en el rango de 700-100 eV.

La Tabla 5 muestra información cuantitativa de la deconvolución para los espectros de alta resolución de N1s y C1s de CD y CM. En particular es importante resaltar que hubo un aumento significativo del %At de la señal correspondiente a los enlaces C-C en la CM con respecto a CD del 22% al 53%, esto se debe a la presencia de la cadena alifática de 6 carbonos del sustituyente que se adicionó.

Tabla 5. Resultados cuantitativos de XPS para las señales de deconvolución de celulosa deslignificada y celulosa modificada.

Muestra	Señal	Posición (eV)	% At	Asignación
Celulosa Deslignificada	C1	284.51	22.79	C-C
	C2	286.19	34.72	C-O
	C3	287.49	42.29	C-O-C
	N1	---	0	---
	N2	---	0	---
	N3	---	0	---
Celulosa Modificada	C1	284.14	53.61	C-C
	C2	285.2	25.91	C-O & C-N
	C3	287.11	20.48	C-O-C

	N1	398.01	36.45	N-(C=O)-O
	N2	399.07	47.65	C-N-C
	N3	400.23	15.90	N-C

Para complementar la información obtenida de la Tabla 5, la Figura 20 y Figura 21 muestran los espectros de alta resolución del N1s y C1s respectivamente, para CD y CM, en ellos se muestra la deconvolución de las señales. En la deconvolución del espectro de alta resolución N1s de la CM (Figura 20b) se identificaron 3 picos en 398.01 eV, 399.07 eV 400.23 eV que se asignaron a enlaces tipo carbamato (N-(C=O)-O), amina secundaria (C-N-C) y amina primaria (N-C) del sustituyente diamino terminal que se adicionó mediante un enlace carbamato (Rouxhet and Genet 2011).

En la deconvolución del espectro de C1s para CD (Figura 21a) se identificaron los picos que corresponden a enlaces C-C, C-O y C-O-C para las energías de enlace (B_E) de 284.5, 286.2 y 287.5 eV respectivamente (Kostov et al. 2018). Para el caso de la CM (Figura 21b) se obtuvieron 3 señales de deconvolución, al igual que en la CD la señal de menor B_E (284.1 eV) se atribuyó a los enlaces C-C; el siguiente pico ubicado en 285.2 eV se asignó a las señales superpuestas de C-O y C-N, la disminución de la B_E con respecto a la CD se debe a la presencia de los enlaces C-N ya que para este ambiente químico la energía de enlace tiende a decrecer a medida que la densidad electrónica del átomo aumenta. Finalmente la señal en 287.1 eV al igual que en la CD fue asignada a los enlaces β -glucosídicos C-O-C.

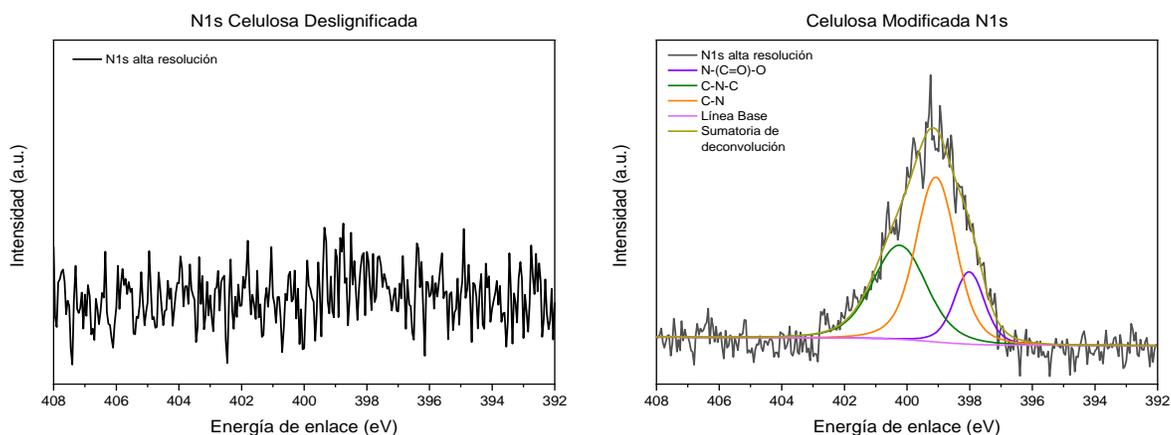


Figura 20. Espectros XPS de alta resolución de N1s para la celulosa designificada y celulosa modificada en el rango de 408-392 eV.

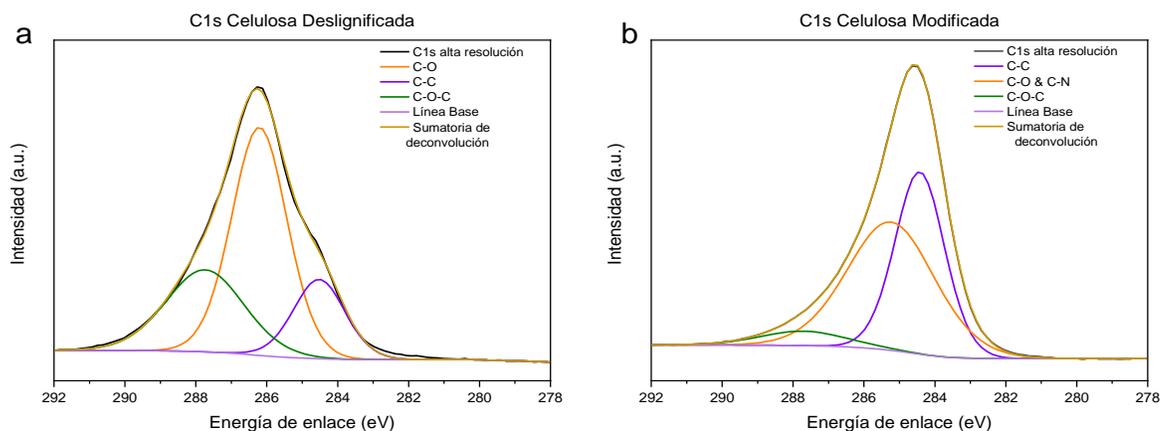


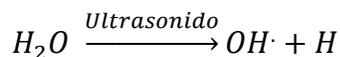
Figura 21. Espectros XPS de alta resolución de C1s para la celulosa designificada y celulosa modificada en el rango de 292-278 eV.

4.2 Síntesis de Bionanocompuestos

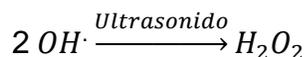
4.2.1 Nanopartículas de MnO₂

La síntesis *in situ* de estas NPs se lleva a cabo en dos etapas: *i*) adhesión superficial y *ii*) reducción *in situ* de los precursores iónicos. La aplicación de ondas de ultrasonido en solución acuosa genera un fenómeno llamado cavitación acústica, el cual causa la formación, crecimiento y colapso de microburbujas dentro de la solución y eleva la temperatura del sistema. En agua pura este fenómeno propicia la formación de radicales OH^{*} y átomos de H, los cuales se recombinan para formar H₂O₂, H₂ y H₂O, tal como se muestra en las reacciones 3 - 5 (Okitsu et al. 2009).

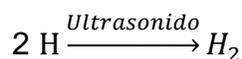
Reacción 3



Reacción 4



Reacción 5

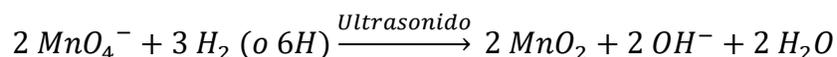


Reacción 6

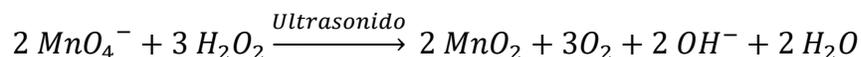


Los átomos de H, las moléculas de H₂ y H₂O₂ generados *in situ* pueden reducir los iones metálicos a nanopartículas de óxidos metálicos, por lo tanto en la solución de KMnO₄ fácilmente reducen el ion permanganato a dióxido de manganeso. Según lo reportado por Okitsu et al. ocurren reacciones simultáneas de reducción del anión permanganato, bien sea por la acción del hidrógeno atómico o molecular (Reacción 7) o por el peróxido generado *in situ* (Reacción 8) (Chacón-Patiño et al. 2013; Okitsu et al. 2009).

Reacción 7



Reacción 8



Para hacer el seguimiento del avance de la reacción se midió el pH de la solución (Figura 22), pues como se observa en las reacciones 7 y 8 se producen iones hidroxilo como resultado de la formación del MnO₂. Después de 45 minutos no se observa cambio en el pH del sistema, lo que se interpreta como la finalización de la reacción. La basificación de la solución de KMnO₄ bajo las condiciones

experimentales planteadas confirma el proceso de formación de MnO_2 ocurre de acuerdo a lo reportado en la literatura (Okitsu et al. 2009).

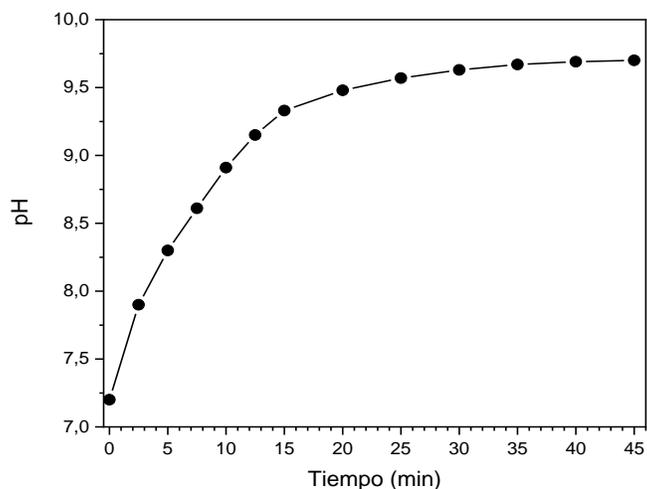


Figura 22. Monitoreo de pH para determinación del estado avance de la reacción de formación de nanopartículas de MnO_2 .

Las síntesis ocurre cuando los aniones $KMnO_4^-$ que se adhirieron a la superficie de las fibras de CM se reducen, la adhesión de estos aniones ocurre debido a que el pKa de la CM es superior al pH en que inicia la reacción (~ 7), esto quiere decir que la superficie de las fibras está cargada positivamente. Una vez ocurren la reducción, las NPs se forman ordenadamente sobre la superficie de la celulosa; según la teoría de Pearson, la interacción electrostática entre las funciones amina y los núcleos de manganeso son del tipo ácido-base duro (Pearson 1968).

Los análisis por microscopía SEM que se muestran en la Figura 23, permitieron confirmar la formación de MnO_2 así como obtener información sobre la morfología de las NPs. Las micrografías muestran la superficie del BNC recubierta por NPS distribuidas sobre la superficie de la fibra de manera uniforme. Se observa una ligera aglomeración de NPs, probablemente causada por exceso de precursores o por el elevado tiempo de sonicación.

Los análisis SEM-EDS se utilizaron para obtener información acerca de la composición del BNC. La Figura 24b muestra los porcentajes atómicos presentes en la superficie del material, que corresponden a C (37.9%), N (3.43%), O (30.42%) y Mn (19.94%). Cuando se compara esta información con la de CM (Figura 18d) se observa que el porcentaje de carbono disminuye y el oxígeno aumenta ligeramente.

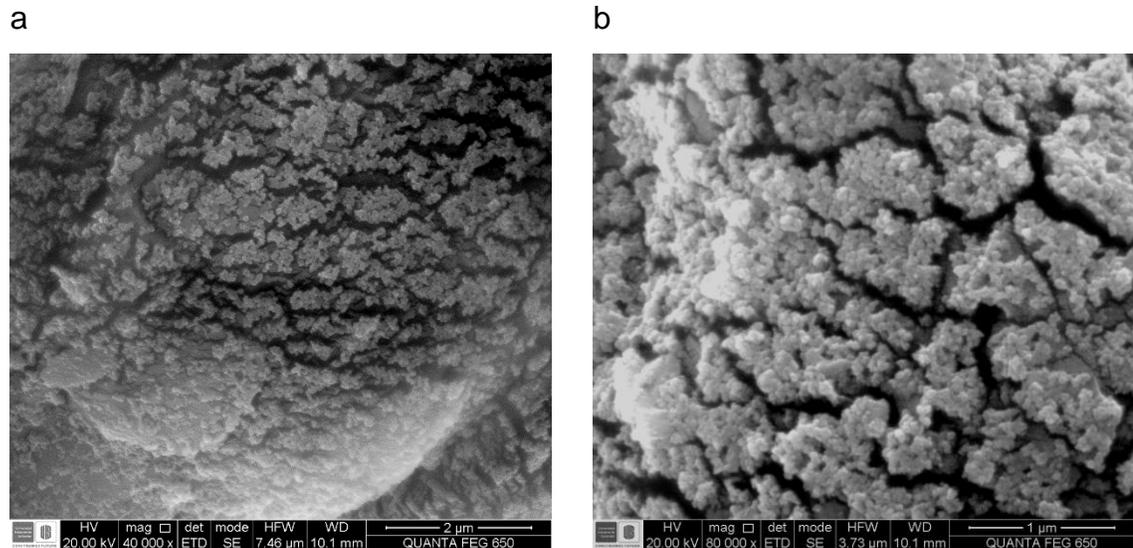


Figura 23. Micrografías SEM de bionanocompuesto de MnO₂.

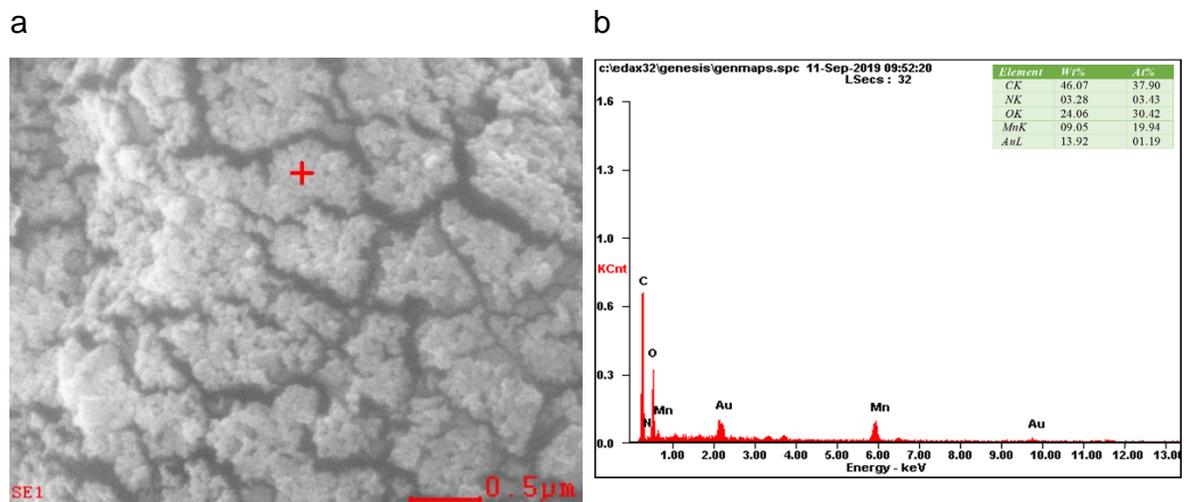
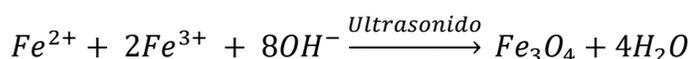


Figura 24. Micrografía SEM-EDS de bionanocompuesto de MnO₂.

4.2.2 Nanopartículas de Fe₃O₄ Las NPs de óxidos de hierro se sintetizaron según una metodología de coprecipitación. Las soluciones precursoras de iones Fe²⁺ y Fe³⁺ en medio basicado y con irradiación ultrasónica dan paso a la formación de magnetita (Fe₃O₄) según se describe en la Reacción 9.

Reacción 9.



Según lo reportado en la literatura el uso de ultrasonido es fundamental en la obtención de bionanocompuestos de magnetita debido a que contribuye al proceso de nucleación y deposición de las NPs sobre la fibra (Gupta and Gupta 2005; Ravelo Nieto 2013; Wang et al. 2010). Sin embargo, en las micrografías SEM no se observó formación de nanopartículas, en este procedimiento la magnetita se aglomeró sobre la superficie de la fibra en forma de placas (Figura 25). Esto se debe principalmente a que el pH en que inicia la reacción, tanto la superficie de la CM como los iones precursores, tienen cargas positivas. Por esta razón las interacciones superficie-precursor eran repulsivas, lo que afectó dramáticamente la morfología e impidió la adherencia del óxido a la superficie de la CM.

El análisis de la composición porcentual atómica de la superficie del material refuerza esta observación, en la Figura 26b se observa que las composiciones atómicas porcentuales son mínimas para el carbono (3.92%) y la señal de nitrógeno no se detecta; en contraste el hierro (52.05%) y oxígeno (42.98) representan más del 90% de los átomos presentes en la superficie. Se puede decir que los aglomerados de Fe₃O₄ están depositados sobre las fibras pero no están interaccionando químicamente con la matriz de CM.

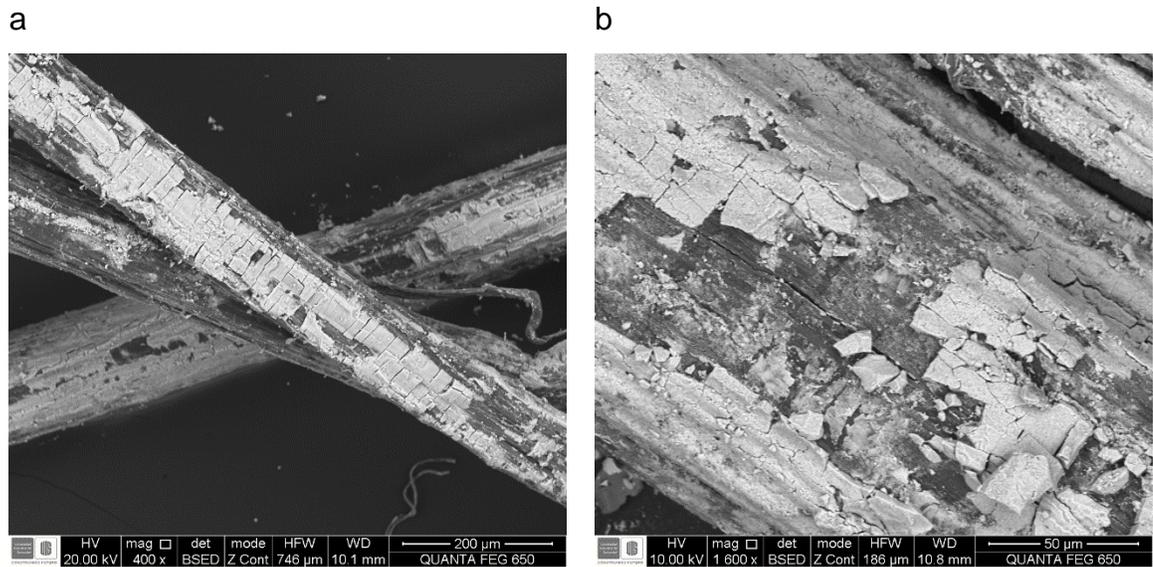


Figura 25. Micrografía SEM de aglomerados de magnetita sobre fibras de celulosa modificada.

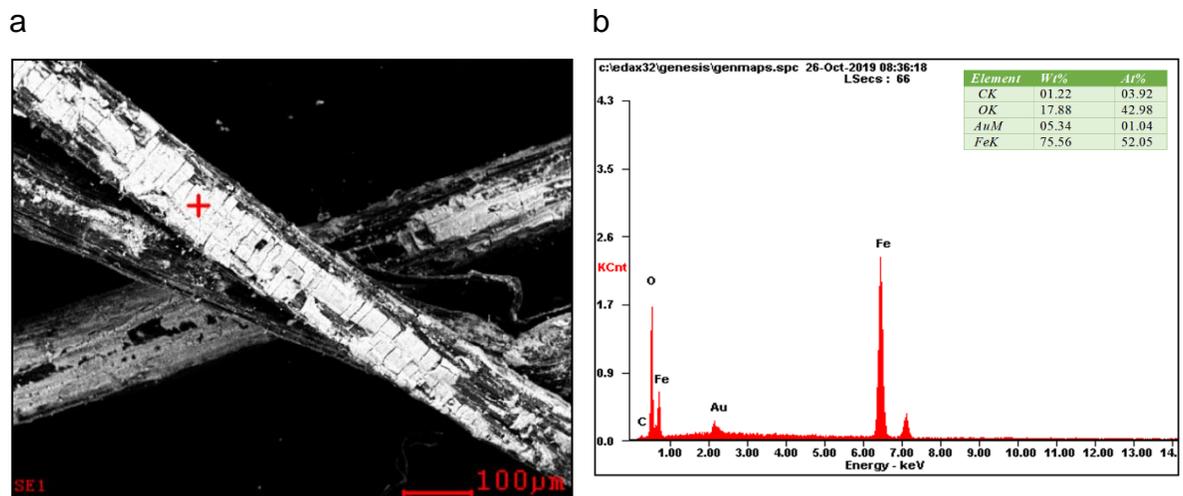


Figura 26. Micrografía SEM-EDS de aglomerados de magnetita sobre fibras de CM.

Las observaciones expuestas anteriormente permiten afirmar que no fue posible sintetizar el BNC $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CM}$ esperado.

4.3 Pruebas de decoloración

Las pruebas de decoloración se realizaron únicamente con el BNC con MnO_2 nanoestructurado que se muestra en la Figura 27. Para las pruebas de decoloración no fue necesario la adición de un agente oxidante para comenzar la reacción, el

oxígeno circundante disuelto en la solución actuó como agente oxidante. Se recalca la importancia de la agitación constante como un parámetro estándar en los ensayos de decoloración y de reúso.



Figura 27. Fotografía de BNC de MnO_2 en pruebas de decoloración.

El colorante modelo seleccionado fue el índigo carmín (IC), en condiciones normales es un sólido cristalino azul (sal de sodio de ácido 5,5'-indigo sulfonato). La presencia de este colorante en concentraciones bajas en soluciones acuosas puede cambiar significativamente el color de la solución y ser tóxico para ecosistemas acuáticos, es ampliamente utilizado en la industria textil especialmente para la tinción de blue jeans, recurrentemente se usa en la literatura para evaluar la capacidad oxidativa de distintos AOPs (Palma-Goyes et al. 2014). En la Figura 28 se muestra la estructura química del IC.

Nota: Para cuantificar la concentración de IC por espectroscopia UV-Vis de las alícuotas postratamiento se hizo la curva de calibración con soluciones de IC en el rango de 0.1ppm y 20ppm.

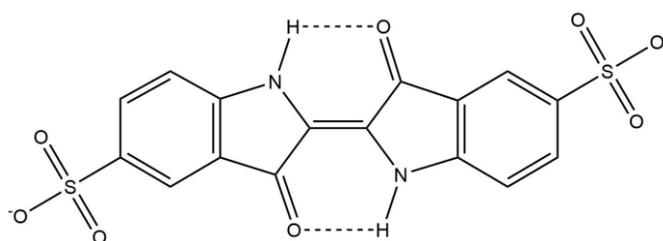
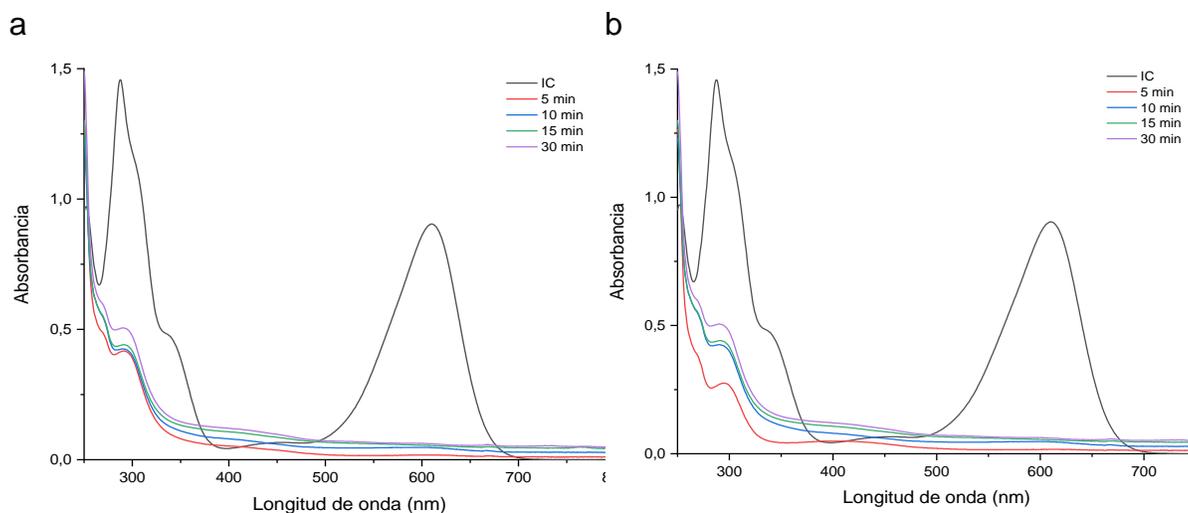


Figura 28. Estructura química del índigo carmín en solución.

Se llevaron a cabo los ensayos para determinar el tiempo de decoloración tal como se planteó en la metodología (Tabla 3) y se midieron los espectros de las distintas alícuotas postratamiento. La Figura 29 muestra los espectros UV-Vis de los ensayos de determinación de tiempo de decoloración para pH 3, 5 y 7. En estos se observa que para pH 3 y pH 5 las señales a 610nm son cercanas a cero para 5 minutos de reacción. Por el contrario, en el espectro de pH 7 (Figura 29c) no se observa el mismo comportamiento, inclusive después de media hora de reacción el BNC no decolora la solución de IC, por lo que se determina que a este pH el material no es funcional.



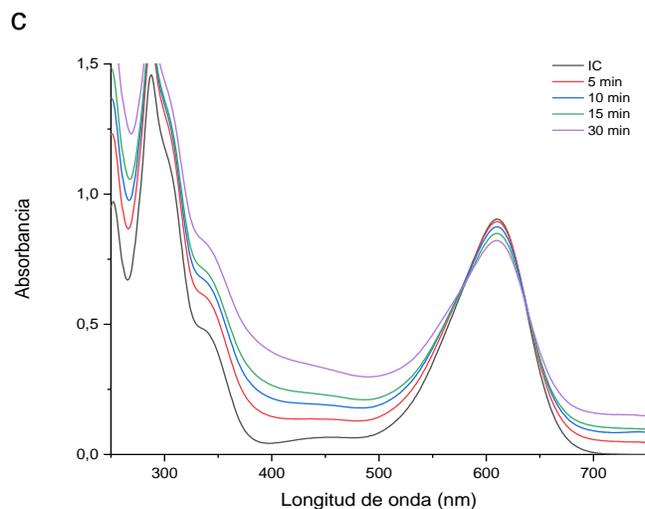


Figura 29. Espectros UV-Vis para determinación de tiempo de decoloración de solución de IC utilizando BNC de MnO_2 a) pH 3, b) pH 5 y c) pH 7.

Los resultados de determinación de tiempo de decoloración para este BNC se muestran en la Tabla 6, a partir de estos se determinó que se harían pruebas de reúso para pH 3 y pH 5 tomando como tiempo de decoloración 5 minutos. Estos resultados preliminares concuerdan con lo reportado en la literatura en que generalmente la oxidación de colorantes orgánicos con NMs de manganeso es favorecida a pH ácido y se ve desfavorecido a medida que sube el pH (Chacón-Patiño et al. 2013; Sriskandakumar et al. 2009; Vidya Lekshmi, Yesodharan, and Yesodharan 2018).

La reacción redox que genera la decoloración del IC es un AOPs que solamente ocurre cuando el colorante entra en contacto con las NPs del catalizador. Para valores de pH altos la superficie de los BNC de MnO_2 está cargada negativamente, y cuando la solución se acidifica, se genera un cambio de polaridad en la superficie del BNC, el pH al que cambia la polaridad de la superficie de los materiales se denomina punto de carga cero (PZC). Se estima que para NPs de MnO_2 es de 4.7, este viraje de la carga superficial de las NPs a positiva genera la interacción con las moléculas de IC circundantes que tienen cargada negativa (Sriskandakumar et al. 2009; Vidya Lekshmi et al. 2018).

Tabla 6. Determinación de tiempo de decoloración para BNC MnO₂.

<i>pH \ Tiempo(min)</i>	5	10	15	30
3	✓	✓	✓	✓
5	✓	✓	✓	✓
7	X	X	X	X

En la Figura 30a y Figura 31a se muestran los espectros UV-Vis de las 20 alícuotas post reacción de soluciones de IC con BNC de MnO₂ para pH 3 y pH 5 respectivamente, en la Figura 30b y Figura 31b se muestra la gráfica del porcentaje de decoloración de cada alícuota a medida que se desarrollan las pruebas de reúso. La Tabla 7 muestra los porcentajes de decoloración calculados para cada una de las pruebas de reúso.

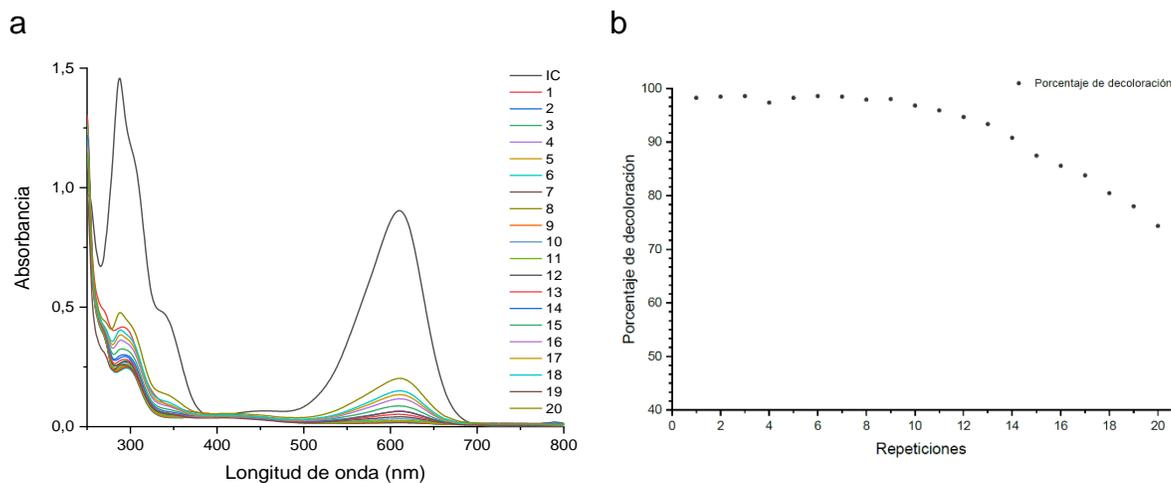


Figura 30. Pruebas de reúso del BNC MnO₂ a pH 3 a) Espectro UV-Vis 20 repeticiones y b) porcentaje de decoloración.

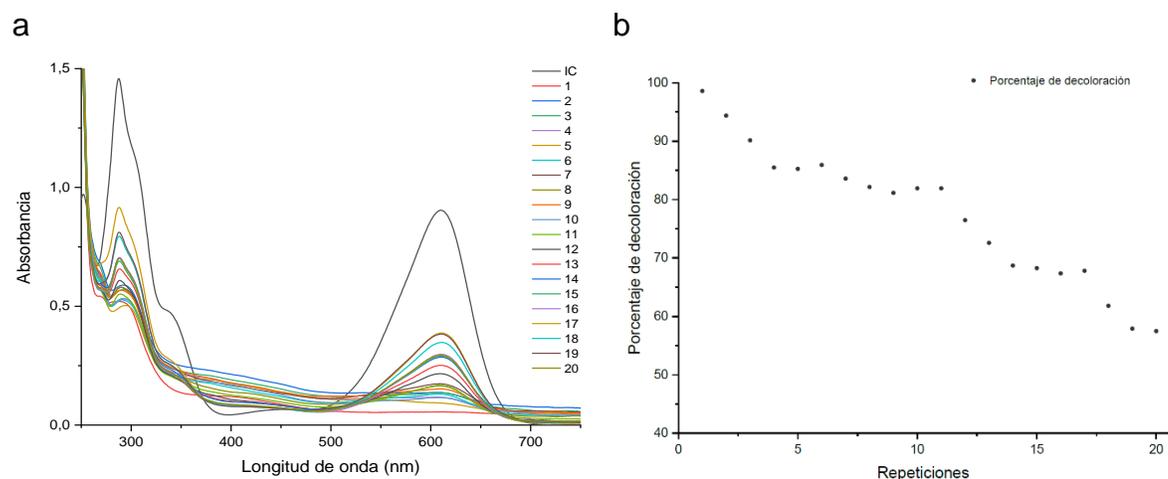


Figura 31. Pruebas de reúso del BNC MnO₂ a pH 5 a) Espectro UV-Vis 20 repeticiones y b) porcentaje de decoloración.

Tabla 7. Porcentajes de decoloración en pruebas de reúso de decoloración de índigo carmín con BNC de MnO₂ a pH 3 y pH 5.

Prueba N°	pH 3	pH 5	Prueba N°	pH 3	pH 5
1	98.25	98.59	11	95.92	76.47
2	98.48	94.36	12	94.70	72.58
3	98.59	90.14	13	93.36	68.69
4	97.37	85.47	14	90.81	68.69
5	98.25	85.25	15	87.47	68.25
6	98.59	85.92	16	85.59	67.36
7	98.48	83.58	17	83.81	67.80
8	97.92	82.14	18	80.47	61.80
9	98.03	81.14	19	78.03	57.91
10	96.81	81.92	20	74.36	57.47

Según los resultados obtenidos en la Tabla 7 se determina que a pH 3 el BNC tiene la capacidad de decolorar en porcentajes superiores al 90% hasta la repetición N°14, y cuando se eleva el pH a 5 únicamente hasta la repetición N°3. Asimismo, el BNC tiene la capacidad de decolorar en porcentajes superiores al 80% a pH 3 hasta la repetición N°18 y a pH 5 hasta la repetición N°10. Estos resultados establecen rendimientos de decoloración que no habían sido reportados al interior del grupo de investigación para la decoloración de IC

Es importante mencionar que a medida que se usa el BNC habrá desorción o lixiviación de NPs, mientras que esto ocurre la superficie de CM queda expuesta y debido a la alta densidad electrónica de la fibra las moléculas de colorante serán adsorbidas sin ser afectada su estructura. Este fenómeno de adsorción superficial de colorantes ya ha sido observado y reportado por el grupo de investigación, sin embargo ensayos de control han indicado que las fibras no tienen la capacidad de adsorber más del 15% del colorante durante 1 hora de contacto con soluciones modelo de 20 ppm (Chacón-Patiño 2011; Chacón-Patiño et al. 2013). Otros autores también han reportado estas cualidades de adsorción de contaminantes orgánicos con fibras celulósicas modificadas superficialmente con funciones amina o carboxilo (Alila and Boufi 2009; Hokkanen, Bhatnagar, and Sillanpää 2016).

El alto desempeño en la decoloración del IC a pH ácidos (2-3) está ampliamente respaldado en la literatura, no solo con NPs de MnO₂, también con otros arreglos moleculares inorgánicos de óxidos de manganeso. Estos estudios concuerdan en afirmar que la capacidad catalítica de los óxidos de manganeso se ve bastante disminuida para pH mayores a 4 (Mohamed, Othman, and Mohamed 2007; Othman, Mohamed, and Ibrahim 2007; Sriskandakumar et al. 2009; Vidya Lekshmi et al. 2018). Según lo que se expone en los resultados obtenidos de las pruebas de reúso, si hubo una disminución apreciable en los porcentajes de decoloración a pH superior al PZC, sin embargo, el material sigue teniendo propiedades catalíticas destacables

por cuanto hasta la repetición N°11 tiene la capacidad de decolorar en porcentajes superiores al 75%.

Ensayos adicionales a pH 7 y pH 9 confirmaron que no se detectó actividad catalítica de los BNC después de una hora de interacción con la solución modelo.

CONCLUSIONES

- La superficie de las fibras de celulosa deslignificada obtenidas del fique poseen un área superficial grande y homogénea, la cual puede ser modificada superficialmente en la función hidroxilo del carbono 6 de las unidades anhidroglucosídicas.
- El uso de técnicas de espectroscopia (FTIR-ATR, XPS) y microscopía (SEM, SEM-EDS) permitió confirmar la modificación superficial de las fibras de celulosa.
- Las fibras de celulosa modificada son matrices aptas para la síntesis *in situ* de nanopartículas metálicas y obtención de bionanocompuestos. Esto, si se adecua correctamente las cargas superficiales de la fibra y de los precursores metálicos.
- No es necesario la adición de agentes reductores para la síntesis de nanopartículas de MnO₂ si la reacción está asistida por ultrasonido debido al fenómeno de cavitación acústica.
- No es posible sintetizar nanopartículas de magnetita mediante un método de reducción *in situ* si la matriz sobre la cual se quieren depositar está cargada positivamente.
- Los bionanocompuestos de MnO₂/celulosa modificada no presentan actividad catalítica para decoloración del índigo carmín a pH neutro y pH básico.
- Después de 14 ciclos de uso el bionanocompuesto de MnO₂/celulosa modificada puede decolorar hasta en un 90% soluciones de índigo carmín a pH 3.

- Después de 10 ciclos de uso el bionanocompósito de MnO_2 /celulosa modificada puede decolorar hasta en un 80% soluciones de índigo carmín a pH 5.
- La interacción de los átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno de la superficie de la celulosa modificada con los núcleos de manganeso nanoestructurado mejora la interacción electrostática entre las fibras y nanopartículas de MnO_2 .
- Los bionanocompósitos de óxidos de MnO_2 y celulosa modificada superficialmente con funciones amina son materiales promisorios para aplicación en procesos de decoloración y descontaminación de aguas residuales de la industria textil debido que pueden ser reutilizados en por lo menos 10 ciclos de decoloración.

RECOMENDACIONES

Se recomienda seguir estudiando la capacidad oxidativa de bionanocompuestos elaborados a partir de nanopartículas metálicas y matrices lignocelulósicas como las fibras, estopa y bagazo extraídas del fique. Para proyectar la obtención de materiales con mayor área superficial disponible para hacer reacciones químicas sobre su superficie, por ejemplo bionanocompuestos con hidrogeles de celulosa.

Se recomienda estudiar nuevas metodologías para la asegurar las condiciones de ambiente anhidro para la obtención de celulosa modificada, que permita la modificación superficial de celulosa en lotes de mayor peso.

Se recomienda seguir investigando la modificación superficial de celulosa para el anclaje de distintos tipos de moléculas como cadenas alifáticas con terminaciones sulfato o porfirinas. Y posteriormente evaluar su capacidad como matrices en la síntesis de bionanocompuestos con actividad catalítica en la decoloración de colorantes o como adsorbentes de metales pesados (plomo o mercurio) también presentes en las aguas residuales de la industria textil.

Se recomienda revisar la literatura para estudiar tipos de nanopartículas con actividad catalítica en la decoloración y degradación de colorantes que tengan un punto de carga cero (PZC) cercano a pH neutro, y estudiar su interacción superficial y síntesis sobre matrices lignocelulósicas extraídas del fique.

Se recomienda estudiar nuevamente los productos de decoloración de colorantes en soluciones post reacción y estudiar su toxicidad.

BIBLIOGRAFÍA

- Alila, Sabrine and Sami Boufi. 2009. "Removal of Organic Pollutants from Water by Modified Cellulose Fibres." *Industrial Crops and Products* 30(1):93–104.
- Alila, Sabrine, Ana Maria, Ana Maria, and Sami Boufi. 2009. "Controlled Surface Modification of Cellulose Fibers by Amino Derivatives Using N,N'-Carbonyldiimidazole as Activator." *Carbohydrate Polymers* 77(3):553–62.
- Alvarez, Vera A. and Analía Vázquez. 2006. "Influence of Fiber Chemical Modification Procedure on the Mechanical Properties and Water Absorption of MaterBi-Y/Sisal Fiber Composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37(10):1672–80.
- Anjum, Muzammil, R. Miandad, Muhammad Waqas, F. Gehany, and M. A. Barakat. 2016. "Remediation of Wastewater Using Various Nano-Materials." *Arabian Journal of Chemistry*.
- Arshadi, M., F. Mousavinia, A. Khalafi-Nezhad, H. Firouzabadi, and A. Abbaspourrad. 2017. "Adsorption of Mercury Ions from Wastewater by a Hyperbranched and Multi-Functionalized Dendrimer Modified Mixed-Oxides Nanoparticles." *Journal of Colloid and Interface Science* 505:293–306.
- Bomila, R., S. Srinivasan, S. Gunasekaran, and A. Manikandan. 2018. "Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye, Opto-Magnetic and Antibacterial Behaviour of Pure and La-Doped ZnO Nanoparticles." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31(3):855–64.
- Boufi, Sami, Ana Maria, Ana Maria, Nicolas Battaglini, Frédéric Herbst, and Manuel Rei. 2011. "Surface Functionalisation of Cellulose with Noble Metals Nanoparticles through a Selective Nucleation." *Carbohydrate Polymers* 86(4):1586–94.
- Boufi, Sami, Manuel Rei Vilar, Vicente Parra, Ana Maria Ferraria, and Ana Maria Botelho Do Rego. 2008. "Grafting of Porphyrins on Cellulose Nanometric Films." *Langmuir* 24(14):7309–15.
- CADEFIQUE. 2006. *Guia Ambiental Del Subsector Fiquero*. Segunda. Bogotá.
- Casey, M., J. Leonard, B. Lygo, and G. Procter. 1990. "Purification and Drying of Solvents." Pp. 28–42 in *Advanced Practical Organic Chemistry*.
- Chacón-Patiño, Martha L. 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.” Universidad Industrial de Santander.

- Chacón-Patiño, Martha L., Cristian Blanco-Tirado, Juan P. Hinestroza, and Marianny Y. Combariza. 2013. “Biocomposite of Nanostructured MnO₂ and Fique Fibers for Efficient Dye Degradation.” *Green Chemistry* 15(10):2920–28.
- Chiu, Shih Hsuan and Wun Ku Wang. 1998. “Dynamic Flame Retardancy of Polypropylene Filled with Ammonium Polyphosphate, Pentaerythritol and Melamine Additives.” *Polymer* 39(10):1951–55.
- Engstrom, Kenneth M., Ahmad Sheikh, Raimundo Ho, and Robert W. Miller. 2014. “The Stability of N, N -Carbonyldiimidazole toward Atmospheric Moisture.” *Organic Process Research and Development* 18(4):488–94.
- Fatta-Kassinos, Despo, Kai Bester, and Klaus Kümmerer. 2013. *Xenobiotics in the Urban Water Cycle*. Vol. 53.
- Feast, W. James, Steve P. Rannard, and Alison Stoddart. 2003. “Selective Convergent Synthesis of Aliphatic Polyurethane Dendrimers.” *Macromolecules* 36(26):9704–6.
- Fernández Rojas, Marisol, Angélica M. Giorgi Pérez, María F. Agudelo Hernández, and Luz A. Carreno Díaz. 2018. “Introducing Students to Thermogravimetry Coupled with Fourier Transform Infrared Spectroscopy.” *Journal of Chemical Education*.
- Ferraria, Ana Maria, Sami Boufi, Nicolas Battaglini, Ana Maria Botelho Do Rego, and Manuel Reivilar. 2010. “Hybrid Systems of Silver Nanoparticles Generated on Cellulose Surfaces.” *Langmuir* 26(3):1996–2001.
- Fife, Thomas H., Milton H. Werner, and R. Natarajan. 1987. “Effect of the Leaving Group in the Hydrolysis of N-Acylimidazoles. The Hydroxide Ion, Water, and General Base Catalyzed Hydrolysis of N-Acy1-4(5)-Nitroimidazoles.” *Journal of Organic Chemistry* 52(5):740–46.
- Fulekar, M. H. and Bhawana Pathak. 2017. *Environmental Nanotechnology*. 1st editio. Boca Raton: CRC Press.
- Gibs, Jacob, Paul E. Stackelberg, Edward T. Furlong, Michael Meyer, Steven D. Zaugg, and Robert Lee Lippincott. 2007. “Persistence of Pharmaceuticals and Other Organic Compounds in Chlorinated Drinking Water as a Function of Time.” *Science of the Total Environment* 373(1):240–49.

- Gomez, T. S., M. A. Navacerrada, C. Díaz, and P. Fernández-Morales. 2020. "Fique Fibres as a Sustainable Material for Thermoacoustic Conditioning." *Applied Acoustics* 164:107240.
- Gupta, Ajay Kumar and Mona Gupta. 2005. "Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications." *Biomaterials* 26(18):3995–4021.
- Hermanson, Greg T. 2013. "Zero-Length Crosslinkers." Pp. 259–73 in *Bioconjugate Techniques*.
- Hokkanen, Sanna, Amit Bhatnagar, and Mika Sillanpää. 2016. "A Review on Modification Methods to Cellulose-Based Adsorbents to Improve Adsorption Capacity." *Water Research* 91:156–73.
- Holkar, Chandrakant R., Ananda J. Jadhav, Dipak V. Pinjari, Naresh M. Mahamuni, and Aniruddha B. Pandit. 2016. "A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches." *Journal of Environmental Management* 182:351–66.
- Jiang, Feng and You Lo Hsieh. 2013. "Chemically and Mechanically Isolated Nanocellulose and Their Self-Assembled Structures." *Carbohydrate Polymers* 95(1):32–40.
- Kostov, K. L., E. Belamie, B. Alonso, and T. Mineva. 2018. "Surface Chemical States of Cellulose, Chitin and Chitosan Studied by Density Functional Theory and High-Resolution Photoelectron Spectroscopy." *Bulgarian Chemical Communications* 50:135–46.
- Lu, Feng and Didier Astruc. 2018. "Nanomaterials for Removal of Toxic Elements from Water." *Coordination Chemistry Reviews*.
- Maatar, Wafa, Sabrine Alila, and Sami Boufi. 2013. "Cellulose Based Organogel as an Adsorbent for Dissolved Organic Compounds." *Industrial Crops and Products* 49:33–42.
- Mohamed, Mohamed Mokhtar, I. Othman, and R. M. Mohamed. 2007. "Synthesis and Characterization of MnOx/TiO2 Nanoparticles for Photocatalytic Oxidation of Indigo Carmine Dye." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191(2–3):153–61.
- Morán, Juan I., Vera A. Alvarez, Viviana P. Cyras, and Analia Vázquez. 2008. "Extraction of Cellulose and Preparation of Nanocellulose from Sisal Fibers." *Cellulose* 15(1):149–59.

- Nogueira, Frederico, Joana Vaz, Claudia Mouro, Erhan Piskin, and Isabel Gouveia. 2014. "Covalent Modification of Cellulosic-Based Textiles: A New Strategy to Obtain Antimicrobial Properties." *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 19(3):526–33.
- Okitsu, Kenji, Masaki Iwatani, Ben Nanzai, Rokuro Nishimura, and Yasuaki Maeda. 2009. "Sonochemical Reduction of Permanganate to Manganese Dioxide: The Effects of H₂O₂ Formed in the Sonolysis of Water on the Rates of Reduction." *Ultrasonics Sonochemistry* 16(3):387–91.
- Othman, I., R. M. Mohamed, and F. M. Ibrahim. 2007. "Study of Photocatalytic Oxidation of Indigo Carmine Dye on Mn-Supported TiO₂." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189(1):80–85.
- Ovalle-Serrano, S. A., V. S. Carrillo, C. Blanco-Tirado, J. P. Hinestroza, and M. Y. Combariza. 2015. "Controlled Synthesis of ZnO Particles on the Surface of Natural Cellulosic Fibers: Effect of Concentration, Heating and Sonication." *Cellulose* 22(3):1841–52.
- Ovalle-Serrano, S. A., F. N. Gómez, C. Blanco-Tirado, and M. Y. Combariza. 2018. "Isolation and Characterization of Cellulose Nanofibrils from Colombian Fique Decortication By-Products." *Carbohydrate Polymers* 189:169–77.
- Ovalle-Serrano, Sergio A., Cristian Blanco-Tirado, and Marianny Y. Combariza. 2018. "Exploring the Composition of Raw and Delignified Colombian Fique Fibers, Tow and Pulp." *Cellulose* 25(1):151–65.
- Palma-Goyes, Ricardo E., Javier Silva-Agredo, Ignacio González, and Ricardo A. Torres-Palma. 2014. "Comparative Degradation of Indigo Carmine by Electrochemical Oxidation and Advanced Oxidation Processes." *Electrochimica Acta* 140:427–33.
- Pearson, Ralph G. 1968. "Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1: Fundamental Principles." *Journal of Chemical Education* 45(9):581.
- Pereira, Artur Camposo, Foluke Salgado De Assis, Fabio Da Costa Garcia Filho, Michelle Souza Oliveira, Luana Cristyne Da Cruz Demosthenes, Henry Alonso Colorado Lopera, and Sergio Neves Monteiro. 2019. "Ballistic Performance of Multilayered Armor with Intermediate Polyester Composite Reinforced with Fique Natural Fabric and Fibers." *Journal of Materials Research and Technology* 8(5):4221–26.
- Rabelo, Sarita C., Rubens Maciel Filho, and Aline C. Costa. 2008. "A Comparison between Lime and Alkaline Hydrogen Peroxide Pretreatments of Sugarcane Bagasse for Ethanol Production." *Applied Biochemistry and Biotechnology*

148(1–3):45–58.

- Rannard, Steve P. and Nicola J. Davis. 2000. "The Selective Reaction of Primary Amines with Carbonyl Imidazole Containing Compounds: Selective Amide and Carbamate Synthesis." *Organic Letters* 2(14):2117–20.
- Ravelo Nieto, Eduardo. 2013. "Síntesis y Caracterización de Bionanocompósitos Con Base En Fibras de Figue y Óxido de Hierro, y Evaluación de Su Actividad En La Degradación de Colorantes." Universidad Industrial de Santander.
- Reichert, Gabriela, Stephan Hilgert, Stephan Fuchs, and Júlio César Rodrigues Azevedo. 2019. "Emerging Contaminants and Antibiotic Resistance in the Different Environmental Matrices of Latin America." *Environmental Pollution* 255.
- Rojas, Orlando J., ed. 2016. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. Vol. 271. Cham: Springer International Publishing.
- Rouxhet, Paul G. and Michel J. Genet. 2011. "XPS Analysis of Bio-Organic Systems." *Surface and Interface Analysis* 43(12):1453–70.
- Rozas, Oscar, Cristiane Vidal, Carolina Baeza, Wilson F. Jardim, Alfred Rossner, and Héctor D. Mansilla. 2016. "Organic Micropollutants (OMPs) in Natural Waters: Oxidation by UV/H₂O₂ Treatment and Toxicity Assessment." *Water Research* 98:109–18.
- Ryu, Jaena, Yeomin Yoon, and Jeill Oh. 2011. "Occurrence of Endocrine Disrupting Compounds and Pharmaceuticals in 11 WWTPs in Seoul, Korea." *KSCE Journal of Civil Engineering* 15(1):57–64.
- S. Thomas, S. A. Paul, L. A. Pothan, and B. Deepa. 2011. *Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites*. edited by Susheel Kalia, B. S. Kaith, and Inderjeet Kaur. Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Sahoo, Banalata, Sumanta Kumar Sahu, Suryakanta Nayak, Dibakar Dhara, and Panchanan Pramanik. 2012. "Fabrication of Magnetic Mesoporous Manganese Ferrite Nanocomposites as Efficient Catalyst for Degradation of Dye Pollutants." *Catalysis Science and Technology* 2(7):1367–74.
- dos Santos, André B., Francisco J. Cervantes, and Jules B. van Lier. 2007. "Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology." *Bioresource Technology* 98(12):2369–85.

- Shchipunov, Yury. 2012. "Bionanocomposites: Green Sustainable Materials for the near Future." *Pure and Applied Chemistry* 84(12):2579–2607.
- Da Silva Filho, Edson C., Sirlane A. A. Santana, Júlio C. P. Melo, Fernando J. V. E. Oliveira, and Claudio Airoidi. 2010. "X-Ray Diffraction and Thermogravimetry Data of Cellulose, Chlorodeoxycellulose and Aminodeoxycellulose." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 100(1):315–21.
- Sriskandakumar, Thamayanthy, Naftali Opembe, Chun Hu Chen, Aimee Morey, Cecil King'Ondu, and Steven L. Suib. 2009. "Green Decomposition of Organic Dyes Using Octahedral Molecular Sieve Manganese Oxide Catalysts." *Journal of Physical Chemistry A* 113(8):1523–30.
- Su, Yapeng, Ruoyu Du, Hong Guo, Ming Cao, Qinfeng Wu, Rongxin Su, Wei Qi, and Zhimin He. 2015. "Fractional Pretreatment of Lignocellulose by Alkaline Hydrogen Peroxide: Characterization of Its Major Components." *Food and Bioproducts Processing* 94(February):322–30.
- Sun, Run Cang, J. M. Fang, and J. Tomkinson. 2000. "Delignification of Rye Straw Using Hydrogen Peroxide." *Industrial Crops and Products* 12(2):71–83.
- Tang, Yuanqing, Yuxiang Dong, and Jonathan L. Vennerstrom. 2004. "The Reaction of Carbonyldiimidazole with Alcohols to Form Carbamates and N-Alkylimidazoles." *Synthesis* (15):2540–44.
- Vasantharaj, Seerangaraj, Selvam Sathiyavimal, Mythili Saravanan, Palanisamy Senthilkumar, Kavitha Gnanasekaran, Muthiah Shanmugavel, Elayaperumal Manikandan, and Arivalagan Pugazhendhi. 2019. "Synthesis of Ecofriendly Copper Oxide Nanoparticles for Fabrication over Textile Fabrics: Characterization of Antibacterial Activity and Dye Degradation Potential." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 191(November 2018):143–49.
- Verma, H. .. R. 2007. *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*.
- Vidya Lekshmi, K. P., Suguna Yesodharan, and E. P. Yesodharan. 2018. "MnO₂ Efficiently Removes Indigo Carmine Dyes from Polluted Water." *Heliyon* 4(11).
- Wang, Nan, Lihua Zhu, Dali Wang, Mingqiong Wang, Zhifen Lin, and Heqing Tang. 2010. "Sono-Assisted Preparation of Highly-Efficient Peroxidase-like Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Catalytic Removal of Organic Pollutants with H₂O₂." *Ultrasonics Sonochemistry* 17(3):526–33.
- Wang, Shurong, Gongxin Dai, Haiping Yang, and Zhongyang Luo. 2017.

- “Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Mechanism: A State-of-the-Art Review.” *Progress in Energy and Combustion Science* 62:33–86.
- Work, W. J., K. Horie, M. Hess, and R. F. T. Stepto. 2004. “Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites, and Multiphase Polymeric Materials.” *Pure Applied Chemistry* 76(11):1985–2007.
- Xing, Shengtao, Zicheng Zhou, Zichuan Ma, and Yinsu Wu. 2011. “Characterization and Reactivity of Fe₃O₄/FeMnO_x Core/Shell Nanoparticles for Methylene Blue Discoloration with H₂O₂.” *Applied Catalysis B: Environmental* 107(3–4):386–92.
- Xu, Feng, Jianming Yu, Tesfaye Tesso, Floyd Dowell, and Donghai Wang. 2013. “Qualitative and Quantitative Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Infrared Techniques : A Mini-Review.” *Applied Energy* 104:801–9.
- Zafar, Rabia, Khalid Mahmood Zia, Shazia Tabasum, Farukh Jabeen, Aqdas Noreen, and Mohammad Zuber. 2016. “Polysaccharide Based Bionanocomposites, Properties and Applications: A Review.” *International Journal of Biological Macromolecules* 92:1012–24.
- Zhou, Weillie, • Zhong, and Lin Wang. 2006. “Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM).” Pp. 1–40 in *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*. New York, NY: Springer, New York, NY.
- Zimmermann, Tanja, Evelyn Pöhler, and Thomas Geiger. 2004. “Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement.” *Advanced Engineering Materials* 6(9):754–61.