

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA
CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

**DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES MEDIANTE UN NANOCOMPOSITO
2D BASADO EN CELULOSA Y NANOPARTICULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO**

JOSÉ GABRIEL FLÓREZ PINTO

**Universidad Industrial De Santander
Facultad De Ciencias
Escuela De Química
Bucaramanga
2025**

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA
CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

**DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES MEDIANTE UN NANOCOMPOSITO
2D BASADO EN CELULOSA Y NANOPARTICULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO**

JOSÉ GABRIEL FLÓREZ PINTO

Director:

Cristian Blanco Tirado, Químico Ph. D

Codirectora:

Luz Amelia Calderón Vergara, Química B.S.

**Universidad Industrial De Santander
Facultad De Ciencias
Escuela De Química
Bucaramanga
2025**

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

TABLA DE CONTENIDO

Introducción	13
1 Objetivos.....	15
1.1 Objetivo general:	15
1.2 Objetivos específicos:.....	15
2 Cuerpo del trabajo	16
2.1 Marco referencial.....	16
2.1.1 Metodo	26
2.1.2 Resultados	32
3 Conclusiones.....	52
Referencias bibliográficas.....	55

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA
CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Lista de tablas

Tabla 1 Datos de grado de oxidación y densidad de carboxilato..... 38

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Lista de figuras

Figura 1 A) Planta de Fique. B) Célula vegetal. C) Microfibra de celulosa. D) Nanofibra de celulosa con región amorfa y cristalina. E) Cadena de celulosa con extremos reductores y no reductore. F) β -D-glucopiranososa.....	18
Figura 2 Mecanismo de oxidación de celulosa con TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo).	20
Figura 3 A) Glutaraldehído en medio ácido (estructura ii, iii, iv y v) y medio básico (estructura vi, vii y viii). b) esquema de reacción del glutaraldehído con un grupo hidroxilo formando un hemiacetal.	21
Figura 4 A) Grupo hidroxilo tipo A. B) Grupo hidroxilo tipo B. C) Grupo hidroxilo tipo C. D) Grupo hidroxilo tipo D.....	24
Figura 5 Mecanismo de unión propuesto entre la celulosa oxidada con TEMPO (TOCN) y óxidos de hierro.	25
Figura 6 Mecanismo de reacción del proceso clásico homogéneo de Fenton.	26
Figura 7 A) Protocolo de funcionalización paso a paso para recubrimiento 2D con TOCN/ α -FeOOH y TOCN/ α -FeOOH/GA. B) Esquema del nanocomposito con TOCN/ α -FeOOH/GA. C) Esquema del nanocomposito con TOCN/ α -FeOOH.....	29
Figura 8 Superficie: A) Rayón y poliéster; B) Viscosa y poliéster; C) Celulosa y fibras de algodón; D) Celulosa y polipropileno.....	32
Figura 9 Espectro FTIR de la α -celulosa y las superficies A, B, C y D, con señales de polipropileno y poliestireno.....	34
Figura 10 Estructura de la celulosa, poliester y polipropileno.....	34
Figura 11 Espectro FTIR de la muestra de TOCN y TOCN/ α -FeOOH.	35
Figura 12 Espectro FTIR de la muestra seca de goetita (α -FeOOH).....	36
Figura 13 Grafica de conductividad vs volumen de NaOH en la muestra de TOCN y TOCN/ α -FeOOH.....	37
Figura 14 Espectro FTIR de los recubrimientos con TOCN/ α -FeOOH/GA en las de las superficies A, B, C y D.	40
Figura 15 Superficie A, B, C y D después de los recubrimientos con TOCN/ α -FeOOH/GA.....	41
Figura 16 Imágenes tomadas con un aumento de lente objetivo de 4x antes del recubrimiento y con un aumento de lente objetivo de 2x después del recubrimiento con TOCN/ α -FeOOH/GA..	41
Figura 17 Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ a -196°C para la la superficie D recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA.....	42
Figura 18 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie A.....	42
Figura 19 Superficie de celulosa y poliéster en los test de degradación de índigo carmín.....	43
Figura 20 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie B.....	44

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA
CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Figura 21 Superficie de celulosa y poliéster en los test de degradación de índigo carmín.....	44
Figura 22 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie C.....	45
Figura 23 Superficie de celulosa en los test de degradación de índigo carmín.	45
Figura 24 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie D.....	46
Figura 25 Superficie de celulosa y polipropileno en los test de degradación de índigo carmín...	46
Figura 26 Superficies A, B, C y D recubiertas con TOCN/ α -FeOOH antes y después de los ciclos de degradación de índigo carmín.	47
Figura 27 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie A recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA.	47
Figura 28 Superficie A recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA después de test de cada test de degradación de índigo carmín.	48
Figura 29 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie B recubierta con TOCN/ α -FeOOH + GA.....	48
Figura 30 Superficie B recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA después de los test de degradación de índigo carmín.	49
Figura 31 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie C recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA.	49
Figura 32 Superficie C recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA después de test de los test de degradación de índigo carmín.....	50
Figura 33 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie D recubierta con TOCN/ α -FeOOH + GA.....	51
Figura 34 Superficie C recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA después de los test de degradación de índigo carmín	51
Figura 35 Superficies A, B, C y D recubiertas con TOCN/ α -FeOOH/GA antes y después de los ciclos de degradación de índigo carmín.....	52

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Lista de apéndices

Apéndices A Protocolo detallado de síntesis de TOCN/ α -FeOOH	65
Apéndices B Protocolo de recubrimiento por spray coating	65
Apéndices C Métodos de caracterización utilizados	66
Apéndices D Fórmulas utilizadas	67
Apéndices E Composición de las superficies utilizadas	67
Apéndices F Resultados de degradación resumidos	68

Glosario

α -FeOOH (Goetita): Oxihidróxido de hierro, mineral utilizado como catalizador en reacciones Fenton.

2D (Materiales bidimensionales): Materiales con espesor nanométrico y gran área superficial, como recubrimientos delgados.

AOPs (Procesos de Oxidación Avanzada): Técnicas que generan radicales libres para degradar contaminantes.

Área superficial específica: Medida del área disponible por unidad de masa del material.

BET (Brunauer-Emmett-Teller): Técnica para medir área superficial y porosidad.

Bionanocomposito: Material híbrido que combina una matriz polimérica (como celulosa) con nanopartículas.

Biodegradabilidad: Capacidad de un material de descomponerse por acción biológica.

Biomasa lignocelulósica: Material compuesto por celulosa, hemicelulosa y lignina.

CNF (Nanofibras de celulosa): Fibras de celulosa con diámetro inferior a 100 nm.

Conductimetría: Medición de la conductividad eléctrica para determinar grupos carboxilo.

Coprecipitación: Método de síntesis de nanopartículas mediante precipitación química.

Decoloración: Eliminación del color de un efluente mediante degradación del colorante.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Densidad de carboxilato (σ): Cantidad de grupos carboxilo por gramo de celulosa.

Deslignificación: Remoción de lignina de las fibras vegetales.

DRX (Difracción de Rayos X): Método para analizar la estructura cristalina.

Entrecruzamiento: Formación de enlaces entre cadenas poliméricas para mejorar propiedades.

Fenton heterogéneo: Reacción Fenton que ocurre en la superficie de un catalizador sólido.

Fenton (Reacción de): Proceso que usa hierro y peróxido de hidrógeno para generar radicales hidroxilo.

Fique (*Furcraea* spp.): Planta de la cual se extraen fibras de celulosa.

FTIR (Espectroscopía Infrarroja): Técnica para identificar grupos funcionales en materiales.

GA (Glutaraldehído): Agente reticulante usado para entrecruzar cadenas de polímeros.

Grado de oxidación (DO): Proporción de unidades de glucosa oxidadas en la celulosa.

ICP (Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente): Método para cuantificar elementos metálicos.

Índigo carmín: Colorante textil recalcitrante usado en la industria denim.

LM (Microscopía Óptica): Técnica para observar morfología superficial.

Nanocomposito: Material híbrido que combina una matriz polimérica con nanopartículas.

Nanopartículas (NP): Partículas de tamaño nanométrico, como las de óxido de hierro.

Oxidación con TEMPO: Método para introducir grupos carboxilo en la celulosa.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

POPs (Contaminantes orgánicos persistentes): Compuestos resistentes a la degradación, tóxicos y bioacumulativos.

Porosidad: Medida de los espacios vacíos en un material.

Radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$): Especie altamente reactiva que degrada contaminantes.

Remoción porcentual: Eficiencia de eliminación de un contaminante, calculada como $(C_i - C_f)/C_i \times 100\%$.

Reticulación: Sinónimo de entrecruzamiento; formación de enlaces entre cadenas poliméricas.

Reusabilidad: Capacidad de un material de ser reutilizado múltiples veces.

SEM (Microscopía Electrónica de Barrido): Técnica para observar morfología superficial a alta resolución.

Sonicación: Uso de ultrasonido para dispersar o desagregar materiales.

Spray coating: Técnica de recubrimiento por aspersion.

Sostenibilidad: Uso de materiales y procesos que minimizan el impacto ambiental.

TOCN (TEMPO-oxidized cellulose nanofibers): Nanofibras de celulosa oxidadas mediante el radical TEMPO.

SINERGIJA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Resumen

Título: Degradación de colorantes textiles mediante un nanocomposito 2d basado en celulosa y nanoparticulas de óxidos de hierro

Autor: José Gabriel Flórez Pinto

Palabras Clave: Procesos de oxidación avanzada, Fenton, tratamiento de aguas residuales, materiales sostenibles

Descripción: Este proyecto propone el desarrollo y aplicación de un nanomaterial híbrido bidimensional (2D) para la degradación eficiente del colorante textil índigo carmín, un contaminante recalcitrante ampliamente utilizado en la industria denim. El nanocompósito está conformado por una matriz de nanofibras de celulosa oxidada (TOCN), obtenida de fibras de fique, y nanopartículas de óxido de hierro (α -FeOOH, goetita), las cuales se sintetizan in situ y se anclan a la superficie celulósica.

El mecanismo central se basa en procesos de oxidación avanzada (POA) tipo Fenton heterogéneo. En este sistema, las nanopartículas de goetita actúan como catalizadores, activando el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para generar radicales hidroxilo ($\bullet OH$), especies altamente reactivas y no selectivas capaces de atacar y fragmentar la estructura molecular compleja del índigo carmín. La reacción en cadena resultante lleva a la decoloración del colorante.

La elección de la celulosa como soporte no es solo por su bajo costo y biodegradabilidad, sino también por su alta densidad de grupos carboxilo ($-COO^-$), los cuales facilitan la nucleación y dispersión estable de las nanopartículas de hierro, evitando su aglomeración y lixiviación. Además, la estructura 2D del recubrimiento proporciona una alta área superficial expuesta, maximizando los sitios activos accesibles para la reacción catalítica.

Esta estrategia se presenta como una alternativa tecnológica y sostenible para el tratamiento de efluentes textiles, abordando las limitaciones de los métodos convencionales, como los altos costos, la generación de lodos tóxicos y la ineficacia para degradar contaminantes persistentes. El uso de materiales verdes, no tóxicos y la potencial reutilización del nanocompósito gracias a su estabilidad mecánica y química, muestran a esta como una solución para la remediación ambiental.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Abstract

Title: Degradation of textile dyes using a 2D nanocomposite based on cellulose and iron oxide nanoparticles

Author: José Gabriel Flórez Pinto

Key Words: Advanced oxidation processes, Fenton, wastewater treatment, sustainable materials

Description: This project proposes the development and application of a two-dimensional (2D) hybrid nanomaterial for the efficient degradation of indigo carmine textile dye, a recalcitrant pollutant widely used in the denim industry. The nanocomposite consists of a matrix of oxidized cellulose nanofibers (TOCN), obtained from fique fibers, and iron oxide nanoparticles (α -FeOOH, goethite), which are synthesized in situ and anchored to the cellulosic surface.

The central mechanism is based on advanced oxidation processes (AOPs) of heterogeneous Fenton type. In this system, goethite nanoparticles act as catalysts, activating hydrogen peroxide (H_2O_2) to generate hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), highly reactive and non-selective species capable of attacking and fragmenting the complex molecular structure of indigo carmine. The resulting chain reaction leads to dye decolorization.

The choice of cellulose as support is not only due to its low cost and biodegradability but also its high density of carboxyl groups ($-\text{COO}^-$), which facilitate the nucleation and stable dispersion of iron nanoparticles, preventing agglomeration and leaching. Additionally, the 2D structure of the coating provides a high exposed surface area, maximizing accessible active sites for the catalytic reaction.

This strategy presents itself as a technological and sustainable alternative for textile effluent treatment, addressing the limitations of conventional methods, such as high costs, toxic sludge generation, and ineffectiveness in degrading persistent pollutants. The use of green, non-toxic materials and the potential reuse of the nanocomposite due to its mechanical and chemical stability make this a solution for environmental remediation.

Introducción

El tratamiento de aguas residuales de la industria textil se ha convertido en un tema de profunda relevancia en la actualidad, dada la crítica y escasa disponibilidad de este recurso esencial y fundamental en diversas actividades humanas (Butler et al., 2011). Los colorantes industriales se consideran contaminantes orgánicos persistentes (POPs, por sus siglas en inglés, Persistent Organic Pollutants) debido a que son compuestos resistentes a la degradación, bioacumulativos y tóxicos (Amiralian et al., 2020). Además, causan un desequilibrio en el ecosistema y pueden viajar largas distancias a través del agua o el aire, afectando tanto la salud humana como la fauna (Alharbi et al., 2018).

En la industria, actualmente se emplean diversos enfoques para degradar POPs, como métodos físicos, químicos y biológicos (Dai et al., 2020; Mustafa et al., 2021; Rocky et al., 2023; Shabir et al., 2022). Sin embargo, cada método presenta desventajas como altos costos, generación de subproductos contaminantes, condiciones de reacción específicas o baja eficiencia (Ritter et al., 1995; Shabir et al., 2022). Por esta razón, es crucial encontrar tratamientos alternativos más rentables, eficientes y con un impacto ambiental mínimo para reducir la contaminación por POPs (Alharbi et al., 2018; Dapaah et al., 2022; Lustenberger et al., 2022).

La investigación sobre tratamientos de agua con un enfoque biorenovable se vuelve cada vez más relevante (Bhattacharya et al., 2018.), por esta razón, este proyecto busca construir un bionanocomposito 2D amigable con el ambiente que esté compuesto por una superficie celulósica y un recubrimiento de nanofibras de celulosa entrecruzadas con glutaraldehído y modificadas con

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

nanopartículas de óxido de hierro (Ortiz, 2014) que degraden colorantes textiles eficazmente mediante un método de oxidación avanzada conocido como AOPs (por sus siglas en inglés, Advanced Oxidation Processes) (Bokare & Choi., 2014; Ramos et al., 2020; Shokri & Fard, 2022). Los óxidos de hierro presentes en el bionanocompuesto pueden actuar como catalizadores, facilitando las reacciones tipo Fenton (Aragaw et al., 2021; Bokare & Choi., 2014) promoviendo la formación de radicales hidroxilo, que son altamente eficientes para degradar los colorantes textiles presentes en las aguas residuales (Zhong et al., 2014).

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

1 Objetivos

1.1 Objetivo general:

- Evaluar la eficiencia catalítica y la durabilidad de diferentes bionanocompositos 2D basados en celulosa y nanopartículas de óxido de hierro en la degradación de colorantes textiles.

1.2 Objetivos específicos:

- Desarrollar diversos bionanocompositos 2D a partir de superficies celulósicas recubiertas con nanopartículas de óxido de hierro, empleando la técnica de recubrimiento “spray coating”.
- Analizar las propiedades morfológicas, estructurales, catalíticas y de reusabilidad de los bionanocompositos 2D mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de luz (LM), difracción de rayos X (DRX), análisis de área superficial (SA), tamaño y volumen de poro, mediciones conductimétricas, espectroscopía de ICP y espectroscopía de absorción UV-vis.
- Identificar cuál bionanocomposito 2D presenta las mejores propiedades catalíticas y de reusabilidad, mediante el análisis comparativo de la naturaleza de sus superficies y su impacto en la eficiencia catalítica en la degradación de índigo carmín.

2 Cuerpo del trabajo

2.1 Marco referencial

FIQUE

Colombia ostenta el título de mayor productor mundial de fibras de fique, con una producción anual que alcanza las 25,000 toneladas por año (Rendón et al., 2023). Estas fibras, extraídas de las hojas de *Furcraea* spp (ver Figura 1A), constituyen tan solo el 5% del peso total de las hojas (Rendón et al., 2023). El 95% restante se compone de subproductos como jugo, pulpa y estopa, los cuales carecen de aplicación comercial y suelen ser descartados en aguas superficiales, generando contaminación y graves daños ambientales (Rocky et al., 2023; Ovalle et al., 2018).

Las fibras de fique, con longitudes que varían entre 30 cm a 1 m y un espesor de 0.1 a 0.25 mm, se componen de fibras y estopa de fique (Ovalle et al., 2018). La biomasa lignocelulósica se compone por celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos polímeros están unidos por enlaces covalentes, puentes de hidrógeno y fuerzas de tipo van der Waals (W. Yang et al., 2024). Esta unión entre hemicelulosa, celulosa y lignina le confiere a la planta soporte estructural, impermeabilidad, y resistencia contra el ataque microbiano y el estrés oxidativo (Chaudhary & Verma, 2020; Suárez et al., 2022). No obstante, para aislar la celulosa de la lignina y la hemicelulosa, es necesario someterlas a procesos químicos, mecánicos y/o biológicos que modifiquen esta estructura (Pinto et al., 2022). Estos procesos son esenciales para obtener celulosa purificada, lista para su aplicación en diversas áreas industriales, tecnológicas o de investigación, con propiedades especiales según los requerimientos del uso previsto.

CELULOSA

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

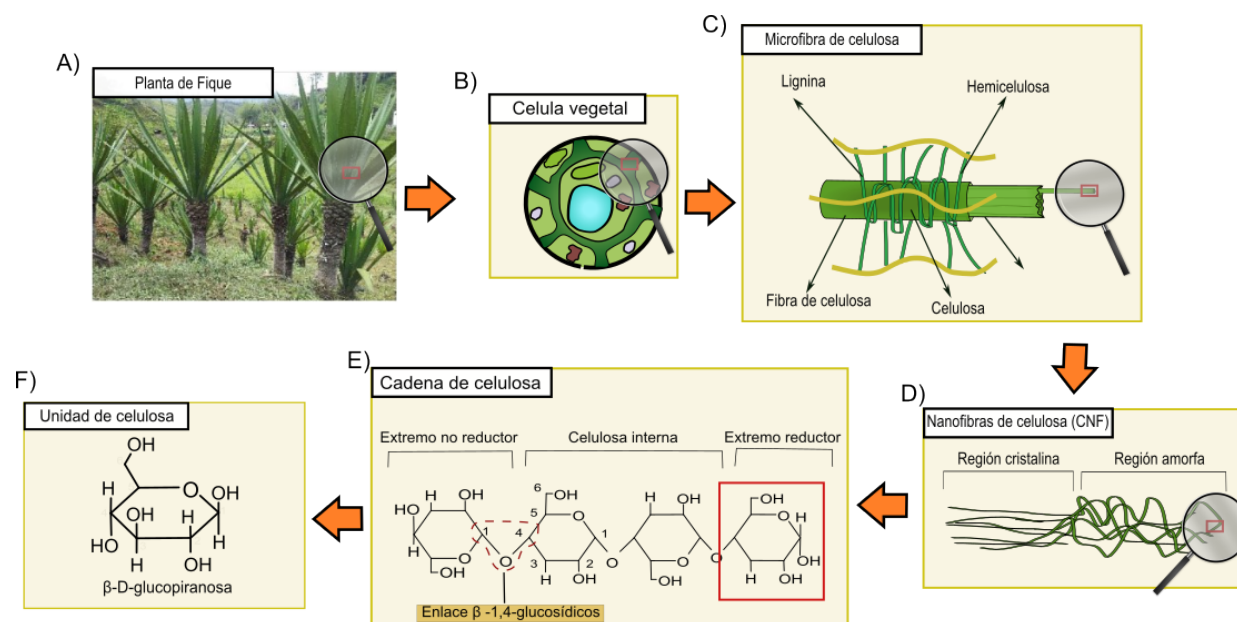
Las nanofibras de celulosa (CNF, Cellulose Nano Fibers), aisladas por primera vez en 1983 por el químico Turbak, han revelado propiedades excepcionales que las convierten en un biomaterial único (Moohan et al., 2019). Su resistencia mecánica se debe a la combinación de estructuras amorfas y cristalinas como se muestra en la **Figura 1D** (Rocky et al., 2023). Estas fibras, con un diámetro inferior a 100 nm, adoptan una disposición paralela entre sí, fusionándose mediante una estructura jerárquica (Liu et al., 2020) para formar una microfibra de celulosa (ver **Figura 1C**) y estas a su vez forman una fibra junto con la hemicelulosa y la lignina. La CNF exhibe una alta superficie específica, resistencia mecánica y biodegradabilidad, cualidades ideales para diversas aplicaciones (Xu et al., 2024).

La celulosa es un polisacárido lineal con fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, compuesta por unidades de β -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces glucosídicos β -1,4 (ver **Figura 1E y 1F**) (Rocky et al., 2023). La unidad repetitiva del polímero de celulosa es la celobiosa, un dímero formado por dos moléculas de glucosa (P. Jain et al., 2022). En uno de los extremos de la cadena de celulosa, se encuentra un grupo hemiacetal en el carbono C1. Este grupo hemiacetal puede adoptar la forma de un aldehído de cadena abierta y actúa como un agente reductor, lo que significa que puede donar electrones en reacciones químicas (Wade, 2012). A este extremo se le llama “extremo reductor” (ver **Figura 1E**) (Wade, 2012). Por otro lado, el carbono C4, situado en el extremo opuesto de la celulosa, carece de cualidades reductoras debido a la ausencia de un carbono libre para formar enlaces (Wade, 2012). A este extremo se le denomina “extremo no reductor” (ver **Figura 1E**). Las cadenas largas y lineales de celulosa están unidas entre sí por fuerzas intramoleculares, así como fuerzas intermoleculares entre los carbonos C2, C3 y C6 (Chen, 2014). Esto confiere a la celulosa una buena estabilidad estructural y una alta cristalinidad (G. Yang et

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

al., 2022). Sin embargo, los puentes de hidrógeno intermoleculares que unen las cadenas de celulosa impiden su solubilidad en agua (Aghajanzadeh et al., 2023). La fuerte unión entre los grupos hidroxilo de las cadenas de celulosa, mediante abundantes enlaces de hidrógeno e interacciones de van der Waals, limita su capacidad de adsorción y sus posibles aplicaciones (W. Zhang et al., 2020).

Figura 1 A) Planta de Fique. B) Célula vegetal. C) Microfibra de celulosa. D) Nanofibra de celulosa con región amorfa y cristalina. E) Cadena de celulosa con extremos reductores y no reductores. F) β -D-glucopiranososa.



Nota: Imagen hecha por el autor.

OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS MEDIANTE REACCIÓN DE OXIDACIÓN CON TEMPO.

La presencia de grupos funcionales hidroxilos primarios en la celulosa permite que este biopolímero participe en diversas reacciones, como la oxidación a grupos carboxilatos mediante la reacción catalizada por el radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) (Calderón et al., 2019; González et al., 2020; Martínez et al., 2023; Ovalle et al., 2020; Ovalle et al., 2018).

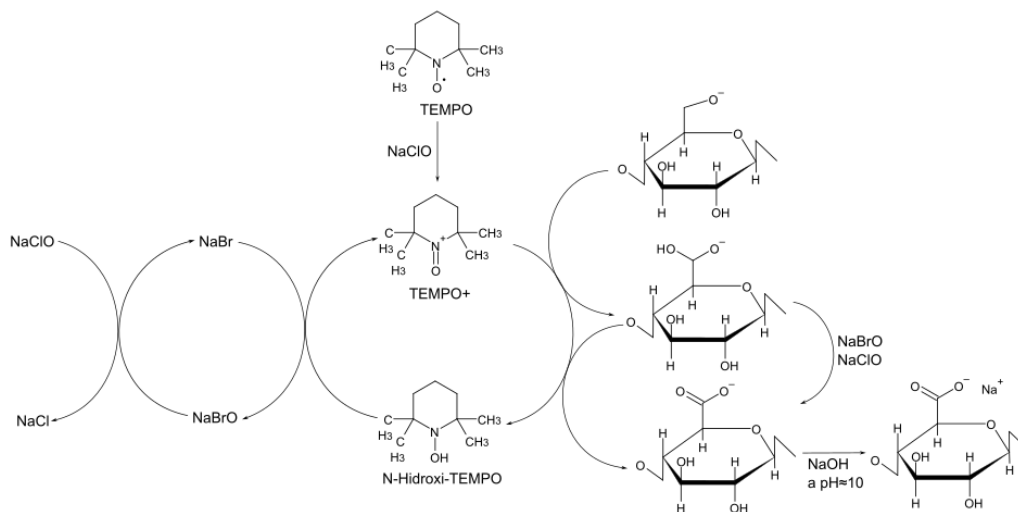
SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Precisamente, este método constituye el proceso de aislamiento de nanofibras de celulosa, enfocándose en la introducción de grupos carboxilo para obtener las TOCN por sus siglas en inglés (TEMPO-oxidized cellulose nanofibers) (Dai et al., 2020; Ioelovich, 2022; Shi et al., 2023).

El mecanismo de síntesis de las TOCN se ilustra en la **Figura 2**. En resumen, el TEMPO y el NaBr se oxidan por acción del NaClO, convirtiéndose en N-oxoamonio/ TEMPO⁺ y NaBrO. El TEMPO⁺ oxida los grupos hidroxilo disociados en grupos formilo en el C6 de la celulosa. Posteriormente, el TEMPO⁺ se reduce a N-hidroxi-TEMPO, que luego se oxida nuevamente a TEMPO⁺ con NaBrO (Shan et al., 2021). El TEMPO⁺ y NaBrO/NaClO oxidan repetidamente el carbono C6 de la celulosa a grupos carbonilo, lo que provoca la separación de las nanofibras debido a fuerzas repulsivas electrostáticas (Saito et al., 2007; Shinoda et al., 2012). Finalmente, el procedimiento de síntesis requiere la sonicación de la suspensión de TOCN (Ashokkumar et al., 2007). La sonicación favorece el desenredo y la desfibrilación de los agregados en la suspensión de TOCN, ya que rompe los enlaces de hidrógeno entre las nanofibrillas (Ovalle et al., 2020). Esto aumenta la superficie y la reactividad del material, facilitando la interacción con cationes metálicos (Maestri et al., 2017).

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Figura 2 Mecanismo de oxidación de celulosa con TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo).



Nota: Imagen hecha por el autor.

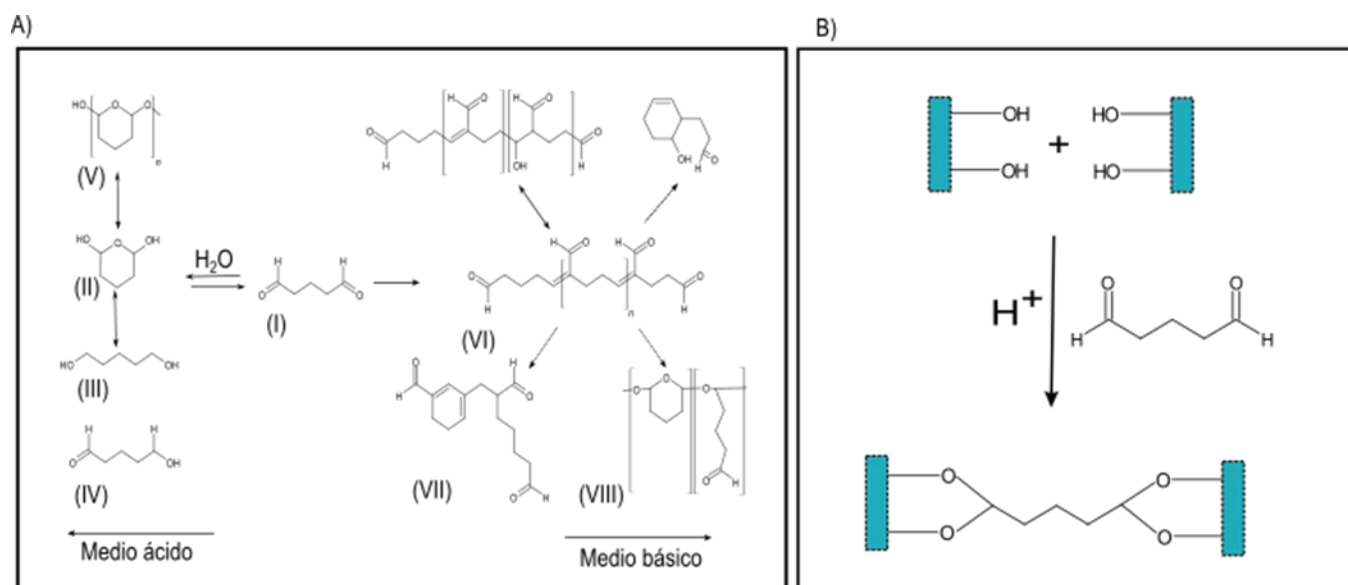
ENTRECruzamiento DE NANOFIBRAS DE CELULOSA CON GLUTARALDEHÍDO

EL GLUTARALDEHÍDO (GA) ES UN AGENTE RETICULANTE CAPAZ DE UNIR PRINCIPALMENTE CADENAS POLIMÉRICAS Y PROTEÍNAS MEDIANTE ENLACES QUÍMICOS PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE LOS MATERIALES (ALAVARSE ET AL., 2022). EL GA ES AMPLIAMENTE UTILIZADO DEBIDO A SU DISPONIBILIDAD COMERCIAL, BAJO COSTO, CONDICIONES DE REACCIÓN SENCILLAS, ALTA REACTIVIDAD E INOCUIDAD (ISWANTINI ET AL., 2024). EL GA ES UN COMPUESTO QUE CONTIENE DOS GRUPOS ALDEHÍDO Y UNA CADENA DE CINCO ÁTOMOS DE CARBONO EN SU ESTRUCTURA (ALAVARSE ET AL., 2022). EL GA PUEDE EXISTIR EN FORMA DE DIALDEHÍDO MONOMÉRICO, DÍMERO, TRÍMERO Y POLÍMERO SEGÚN LAS CONDICIONES DE PH COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 3A (Migneault & Waldron, 2004).

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

LA RETICULACIÓN CON GA (VER FIGURA 3B) HA DEMOSTRADO SER UN MÉTODO CONVENIENTE Y EFICAZ PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS HIDROGELES DE CELULOSA DEBIDO A QUE TIENEN UNA ALTA AFINIDAD DE UNIÓN CON LOS GRUPOS HIDROXILO EN CONDICIONES ÁCIDAS DEBIDO A QUE ESTE PUEDE CATALIZAR LA ACETILACIÓN ENTRE LOS GRUPOS HIDROXILO DE LA CELULOSA Y ALDEHÍDO DEL GA (GADHAVE ET AL., 2019; XIAO ET AL., 2010). LAS CONDICIONES ÁCIDAS DE LA REACCIÓN CATALIZAN EL PROCESO AL PROTONAR EL OXÍGENO CARBÓNICO DEL GA, AUMENTANDO LA ELECTROFILICIDAD DEL CARBONO CARBONILO Y ATRAYENDO LOS ELECTRONES DEL GRUPO HIDROXILO DEL POLISACÁRIDO (DILL ET AL., 2021). FINALMENTE, DESPROTONAN EL GRUPO HIDROXILO Y FORMAN EL ENLACE ÉTER ENTRE EL GA Y EL POLISACÁRIDO (WADE, 2012).

Figura 3 A) Glutaraldehído en medio ácido (estructura ii, iii, iv y v) y medio básico (estructura vi, vii y viii). b) esquema de reacción del glutaraldehído con un grupo hidroxilo formando un hemiacetal.



Nota: Imagen hecha por el autor.

RECUBRIMIENTOS 2D DE CELULOSA

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Desde una perspectiva dimensional, los nanomateriales se dividen en tres categorías principales: los nanomateriales bidimensionales (2D), que adoptan la forma de películas delgadas; los materiales unidimensionales (1D), como nanocables y nanotubos de carbono; y los sistemas de dimensión cero (0D), como las nanopartículas metálicas (NP) y los puntos cuánticos (QD) (Jawaria & Adnan, 2022). Cada uno de estos materiales exhibe propiedades físicas, ópticas, eléctricas y químicas fascinantes (Zahra et al., 2024). Los nanomateriales bidimensionales (2D), por ejemplo, consisten en una capa de átomos o moléculas dispuestas en un plano bidimensional, lo que les confiere un grosor delgado y ligereza (Baig, 2023). Esto los hace ideales para aplicaciones en catálisis y sensores, además de su flexibilidad debido a su estructura delgada (Hu & Dong, 2024).

Los nanomateriales 2D, caracterizados por su gran tamaño lateral y espesor nanométrico, poseen una amplia área superficial específica (Jawaria & Adnan, 2022). Esto los convierte en opciones deseables para diversas aplicaciones de remediación ambiental, como adsorción y detección de contaminantes y tratamientos catalíticos de contaminantes (Liao et al., 2024; Rasool et al., 2019). Los nanomateriales 2D presentan ventajas significativas, como una mayor relación superficie-volumen, lo que implica una mayor cantidad de átomos ordenados en sus superficies (Jawaria & Adnan, 2022). Además, pueden albergar sitios activos en su superficie, exhiben excelente movilidad electrónica y proporcionan un área de contacto amplia para acoplarlos con otros recubrimientos 2D, 1D o 0D (Rahmatika et al., 2019).

ÓXIDOS DE HIERRO

La producción de nanopartículas de óxido de hierro ha captado cada vez más atención debido a sus diversas aplicaciones potenciales en dispositivos de memoria magnética, fluidos magnéticos, sensores, catálisis, producción de pigmentos, administración dirigida de fármacos y

SINERGIJA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

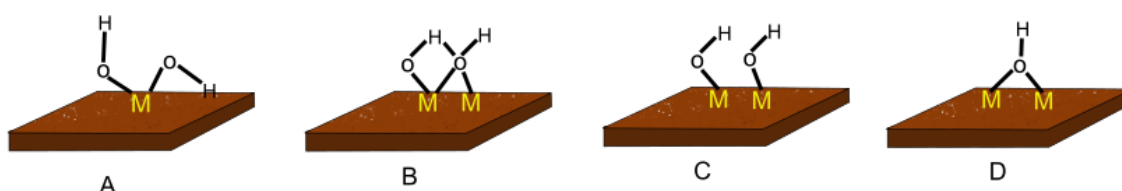
eliminación de iones de metales pesados en grandes volúmenes de agua (Amiralian et al., 2020; Ganapathe et al., 2020; Kharisov et al., 2014; Meng et al., 2024). Para la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro, se han desarrollado diversas técnicas físicas y químicas como la reacción química en estado sólido, la coprecipitación, la sol-gel, la microemulsión, la descomposición térmica, el método hidrotermal y la litografía por haz de electrones (Meng et al., 2024). Entre estos métodos, la precipitación es uno de los más comunes y sencillos para obtener óxidos de hierro como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Amiralian et al., 2020; Paola Ortiz, 2014). En este proceso, se mezclan sales que contienen iones de hierro (Fe^{3+} y Fe^{2+}) en un medio con un pH específico, dependiendo del tipo de óxido de hierro que se desee sintetizar (Bhavani et al., 2016). La elección de la sal metálica (como sulfuros, cloruros o nitratos), el precipitante, la fuerza iónica del medio y otras condiciones de la reacción (como la temperatura y el pH de la solución) influyen en la forma, el tamaño y la composición de los catalizadores resultantes (Nisticò, 2021).

La goetita es un mineral antiferromagnético que pertenece al grupo de los oxihidróxidos de hierro (Lai et al., 2021). Su estructura es ortorrómbica, con cada ion Fe^{3+} coordinado con tres iones O^{2-} y tres iones OH^- , formando octaedros (Echigo et al., 2012). Además, la goetita es un material anfotérico, capaz de reaccionar tanto como ácido como base (Meng et al., 2024). Esto se debe a que en su estructura se encuentran cuatro tipos de grupos hidroxilo (Lai et al., 2021). El tipo A puede funcionar tanto como aceptor como donador de electrones (ver **Figura 4A**). Por otro lado, los tipos B y C generalmente son inactivos en la aceptación y donación de electrones (ver **Figura 4B y 4C**). Finalmente, el tipo D actúa como un electrófilo (ver **Figura 4D**), atrayendo moléculas de peróxido de hidrógeno hacia la superficie cargada positivamente de la goetita, lo que

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

favorece la degradación de contaminantes (Oliveira et al., 2013; Lai et al., 2021). En conclusión, debido a su estructura menos compacta, la presencia de iones férricos (Fe^{3+}) en su estructura y los grupos hidroxilo en su superficie, la goetita puede funcionar como un catalizador Fenton más eficiente (Mesquita, 2016; Tiya et al., 2015).

Figura 4 A) Grupo hidroxilo tipo A. B) Grupo hidroxilo tipo B. C) Grupo hidroxilo tipo C. D) Grupo hidroxilo tipo D.



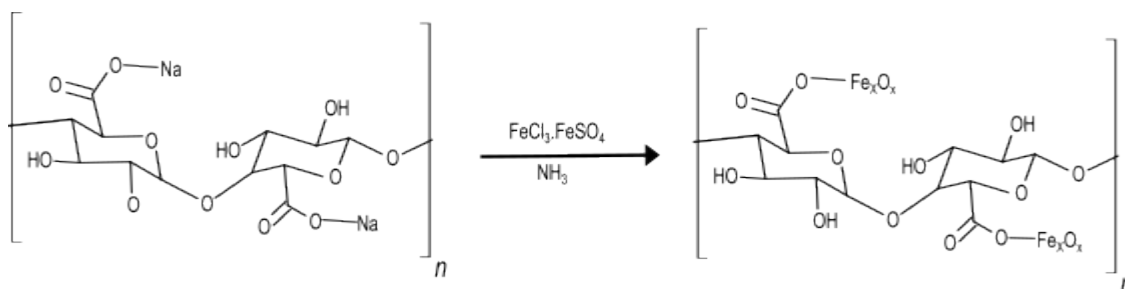
Nota: Imagen hecha por el autor.

FUNCIONALIZACIÓN DE TOCN CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO.

La superficie del TOCN contiene grupos carboxilo e hidroxilo que pueden coordinar y capturar eficazmente moléculas catiónicas. Además, la carga superficial neta negativa del TOCN beneficia la absorción de iones de metales pesados cargados positivamente (Saipul et al., 2024). La presencia de carga negativa en el TOCN siempre está presente, aunque su magnitud varía según el pH (Abbasi & Abbasi, 2023; Anikushin et al., 2022). Esta interacción electrostática entre las TOCN y los cationes de hierro es fundamental para la inmovilización de catalizadores de hierro en este soporte (Amiralian et al., 2020; Wulandari et al., 2017). La unión de los iones de hierro a las nanofibras de celulosa ofrece ventajas como alta eficiencia catalítica, estabilidad y reutilización del catalizador (Bouzayani & Sanromán, 2024). El mecanismo de unión se basa en que los ácidos carboxílicos del TOCN soportan las nanopartículas de óxido de hierro (Ortiz, 2014) como se observa en la **Figura 5**.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Figura 5 Mecanismo de unión propuesto entre la celulosa oxidada con TEMPO (TOCN) y óxidos de hierro.



Nota: Imagen hecha por el autor.

REACCIÓN DE FENTON PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES

La Reacción de Fenton, como parte de los procedimientos de oxidación avanzada (AOP) consideradas tecnologías emergentes, se destaca por su eficacia en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales (Bouzayani & Sanromán, 2024). Esta reacción produce radicales hidroxilos altamente oxidantes a temperaturas y presiones cercanas a las ambientales, sin liberar productos tóxicos al entorno (Zhu et al., 2020). Para la degradación de colorantes textiles (B. Jain et al., 2018). La capacidad de degradación de estos radicales en los colorantes textiles se debe a su naturaleza electrófila y su fuerte afinidad por sitios en moléculas ricas en electrones (Dihingia & Tiwari, 2022). Esto les permite romper enlaces y disipar el color (Castillo et al., 2023).

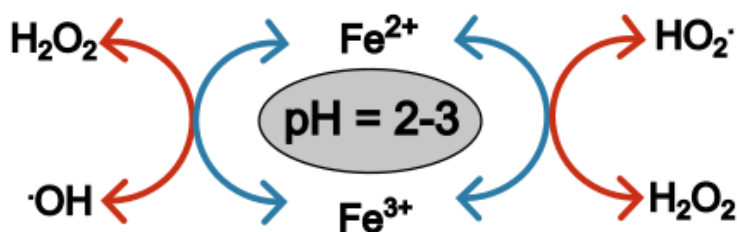
La reacción de Fenton se basa en la aplicación de iones ferrosos (Fe^{2+}), donde el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se descompone en radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) a través de una secuencia de reacciones complejas (ver **Figura 6**) (Bokare & Choi, 2014). Existen dos tipos de reacciones de Fenton: homogéneas y heterogéneas (Wang et al., 2016). La principal diferencia entre ellas está relacionada con las posiciones en las que se producen las reacciones catalíticas (Wang et al., 2016). En la reacción homogénea, las reacciones catalíticas ocurren en toda la fase líquida, mientras que,

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

en la reacción heterogénea, las reacciones catalíticas siempre se producen en la superficie del catalizador (Shokri & Fard, 2022).

En una reacción heterogénea tipo Fenton, el ion férrico se utiliza principalmente en estado insoluble (Wang et al., 2016). Esto se logra impregnándolo en soportes adecuados para proporcionar una superficie significativa o utilizando minerales naturales como la pirita (FeS_2), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y magnetita (Fe_3O_4) (Amiralian et al., 2020; Feng et al., 2012; Mesquita, 2016). Los catalizadores heterogéneos a base de hierro son los más populares debido a su buena biocompatibilidad, toxicidad comparativamente baja, fácil disponibilidad y naturaleza ambiental benigna, así como alta abundancia natural del elemento hierro en la corteza terrestre (Shokri & Fard, 2022).

Figura 6 Mecanismo de reacción del proceso clásico homogéneo de Fenton.



Nota: Imagen hecha por el autor.

2.1.1 Metodo

MATERIALES

Las fibras de Fique (*Furcraea macrophylla*) provienen de hojas de Fique recolectadas en el área rural de San Joaquín, Santander, Colombia. El 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO)

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

y glutaraldehído (GA) se adquirieron de Sigma Aldrich (Saint Louis, MO, EE. UU.). El hipoclorito de sodio (NaClO , 15 %) se adquirió de Suquin S.A.S. (Bucaramanga, Colombia) y el índigo carmín es de Panreac AppliChem (Barcelona, España). El bromuro de sodio (NaBr), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el hidróxido de sodio (NaOH), el clorito de sodio (NaClO_2 , 25 %), el etanol (EtOH) y el ácido clorhídrico (HCl , 37 %) se adquirieron de Merck (Darmstadt, Alemania). Todos los reactivos químicos se utilizaron sin purificación adicional.

PRETRATAMIENTO DEL FIQUE

Para retirar los materiales no celulósicos y demás minerales como carbonatos y oxalatos presentes en la fibra de fique, estas se someterán a un tratamiento AHP (Peróxido de Hidrógeno Alcalino) con hidróxido de sodio y peróxido de hidrogeno como lo ha reportado anteriormente nuestro grupo de investigación (Chacón et al., 2013; Ovalle et al., 2020; Ovalle et al., 2018; Ortiz et al., 2014). En resumen, la fibra se sumergirá en 100 ml de una solución de H_2O_2 al 10 % v/v con un pH de aproximadamente 11. Luego la mezcla se mantendrá en un baño de ultrasonido durante 2 horas a 70 °C. Finalmente, las fibras se lavarán con agua destilada y se secarán a 60 °C durante 12 horas.

OBTENCIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA MEDIANTE OXIDACIÓN

MEDIADA POR TEMPO Y DESINTEGRACIÓN MECÁNICA (TOCN)

La oxidación con TEMPO se llevará a cabo siguiendo el procedimiento reportado anteriormente por nuestro grupo de investigación (Calderón et al., 2019; Ovalle et al., 2018; Ravelo et al., 2023). Se iniciará sumergiendo 4 gramos de fibras de fique deslignificadas en 400 ml de agua dentro de un Erlenmeyer de 500 mL. Luego se añadirá TEMPO (0,064 g) y bromuro de sodio (0,4 g) en el Erlenmeyer con las fibras de fique. Durante esta etapa, se añadirá gota a gota

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

94,27 mL-NaClO al 15% v/v, manteniendo una relación molar de 1:10 (celulosa: hipoclorito de sodio). Después de añadir todos los reactivos, la solución se colocará en un baño de ultrasonido, manteniendo un pH estable de 10,5 mediante la adición de una solución de NaOH 0,5 N. Cuando el pH se mantenga estable y las fibras de fique adquieran una apariencia nubosa, se agregarán 47,13 mL de etanol para finalizar la reacción. Este procedimiento se hará con 20 gramos de fibras de fique deslignificadas divididas en 5 Erlenmeyer.

COPRECIPITACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE GOETITA

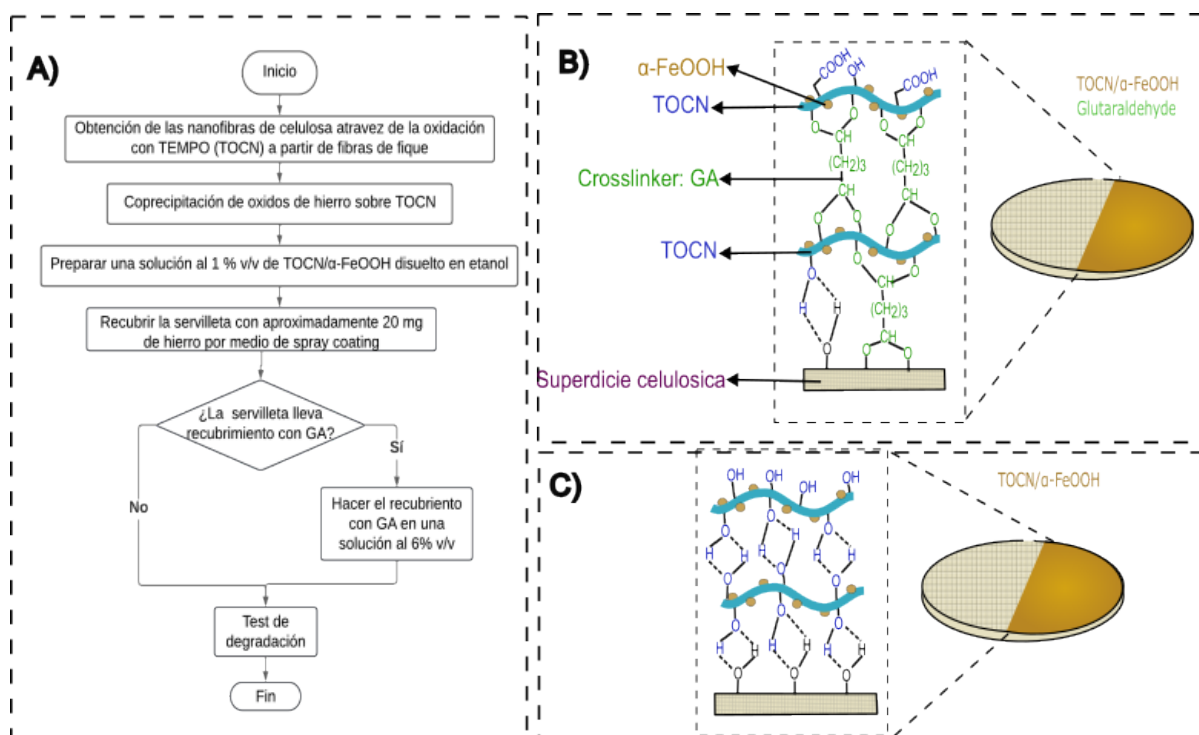
Para la preparación del TOCN/ α -FeOOH se seguirá el siguiente procedimiento reportado por nuestro grupo de investigación con algunas modificaciones (Ravelo et al., 2023). Se disolverán 0,311 g de cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 0,264 g de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en un vaso de precipitado de 50 mL con 11 mL de agua tipo I, bajo agitación constante y temperatura ambiente. En otro vaso de precipitado de 100 mL se disolverán 48,54 ml de TOCN (2,06% w/v) en 60 ml de agua tipo I. Se agregará gradualmente la solución de óxidos de hierro al TOCN a un flujo de 5 mL/min. El proceso se finalizará añadiendo amoníaco al 25 % v/v hasta que la solución alcance un pH de 6 y se obtenga una solución de un color marrón oscuro. Luego, se dejará la mezcla en agitación por 30 minutos. Posteriormente, el nanocompuesto TOCN/ α -FeOOH se lavará con agua tipo I mediante centrifugación para eliminar el exceso de sales de la fase acuosa. Finalmente, se seguirá el mismo procedimiento anterior para la preparación de las nanopartículas α -FeOOH eliminando el paso de la adición de la suspensión de TOCN.

PROTOCOLOS DE FUNCIONALIZACIÓN DE SUPERFICIES MEDIANTE SPRAY COATING

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

En la **Figura 7** se muestra un esquema del paso a paso que se seguirá para realizar los recubrimientos 2D de TOCN/ α -FeOOH y TOCN/ α -FeOOH/GA mediante el método de spray coating sobre 4 tipos de servilletas compuestas principalmente por celulosa. La servilleta se recortará en forma circular con un diámetro aproximado de 3 cm para facilitar su inmersión durante los test de degradación explicados anteriormente.

Figura 7 A) Protocolo de funcionalización paso a paso para recubrimiento 2D con TOCN/ α -FeOOH y TOCN/ α -FeOOH/GA. B) Esquema del nanocomposito con TOCN/ α -FeOOH/GA. C) Esquema del nanocomposito con TOCN/ α -FeOOH.



Nota: Imagen hecha por el autor.

ENTRECruzAMIENTO DEL BIONANOCOMPOSITO Servilleta- α -FeOOH Y Servilleta-TOCN/ α -FeOOH CON GLUTARALDEHÍDO (GA)

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

LAS SUPERFICIES PREVIAMENTE MODIFICADAS SE SUMERGIRÁN EN 20 mL DE UNA SOLUCIÓN DE GLUTARALDEHÍDO AL 6% V/V. LA RETICULACIÓN SE REALIZARÁ A TEMPERATURA AMBIENTE DURANTE 3 HORAS. POSTERIORMENTE, SE RETIRARÁ LA SUPERFICIE DE LA SOLUCIÓN Y SE TRANSFERIRÁ A UNA PLACA DE PETRI PARA SU SECADO EN ESTUFA A 60°C DURANTE 12 HORAS. EL BIONANOCOMPOSITO OBTENIDO SE ETIQUETARÁ COMO SERVILLETA- α -FeOOH/GA Y SERVILLETA-TOCN/ α -FeOOH/GA.

TESTS DE DEGRADACIÓN

Se tomará 20 mL de una solución de índigo carmín (100 ppm, pH 3) y se calentará a 60 °C. Luego, se agregarán 40 μ L de peróxido de hidrógeno al 35 % v/v e inmediatamente se añadirá el bionanocomposito a la solución. Finalmente, se registrará el tiempo de decoloración que dura cada ciclo.

CARACTERIZACIÓN

Las mediciones de conductimetría para calcular el contenido de carboxilato del TOCN antes y después de su funcionalización se realizarán con un conductímetro portátil HI99300 de la marca HANNA, adecuado para medir CE/TDS en rangos bajos, con un intervalo de 0 a 3999 μ S y TDS (0 a 2000 ppm). Las mediciones de conductividad en muestras de 50 mg de TOCN se efectuarán por triplicado, con una precisión de $\pm 2\%$ (Calderón-Vergara et al., 2020). Los espectros IR-ATR se obtendrán utilizando un espectrómetro infrarrojo modelo FT/IR-4X de JASCO, Japón. Se adquirirán un total de 10 escaneos correspondientes a las servilletas en tres etapas: antes del recubrimiento, después del recubrimiento y tras completar las pruebas de degradación. Las propiedades cristalinas se analizarán mediante espectroscopia de difracción de rayos X (DRX) en

SINERGIAS ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATALISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

un difractor de rayos X Bruker D8DISCOVER (Billerica, MA) con geometría DaVinci (radiación $\text{CuK}\alpha 1$ ($k= 1,54 \text{ \AA}$), 40 kv/40 mA) utilizando un detector de área VANTEC-500 y un portamuestras de poli(metacrilato de metilo). La morfología de la superficie se estudiará mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) y microscopía de luz (LM). Se analizará el recubrimiento seco de Servilleta-TOCN/ α -FeOOH/GA en 1cmx1cm de superficie. Para esto, se utilizará un microscopio vertical modelo BX43 de la marca OLYMPUS, equipado con una fuente de iluminación halógena de 12 V/100 W. Por otro lado, para el análisis de área superficial (SA), tamaño y volumen de poro, se realizará la captura de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo 3FLEXTM de Micromeritics, en un intervalo de presión relativa (P/P01) entre 0.0025 y 0.9999. El análisis de los datos será realizado con el programa 3FLEX V.4.03, provisto por el equipo. Las muestras se pesarán en celdas de 12 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato, Micromeritics y se desgasificarán a 115°C y 6 Pa por 24 h en un equipo Vac Prep 061, Micromeritics. Finalmente, la espectroscopía de absorción UV-Vis se llevará a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Thermo Scientific™ Orion™ AquaMate, equipado con una lámpara de xenón Flash y un detector de fotodiodos duales de silicio. Las soluciones de índigo carmín se analizarán después de cada prueba de degradación, disolviendo 100 μL de muestra en 900 μL de agua tipo 1 para calcular el porcentaje de remoción de color como lo muestra la **Ecuación 1**, donde C_i es la concentración inicial (ppm) de la solución de índigo carmín y C_f es la concentración final (ppm) de la solución de índigo carmín después del test de degradación (Ravelo-Nieto et al., 2023).

$$\% \text{ Remoción de índigo carmín} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \text{ (Ecuación 1)}$$

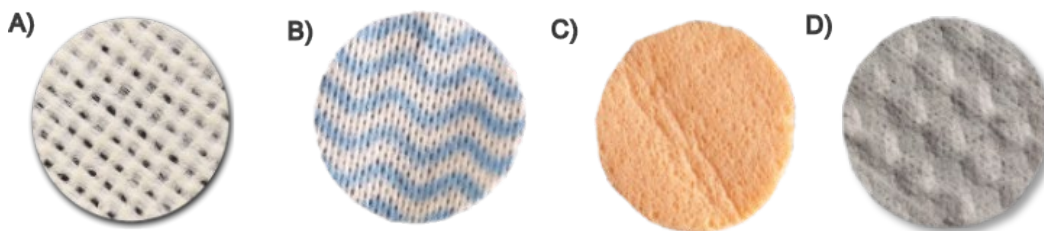
2.1.2 Resultados

CARACTERIZACIÓN PREVIA A LA FUNCIONALIZACIÓN

SUPERFICIES

Antes de iniciar el recubrimiento con nanocomposito de TOCN/ α -FeOOH y TOCN/ α -FeOOH/GA, se seleccionaron cuatro superficies diferentes. La servilleta A es de malla de la marca Eterna®. La servilleta B es un paño hogareño de la misma marca. La superficie C, también de Eterna®, consiste en servilletas absorbentes, mientras que la superficie D son servilletas reutilizables de la marca Scott®. Además, se identificó la composición de cada una de las cuatro superficies (servilletas de cocina) mostradas en la **Figura 8**. Para ello, se registró la composición indicada en el empaque de las servilletas. La composición de la superficie A es de rayón y poliéster; la superficie B, de viscosa y poliéster; la superficie C, de celulosa y fibras de algodón; y la superficie D, de celulosa y polipropileno. Se seleccionaron estas cuatro superficies debido a que se buscaban superficies reutilizables, absorbentes y con cierta composición estructural que pueda promover la adhesión entre el nanocomposito de TOCN/ α -FeOOH y la superficie.

Figura 8 Superficie: A) Rayón y poliéster; B) Viscosa y poliéster; C) Celulosa y fibras de algodón; D) Celulosa y polipropileno.



Para verificar la composición de cada superficie, se utilizó la espectroscopia de absorción infrarroja (IR). En los espectros IR de las distintas superficies, se identificaron grupos funcionales

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

característicos de la celulosa, ya que cada una de las cuatro superficies registra una composición de celulosa en su empaque. Además, se tomó el espectro IR de la α -celulosa para identificar mejor estas señales características. En las cuatro servilletas se identificaron señales correspondientes a los grupos (O-H) a 3330 cm^{-1} ; señales alrededor de (C-H) a 2917 cm^{-1} ; señales alrededor de (C-O) a 1055 cm^{-1} y señales alrededor de (C-O-C) a 1153 cm^{-1} (Ovalle-Serrano et al., 2020). Esto demuestra la presencia de celulosa en cada una de las cuatro servilletas, comparándolas con la literatura y la α -celulosa, como se puede observar en la **Figura 9**. Además, también se reconocieron señales en la superficie A y B alrededor de los 1719 cm^{-1} (C=O); señales alrededor de los 1250 cm^{-1} (C-C) y señales alrededor de 715 cm^{-1} (H-C-H) (Bhattacharya et al., 2014). Estas señales se pueden contribuir al poliéster. tal como indica el empaque de las servilletas. Sin embargo, solo se pudo apreciar un cambio en las señales de los 2917 cm^{-1} en el espectro de la superficie D, esta variación en las señales correspondientes a los grupos metilo del polipropileno (Gonzalez-Canche et al., 2018). Se puede observar la estructura de la celulosa, poliéster y polipropileno en la **Figura 10**.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Figura 9 Espectro FTIR de la α -celulosa y las superficies A, B, C y D, con señales de polipropileno y poliestireno.

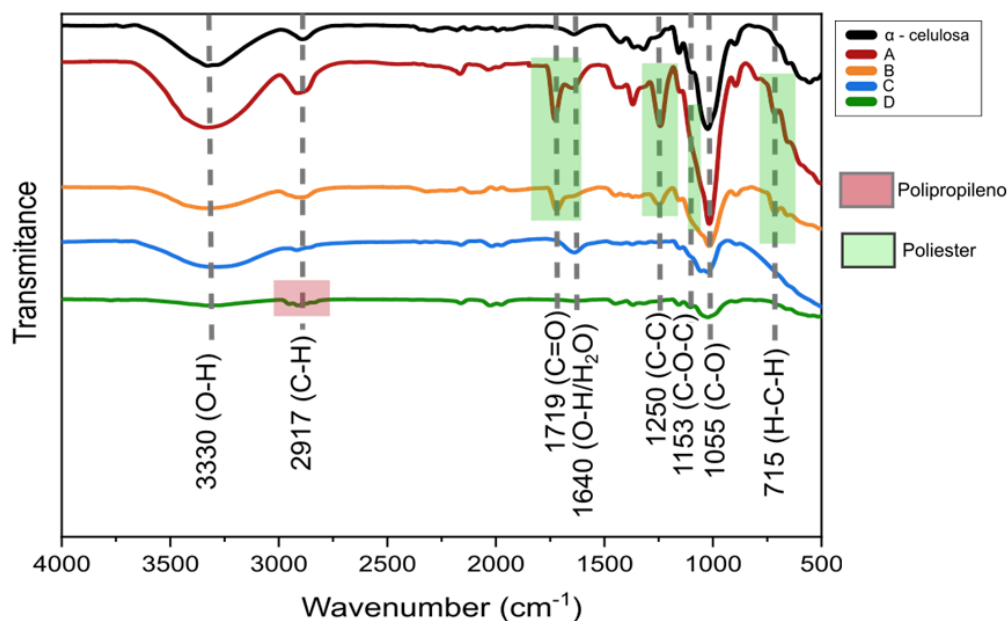
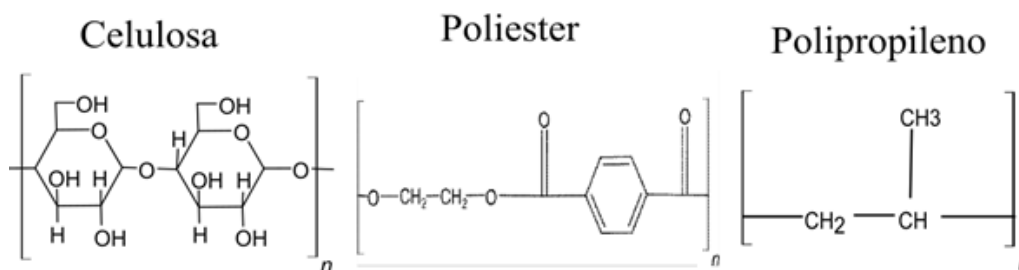


Figura 10 Estructura de la celulosa, poliester y polipropileno.



Nota: Imagen hecha por el autor.

TOCN y TOCN/-FeOOH

Los nanocompuestos de TOCN y TOCN/ α -FeOOH fueron sintetizados y caracterizados mediante espectroscopia de absorción infrarroja (IR) (**Figura 11**). La muestra de TOCN mostró señales características de la celulosa oxidada, identificándose bandas a 3261 cm^{-1} (O-H), 2847 cm^{-1} (C-H) y 1754 cm^{-1} (C=O). Esta última señal es particularmente relevante, ya que confirma la oxidación del carbono C6 de la celulosa y su conversión en un grupo carboxilo. Además, se

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

observaron señales a 1150 cm^{-1} (C-C), 1103 cm^{-1} (C-O-C) y 1007 cm^{-1} (C-O), correspondientes a la estructura de las nanofibras de celulosa oxidada con TEMPO (Ovalle-Serrano et al., 2020).

En la **Figura 11** se muestra el espectro FTIR de la muestra de óxido de hierro. En este espectro, se observa una banda característica correspondiente al grupo O-H en las regiones de 3145 cm^{-1} y 1627 cm^{-1} , junto con señales típicas de los óxidos de hierro en 874 cm^{-1} y 783 cm^{-1} , lo que permite caracterizar la muestra. Este análisis sirvió como referencia para identificar la presencia de óxidos de hierro en la muestra de TOCN/ α -FeOOH, donde se detectaron nuevas bandas en 675 cm^{-1} y 546 cm^{-1} , atribuidas a estos óxidos (ver **Figura 11** y **12**). La comparación entre ambos espectros confirma la incorporación exitosa de los óxidos de hierro en el nanocompuesto TOCN/ α -FeOOH.

Figura 11 Espectro FTIR de la muestra de TOCN y TOCN/ α -FeOOH.

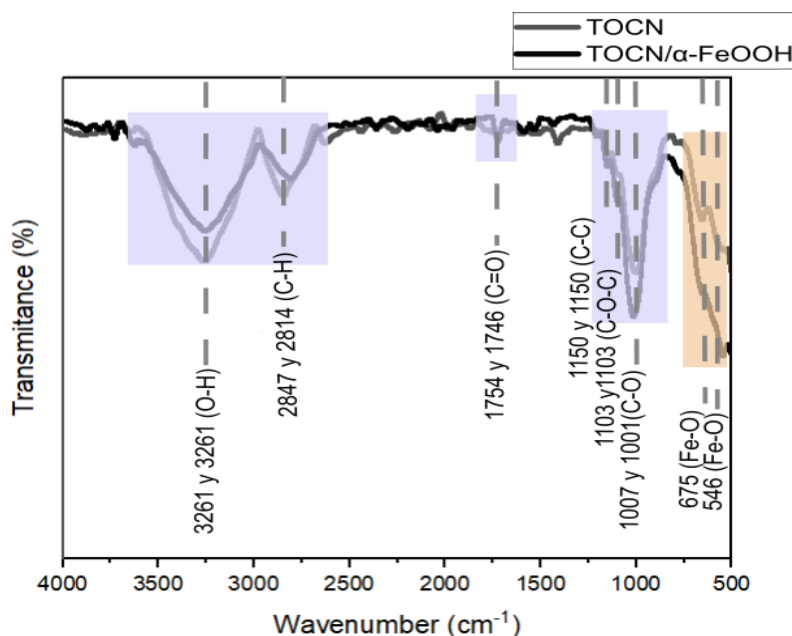
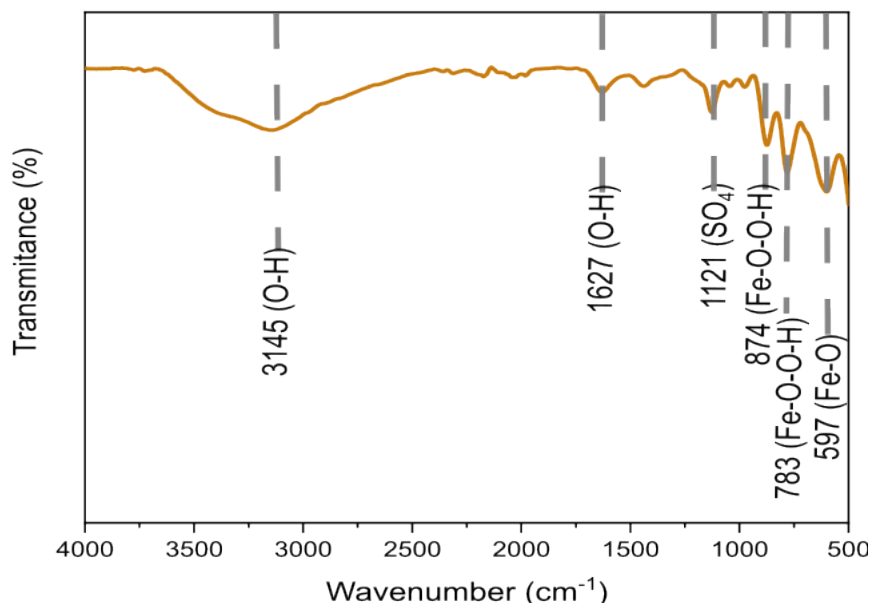


Figura 12 Espectro FTIR de la muestra seca de goetita (α -FeOOH)

CONDUCTIVIDAD

El grado de oxidación de la celulosa es la cantidad de grupos funcionales oxidados (como grupos carboxilo o aldehído) que son introducidos en la estructura de la celulosa durante un proceso de oxidación además la densidad de carboxilato (σ , en mmol COOH/g de celulosa) indica la cantidad de grupos carboxilo (-COOH) presentes en la celulosa oxidada, expresada en milimoles por gramo de celulosa. El grado de oxidación (DO) y la densidad de carboxilato se determinaron mediante titulación conductimétrica, siguiendo el método reportado por (Habibi et al., 2006). Para ello, se suspendieron 50 mg de TOCN en una solución de HCl 0.01 M (pH 2) y se agitó durante 15 minutos. Luego, se tituló con NaOH 0.01 M, observándose dos puntos de inflexión en las curvas de titulación: el primero corresponde a la neutralización del HCl, donde la conductancia disminuye rápidamente al reemplazarse los iones H^+ por Na^+ , y el segundo refleja la neutralización de los grupos carboxilo (-COOH), donde la conductancia se mantiene constante (ver **Figura 13**). Tras la neutralización completa, la conductividad aumenta por el exceso de iones OH^- . El volumen de NaOH utilizado para neutralizar los grupos carboxílicos permitió calcular el DO y σ mediante las

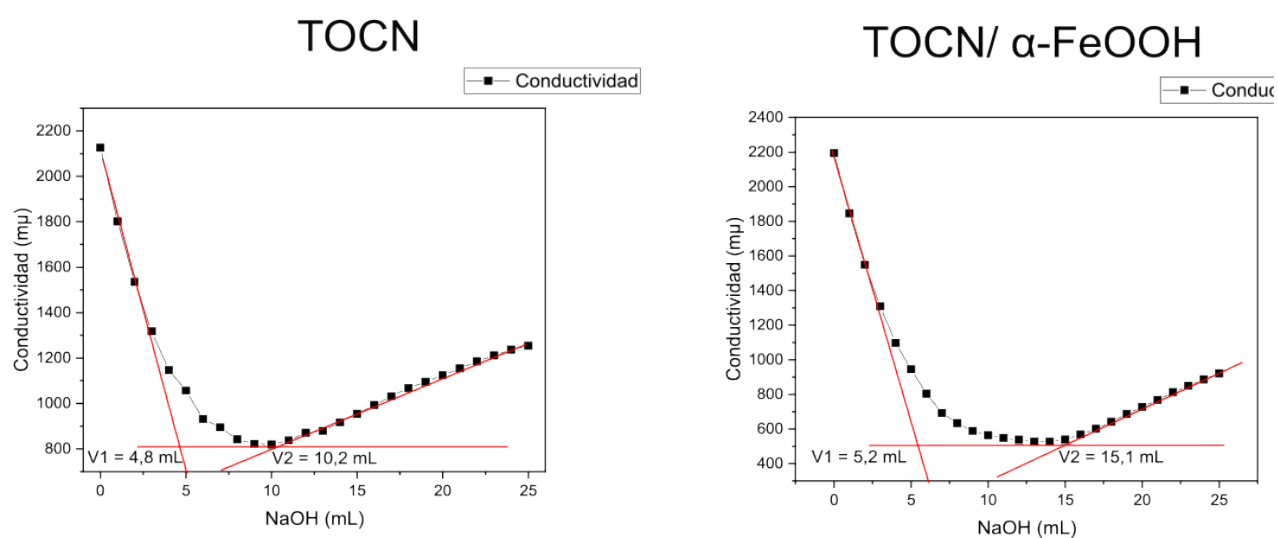
SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

ecuaciones 2 y 3 (Calderón-Vergara et al., 2020). Todos los experimentos se realizaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad.

$$DO = 162(V_2 - V_1)c[m - 36(V_2 - V_1)c]^{-1} \text{ (Ecuación 2)}$$

$$\sigma = [c(V_2 - V_1)]m^{-1} \text{ (Ecuación 3)}$$

Figura 13 Grafica de conductividad vs volumen de NaOH en la muestra de TOCN y TOCN/ α -FeOOH.



Un grado de oxidación de 0,18 en el TOCN (celulosa oxidada con TEMPO) se refiere a la proporción de unidades de glucosa en la cadena de celulosa que han sido oxidadas, específicamente en el carbono C6, convirtiéndolo en un grupo carboxilo (-COOH). Este valor indica que, en promedio, el 18% de las unidades de glucosa en la estructura de la celulosa han sido modificadas de esta manera.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Tabla 1 Datos de grado de oxidación y densidad de carboxilato

TOCN		TOCN/ α -FeOOH	
Grado de oxidación	σ (mmol COOH/g de celulosa)	Grado de oxidación	σ (mmol COOH/g de celulosa)
0,18	1,08	0,34	1,98

El aumento en el grado de oxidación (de 0,18 en el TOCN a 0,34 en el TOCN/ α -FeOOH) y en la densidad de grupos carboxilo (de 1,08 mmol/g en el TOCN a 1,98 mmol/g en el TOCN/ α -FeOOH) puede explicarse por la influencia de los óxidos de hierro en la estructura del material (Hubbe et al., 2017). La incorporación de los óxidos de hierro podría modificar la disposición de las fibras de celulosa, redistribuyéndolas y exponiendo grupos carboxilos que antes estaban "ocultos" o menos accesibles, lo que daría la impresión de un aumento en el grado de oxidación al detectarse más grupos carboxilos (Klemm et al., 2011). Además, los óxidos de hierro podrían actuar como agentes dispersantes, separando las fibras de celulosa y facilitando una mayor accesibilidad a los grupos funcionales durante las mediciones (Thomas et al., 2018). Esto haría que los grupos carboxilos fueran más fáciles de detectar, lo que se traduciría en un aumento aparente tanto del grado de oxidación como de la densidad de grupos carboxilo.

ICP

Los análisis de ICP (Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente) permiten la determinación cuantitativa de elementos químicos en una muestra mediante la ionización de esta en un plasma de argón a altas temperaturas (6000-10,000 K), lo que

SINERGIJA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

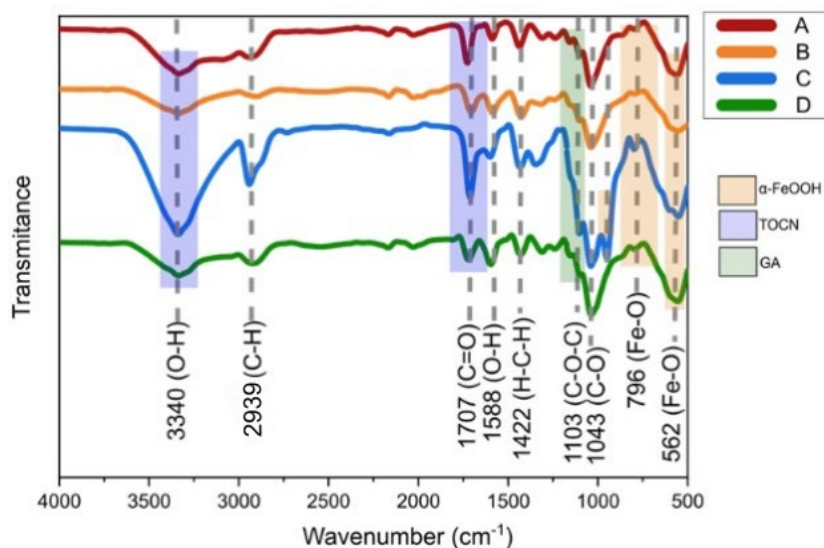
genera emisiones de luz características para cada elemento (Wilschefski & Baxter, 2019). En este estudio, se analizó una muestra de 2 g de TOCN/ α -FeOOH dispersos en 100 mL de agua, midiéndose específicamente la concentración de hierro (Fe), la cual arrojó un valor de 298,59 g/mL. Este resultado confirma una alta concentración de hierro en la muestra, consistente con la presencia de α -FeOOH (óxido de hierro) en su composición (G. Zhang et al., 2010). Estos resultados validan la incorporación exitosa del hierro en la estructura del TOCN/ α -FeOOH y destacan su potencial aplicación como catalizador.

FUNCIONALIZACIÓN

Para los recubrimientos de TOCN/ α -FeOOH/GA, llevados a cabo sobre las cuatro superficies caracterizadas anteriormente, se registraron las señales correspondientes a la celulosa, poliéster y polipropileno, además de la aparición de nuevas señales como se observa en la **Figura 14**. Se detectó un aumento en las señales correspondientes al grupo hidroxilo, alrededor de 3340 cm^{-1} en cada superficie, y una aparición alrededor de 1707 cm^{-1} en cada una de las servilletas, estimándose que estas señales corresponden al TOCN en el recubrimiento (Ovalle-Serrano et al., 2020). También se observó un cambio en la señal de la superficie D, alrededor de 2939 cm^{-1} . Por otro lado, se identificaron señales en los 796 y 562 cm^{-1} en cada superficie, estimándose que son debidas a la presencia de óxidos de hierro en el recubrimiento (Cui et al., 2013). Finalmente, se observó un aumento en las señales de cada superficie alrededor de 1103 cm^{-1} , lo que se atribuye a la presencia de glutaraldehído en el recubrimiento (Zhu et al., 2014).

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATALISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Figura 14 Espectro FTIR de los recubrimientos con TOCN/ α -FeOOH/GA en las de las superficies A, B, C y D.



En la **Figura 15** se observan las superficies después de aplicar el recubrimiento de TOCN/ α -FeOOH/GA. Por su parte, en la **Figura 16** se aprecia que las superficies A y B presentan una estructura general en forma de red fibrosa y porosa, compuesta por fibras de celulosa y poliéster entrelazadas. Estas fibras, de diámetro variable y superficies rugosas o estriadas, se disponen en distintas orientaciones, formando una matriz irregular con espacios vacíos distribuidos de manera heterogénea. En contraste, las superficies C y D presentan una estructura más compacta y uniforme. En el caso de la superficie C, las fibras de celulosa están entrelazadas de manera más densa, mientras que la superficie D muestra una combinación de fibras de celulosa y polipropileno, también dispuestas en una red más densa. Ambas superficies exhiben una matriz más continua y menos porosa en comparación con las superficies A y B. Estas fibras, también de diámetro variable y superficies rugosas o estriadas, forman una matriz más continua, con menos espacios vacíos en comparación con las superficies A y B. Finalmente, en la **Figura 16** también se distingue el recubrimiento de TOCN/ α -FeOOH/GA, el cual cubre las superficies de manera uniforme y homogénea.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Figura 15 Superficie A, B, C y D después de los recubrimientos con TOCN/ α -FeOOH/GA.

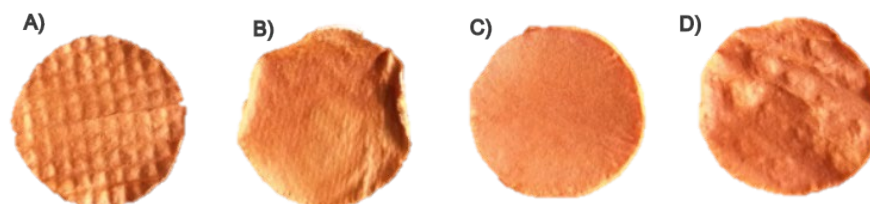
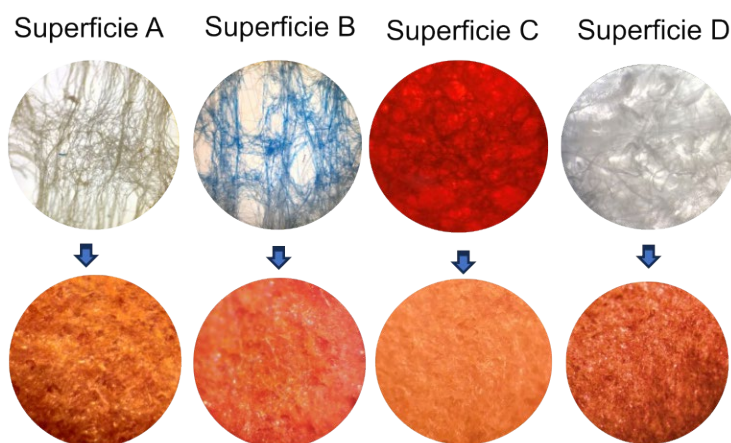


Figura 16 Imágenes tomadas con un aumento de lente objetivo de 4x antes del recubrimiento y con un aumento de lente objetivo de 2x después del recubrimiento con TOCN/ α -FeOOH/GA.



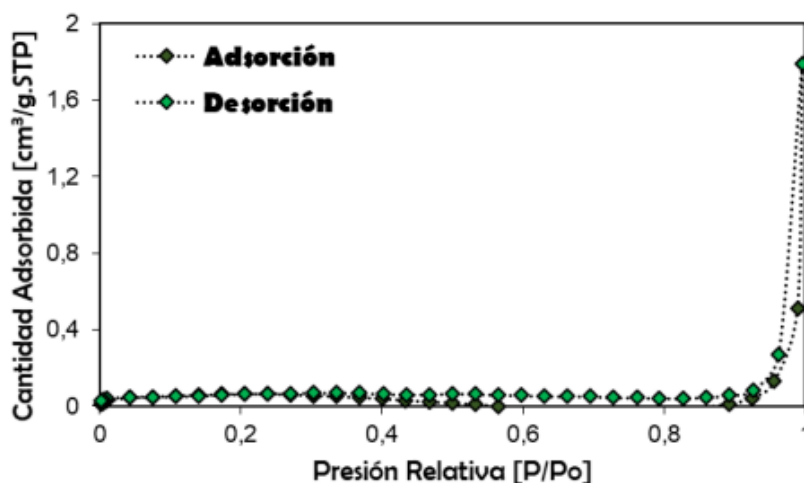
CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Para determinar el área superficial específica de la superficie D (compuesta por celulosa y polipropileno) recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA, se utilizó la técnica BET (Brunauer-Emmett-Teller), basada en la adsorción física de nitrógeno (N_2) sobre la superficie del material, donde la cantidad de gas adsorbido es proporcional al área superficial disponible (Brunauer et al., 1938). Las muestras se prepararon en celdas de vidrio borosilicato de 12 mm de diámetro, se desgasificaron a 115 °C y 6 Pa durante 24 horas en un equipo Vac Prep 061 de Micromeritics, y luego se capturaron las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un rango de presión relativa (P/P_0) de 0.0025 a 0.9999 utilizando un equipo 3FLEXTM (ver **Figura 17**). Los datos se analizaron con el software 3FLEX V.4.03, aplicando el método BET y ajustando el intervalo según el criterio de Rouquerol (Rouquerol et al., 1994). Los resultados mostraron un área superficial específica

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

típica de materiales porosos, un volumen de poro de $0.0008 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un tamaño de poro promedio de 10.0 nm , proporcionando información clave sobre la estructura porosa y las propiedades fisicoquímicas de la muestra.

Figura 17 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 a -196°C para la la superficie D recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA.



TEST DE DEGRADACIÓN

Superficie A, B, C y D recubiertas con TOCN/ α -FeOOH

Los ciclos máximos alcanzados por la servilleta A recubierta con TOCN/ α -FeOOH registró un total de 77 ciclos con porcentajes de remoción mayores al 82% y con tiempos de degradación menores a los 30 minutos (ver **Figura 18**). Esta superficie también mostró degradación de la superficie a partir del ciclo 71, como se observa en la **Figura 19**.

Figura 18 Grafica de Ciclo VS tiempo VS %remoción de la superficie A.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

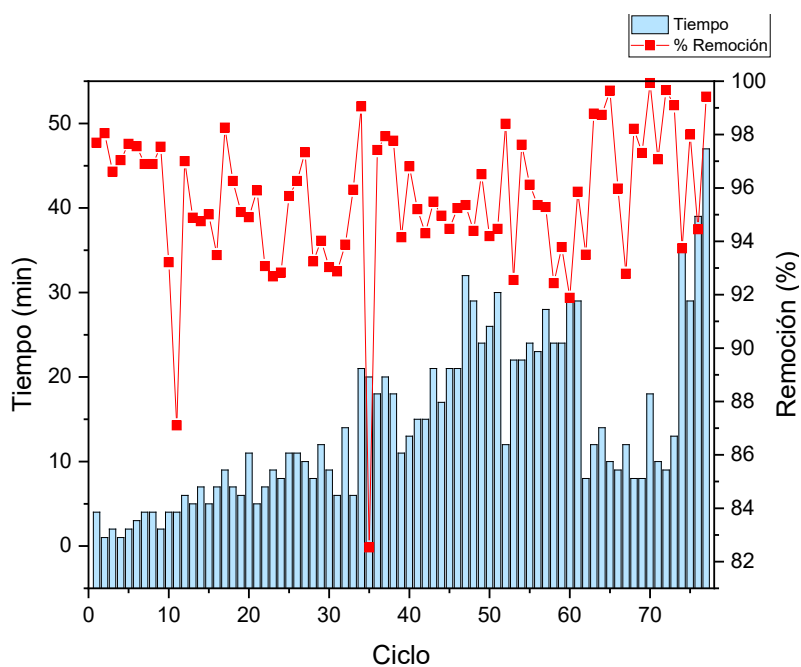


Figura 19 Superficie de celulosa y poliéster en los test de degradación de índigo carmín.



La superficie B alcanzó un total de 69 ciclos, en los cuales los tiempos de demora se mantuvieron por debajo de los 30 minutos. Además, en todos los ciclos se registraron porcentajes de remoción superiores al 88% (ver **Figura 20**). En la imagen correspondiente, se observa que a partir del ciclo 40 se produce un daño en la superficie compuesta de celulosa y poliéster,

SINERGI A ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

evidenciado por la aparición de nuevos hoyos y un adelgazamiento progresivo de las fibras (ver **Figura 21**).

Figura 20 Grafica de CicloVS tiempoVS%remoción de la superficie B.

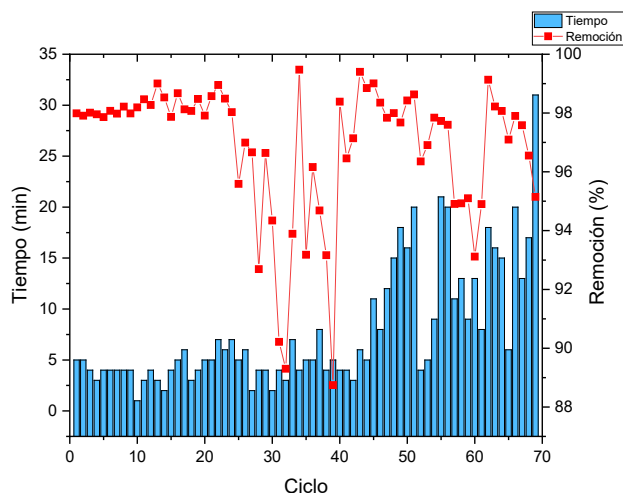
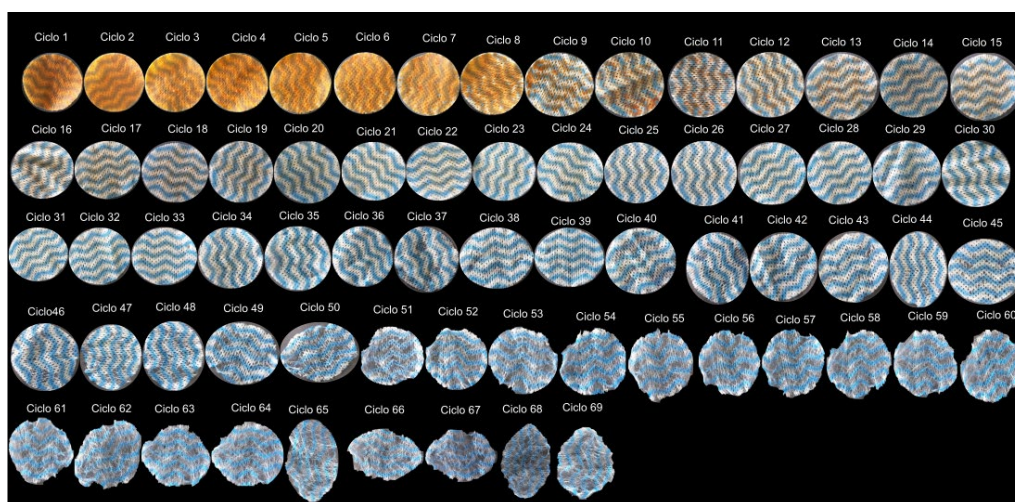


Figura 21 Superficie de celulosa y poliéster en los test de degradación de índigo carmín.



La superficie C alcanzó 87 ciclos, manteniendo tiempos de demora menores a 30 minutos y porcentajes de remoción mayores a 90% en cada uno de ellos (ver **Figura 22**). En la **Figura 23**, se observa que, a diferencia de las superficies compuestas por celulosa y poliéster, esta superficie no presentó daños significativos y conservó su forma original. Sin embargo, se apreció una pérdida

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

notable de partículas con cada repetición de los tests, lo que generó una textura más corrugada, como puede observarse claramente en el ciclo 87.

Figura 22 Grafica de CicloVS tiempoVS%remoción de la superficie C.

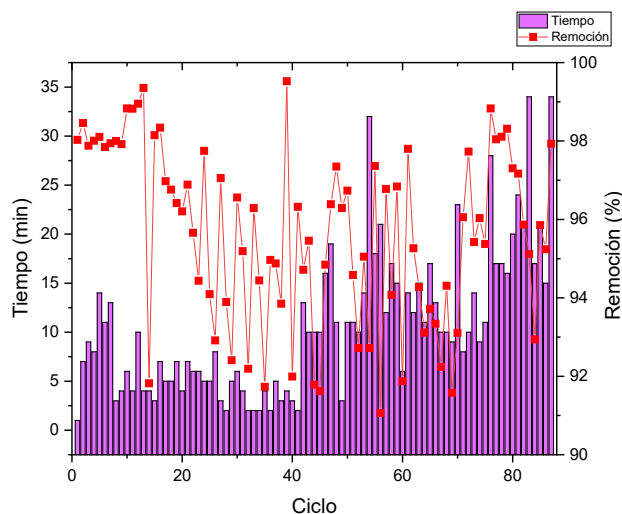
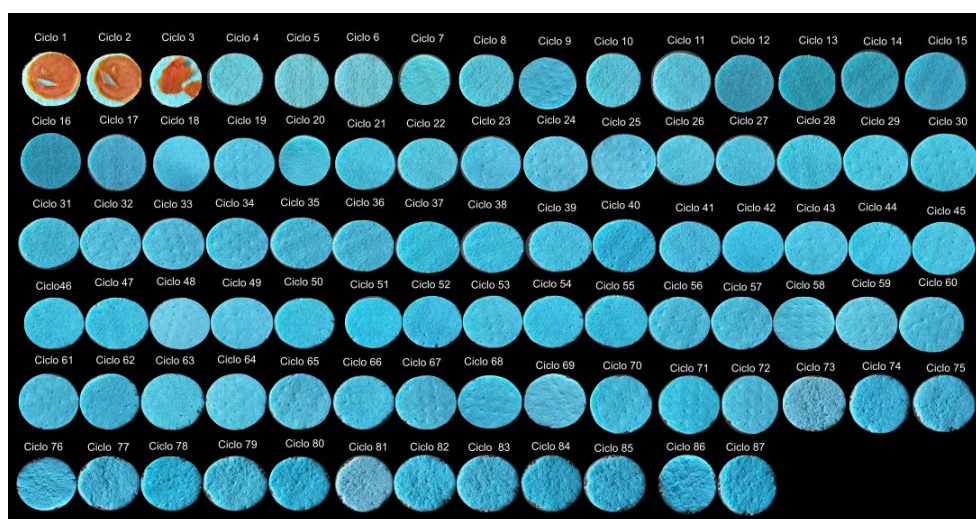


Figura 23 Superficie de celulosa en los test de degradación de índigo carmín.



En la **Figura 24**, se observa que la superficie D alcanzó 93 ciclos, manteniendo tiempos de demora menores a 30 minutos y porcentajes de remoción mayores a 90% en cada uno de ellos. En la **Figura 25**, se aprecia que el recubrimiento de TOCN/ α -FeOOH/GA se perdió alrededor del ciclo 13; sin embargo, la superficie se conservó relativamente bien hasta llegar al ciclo 93.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Figura 24 Grafica de Ciclo VS tiempo VS %remoción de la superficie D

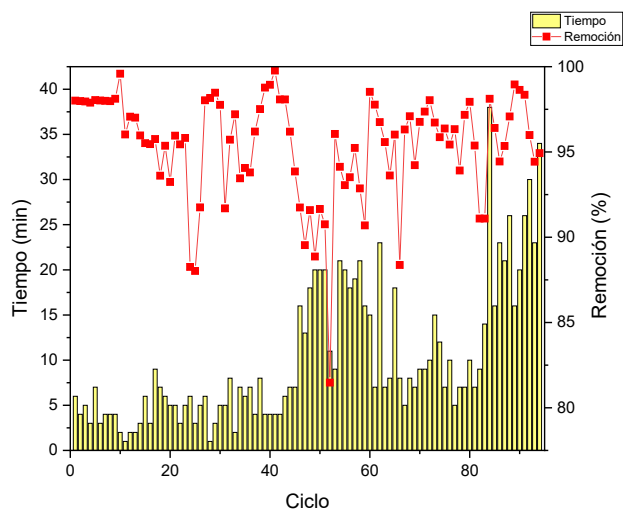


Figura 25 Superficie de celulosa y polipropileno en los test de degradación de índigo carmín..



Tras realizar los test de degradación y analizar el estado de las servilletas después de las pruebas, se observó que las superficies compuestas por celulosa y poliéster (superficies A y B) sufrieron un mayor daño en comparación con las superficies C y D (compuestas por celulosa y celulosa con polipropileno, respectivamente) (ver **Figura 26**). Entre estas, la superficie D demostró una mayor resistencia a las condiciones de reacción, como se aprecia en la **Figura 25**. Además, al considerar el número de ciclos alcanzados y los porcentajes de remoción

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

superiores al 80%, la superficie D fue la más eficiente, registrando un mayor número de ciclos y un desempeño superior en comparación con las demás. Por lo tanto, se concluye que la superficie D es la más adecuada para los test de degradación.

Figura 26 Superficies A, B, C y D recubiertas con TOCN/ α -FeOOH antes y después de los ciclos de degradación de índigo carmín.



Test de estabilidad del recubrimiento TOCN/ α -FeOOH/GA

Los resultados obtenidos para las superficies A, B, C y D en los test de degradación de índigo carmín se mencionan a continuación: La servilleta A (compuesta de rayón y poliéster), con un recubrimiento de TOCN/ α -FeOOH y entrecruzada con GA registró una cantidad de 40 ciclos con porcentajes de remoción mayores al 88% en cada ciclo (ver **Figura 27**). Además, después de cada ciclo se observó una degradación de la servilleta a partir del ciclo 26 como se puede apreciar en la **Figura 28**.

Figura 27 Grafica de CicloVS tiempoVS%remoción de la superficie A recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

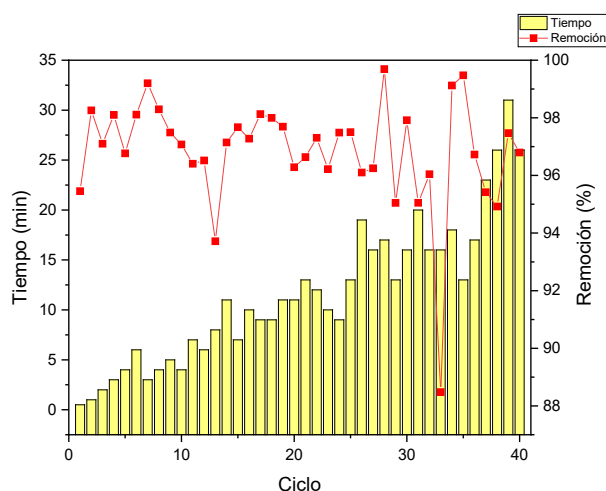
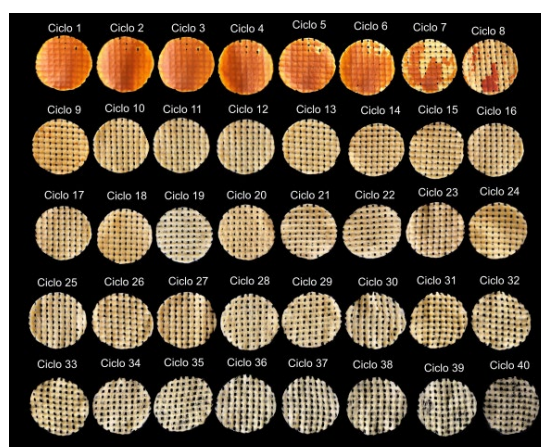


Figura 28 Superficie A recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA después de test de cada test de degradación de índigo carmín.



La superficie B, compuesta por viscosa y poliéster registró un máximo de 29 ciclos con porcentajes de remoción mayores al 94% (**Figura 29**). Se observó una mayor degradación sobre esta superficie a partir del ciclo 18, la superficie se iba degradando al pasar cada ciclo como se ve en la **Figura 30**.

Figura 29 Grafica de CicloVStiempoVS%remoción de la superficie B recubierta con TOCN/ α -FeOOH + GA.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

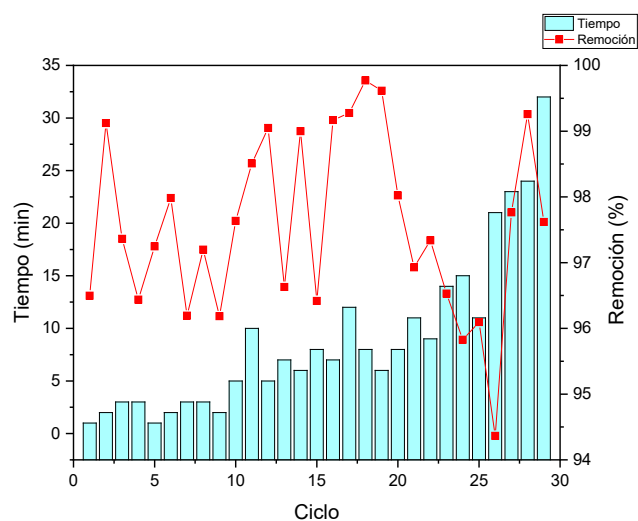
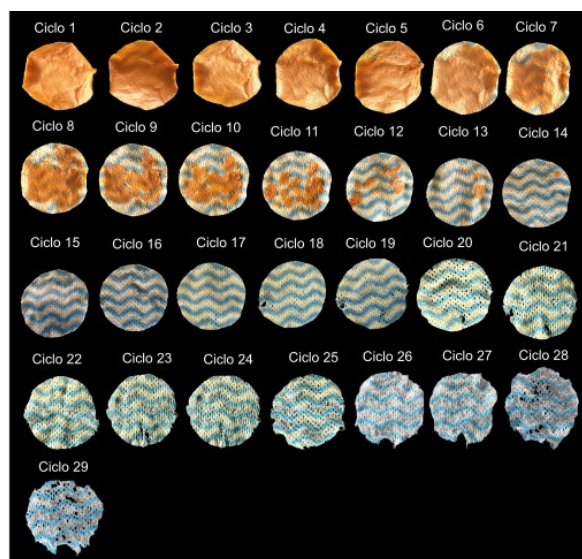


Figura 30 Superficie B recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA después de los test de degradación de índigo carmín.



La superficie C, compuesta de celulosa y fibras de algodón, registró un máximo de 44 ciclos con un porcentaje de remoción mayor al 88% en cada ciclo (ver **Figura 31**). En este caso no se observó una degradación tan significativa en la superficie (ver **Figura 32**).

Figura 31 Gráfica de CicloVS tiempoVS%remoción de la superficie C recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

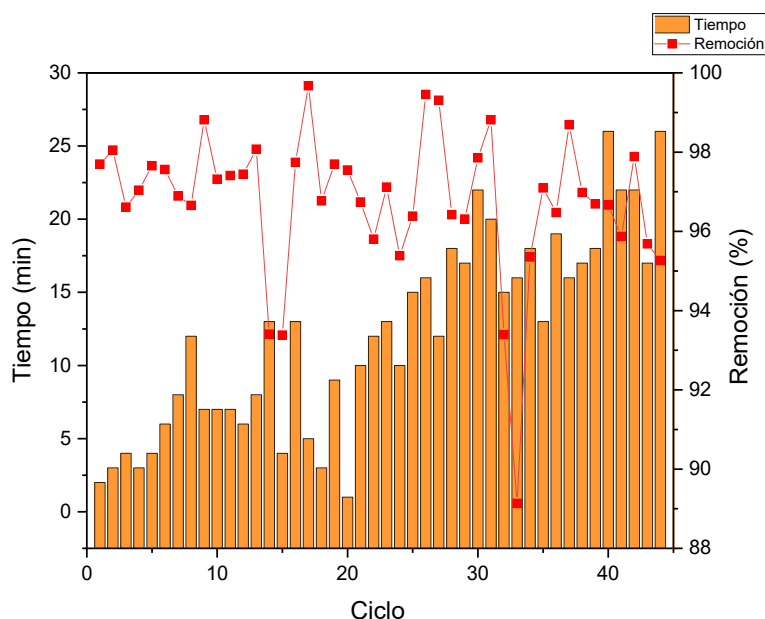
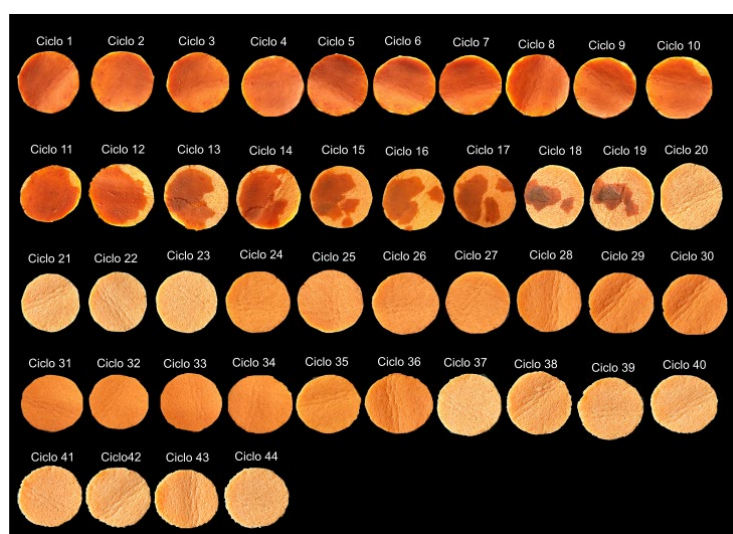


Figura 32 Superficie C recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA después de test de los test de degradación de índigo carmín.



En la superficie D, compuesta de celulosa y polipropileno, se obtuvo un máximo de 44 ciclos con porcentajes de remoción mayores al 91% como se puede apreciar en la **Figura 33**. La superficie D no mostró un nivel de degradación similar al de la superficie A y B pero sí se apreció una degradación de la superficie a partir del ciclo 37 como se ve en la **Figura 34**.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATALISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Figura 33 Grafica de Ciclo VS tiempo VS %remoción de la superficie D recubierta con TOCN/ α -FeOOH + GA.

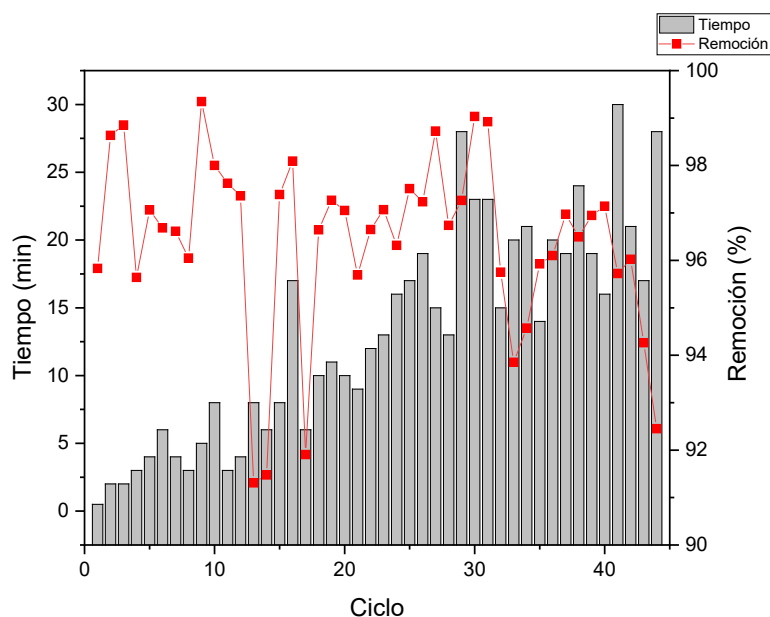
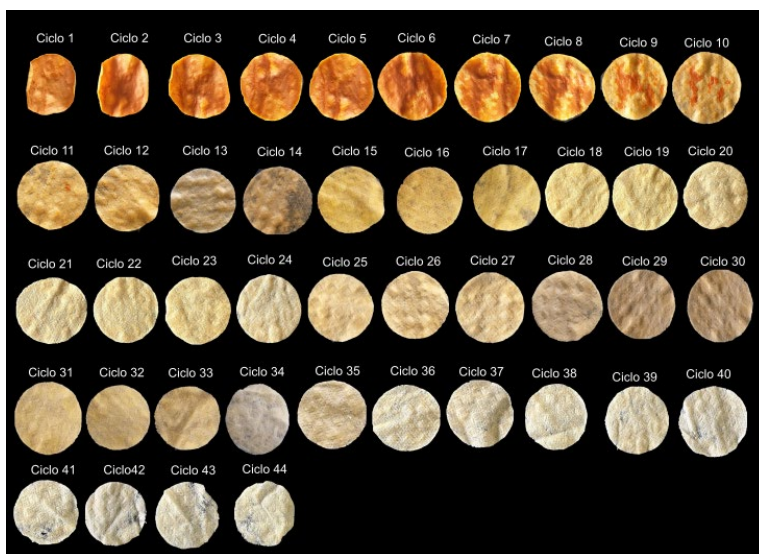


Figura 34 Superficie C recubierta con TOCN/ α -FeOOH/GA después de los test de degradación de índigo carmín

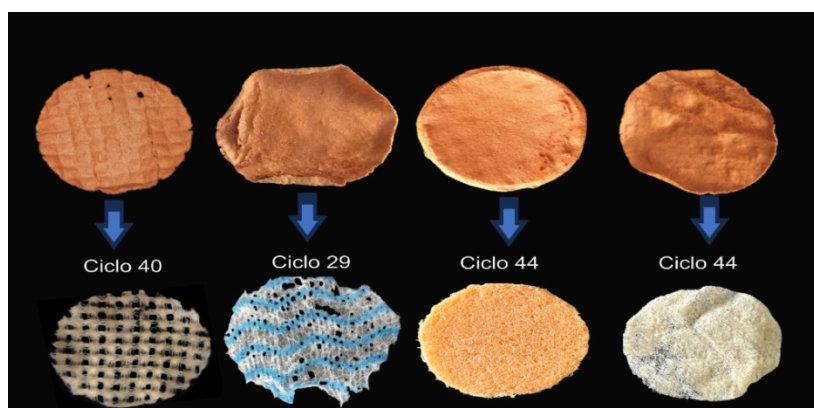


En las superficies recubiertas con TOCN/ α -FeOOH/GA, se evaluaron aspectos como el estado de las superficies, los porcentajes de remoción y el número de ciclos alcanzados por cada una. En la **Figura 35**, se aprecia que las superficies C y D (compuestas por celulosa y celulosa con polipropileno, respectivamente) se conservaron mejor después del último ciclo de degradación de

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

índigo carmín. Ambas superficies alcanzaron 44 ciclos, superando a las otras dos superficies evaluadas. Sin embargo, se diferencian en que la superficie D presentó un porcentaje de remoción más alto, manteniendo un 90% en cada ciclo, en comparación con la superficie C. Por lo tanto, la superficie D demostró ser la que obtuvo los mejores resultados entre las cuatro superficies evaluadas.

Figura 35 Superficies A, B, C y D recubiertas con TOCN/ α -FeOOH/GA antes y después de los ciclos de degradación de índigo carmín.



3 Conclusiones

A lo largo del desarrollo del proyecto, se realizaron observaciones clave que permitieron evaluar el éxito de la funcionalización de las superficies y su eficacia en la degradación del colorante índigo carmín. En primer lugar, durante la caracterización previa a la funcionalización, se confirmó la composición de las superficies A, B, C y D, así como la formación exitosa de los materiales TOCN y TOCN/ α -FeOOH. Estos resultados sentaron las bases para la posterior funcionalización de las superficies.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

En la etapa de funcionalización, se logró recubrir las superficies A, B, C y D con las soluciones de TOCN/ α -FeOOH y TOCN/ α -FeOOH/GA mediante el método de spray coating. Este proceso demostró ser efectivo para la aplicación uniforme de los recubrimientos, lo que permitió avanzar a la fase de pruebas de degradación.

En los tests de degradación, se obtuvieron resultados positivos con ambos recubrimientos (TOCN/ α -FeOOH y TOCN/ α -FeOOH/GA), evidenciando que todas las superficies funcionalizadas fueron capaces de degradar el índigo carmín. Sin embargo, se observó un hallazgo interesante: contrariamente a lo esperado, las superficies recubiertas sin entrecruzamiento de glutaraldehído (GA) mostraron un mejor desempeño en comparación con aquellas que sí lo incluían. Esto sugiere que el entrecruzamiento con GA no necesariamente mejora la eficacia del recubrimiento en este contexto.

Finalmente, la superficie D destacó como la más eficiente en los tests de degradación, alcanzando 93 ciclos en menos de 30 minutos y manteniendo un porcentaje de remoción superior al 80% en cada uno de ellos. Este resultado resalta el potencial de la superficie D para aplicaciones prácticas en la degradación de contaminantes, siendo la opción más prometedora entre las evaluadas.

En conclusión, el proyecto demostró la viabilidad de los recubrimientos de TOCN/ α -FeOOH y TOCN/ α -FeOOH/GA para la degradación de índigo carmín, con un desempeño superior en ausencia de entrecruzamiento con GA. La superficie D emergió como la más eficaz, lo que abre nuevas perspectivas para futuras investigaciones y aplicaciones en el campo de la remediación ambiental.

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA
CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Referencias bibliográficas

- A Oliveira, L. C., Fabris, J. D., & Pereira, M. C. (2013). ÓXIDOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS CATALÍTICOS: UMA REVISÃO. In *Quim. Nova* (Vol. 36, Issue 1).
- Abbasi Moud, A., & Abbasi Moud, A. (2023). Flow and assembly of cellulose nanocrystals (CNC): A bottom-up perspective - A review. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 232). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123391>
- Aghajanzadeh, S., Fayaz, G., Soleimani, Y., Ziaifar, A. M., Turgeon, S. L., & Khalloufi, S. (2023). Hornification: Lessons learned from the wood industry for attenuating this phenomenon in plant-based dietary fibers from food wastes. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 22(1), 4–45. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13047>
- Alavarse, A. C., Frachini, E. C. G., da Silva, R. L. C. G., Lima, V. H., Shavandi, A., & Petri, D. F. S. (2022). Crosslinkers for polysaccharides and proteins: Synthesis conditions, mechanisms, and crosslinking efficiency, a review. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 202, pp. 558–596). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.01.029>
- Alharbi, O. M. L., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442–453. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.05.029>
- Amiralian, N., Mustapic, M., Hossain, M. S. A., Wang, C., Konarova, M., Tang, J., Na, J., Khan, A., & Rowan, A. (2020). Magnetic nanocellulose: A potential material for removal of dye from water. *Journal of Hazardous Materials*, 394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122571>
- Anikushin, B. M., Lagutin, P. G., Kanbetova, A. M., Novikov, A. A., & Vinokurov, V. A. (2022). Zeta Potential of Nanosized Particles of Cellulose as a Function of pH. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 57(6), 913–916. <https://doi.org/10.1007/s10553-022-01328-0>
- Ashokkumar, M., Lee, J., Kentish, S., & Grieser, F. (2007). Bubbles in an acoustic field: An overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(4), 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.09.016>
- Baig, N. (2023). Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 165, 107362. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.107362>
- Bhattacharya, S., Chaudhari, S. B., Bhattacharya, S., & Chaudhari, S. (2014). Study on Structural, Mechanical and Functional Properties of Polyester Silica Nanocomposite

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- Fabric. In *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology* (Vol. 21, Issue 1). <https://www.researchgate.net/publication/277650273>
- Bhattacharya, S., Gupta, A. B., Gupta, A., & Pandey, A. (n.d.). *Water Remediation (Energy, Environment, and Sustainability)*. <http://www.springer.com/series/15901>
- Bhavani, P., Rajababu, C., Arif, M., Reddy, I. V. S., & Reddy, N. R. (2016). Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles prepared hydrothermally at different reaction temperatures and PH. *International Journal of Materials Research*, 107(10), 942–947. <https://doi.org/10.3139/146.111417>
- Bokare, A. D., & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 275, pp. 121–135). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.054>
- Bouzayani, B., & Sanromán, M. Á. (2024). Polymer-Supported Heterogeneous Fenton Catalysts for the Environmental Remediation of Wastewater. In *Molecules* (Vol. 29, Issue 10). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/molecules29102188>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Butler, E., Hung, Y. T., Yeh, R. Y. L., & Al Ahmad, M. S. (2011). Electrocoagulation in wastewater treatment. In *Water (Switzerland)* (Vol. 3, Issue 2, pp. 495–525). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/w3020495>
- Calderón-Vergara, L. A., Ovalle-Serrano, S. A., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2020). Influence of post-oxidation reactions on the physicochemical properties of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers before and after amidation. *Cellulose*, 27(3), 1273–1288. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02849-4>
- Castillo-Suárez, L. A., Sierra-Sánchez, A. G., Linares-Hernández, I., Martínez-Miranda, V., & Teutli-Sequeira, E. A. (2023). A critical review of textile industry wastewater: green technologies for the removal of indigo dyes. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 20, Issue 9, pp. 10553–10590). Institute for Ionics. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04810-2>
- Chacón-Patiño, M. L., Blanco-Tirado, C., Hinestroza, J. P., & Combariza, M. Y. (2013). Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chemistry*, 15(10), 2920. <https://doi.org/10.1039/c3gc40911b>
- Chaudhary, I., & Verma, S. R. (2020). Ligninolysis: Roles of Microbes and Their Extracellular Enzymes. In *Microbial Bioremediation & Biodegradation* (pp. 393–407). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1812-6_14

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- Chen, H. (2014). Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. In *Biotechnology of Lignocellulose* (pp. 25–71). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7_2
- Cui, H., Ren, W., Lin, P., & Liu, Y. (2013). Structure control synthesis of iron oxide polymorph nanoparticles through an epoxide precipitation route. *Journal of Experimental Nanoscience*, 8(7–8), 869–875. <https://doi.org/10.1080/17458080.2011.616541>
- Dai, L., Cheng, T., Xi, X., Nie, S., Ke, H., Liu, Y., Tong, S., & Chen, Z. (2020). A versatile TOCN/CGG self-assembling hydrogel for integrated wastewater treatment. *Cellulose*, 27(2), 915–925. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02834-x>
- Dapaah, M. F., Niu, Q., Yu, Y. Y., You, T., Liu, B., & Cheng, L. (2022). Efficient persistent organic pollutant removal in water using MIL-metal–organic framework driven Fenton-like reactions: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134182. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.134182>
- Dihingia, H., & Tiwari, D. (2022). Impact and implications of nanocatalyst in the Fenton-like processes for remediation of aquatic environment contaminated with micro-pollutants: A critical review. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 45). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102500>
- Dill, L., Kohepka, D., Lima, L., Leitão, A., Wypych, F., & Cordeiro, C. (2021). Brazilian Mineral Clays: Classification, Acid Activation and Application as Catalysts for Methyl Esterification Reactions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200164>
- Echigo, T., Hatta, T., Nemoto, S., & Takizawa, S. (2012). X-ray photoelectron spectroscopic study on the goethites with variations in crystallinity and morphology: Their effects on surface hydroxyl concentration. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39(9), 769–778. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0531-y>
- Feng, Y., Wu, D., Duan, D., & Ma, L. (2012). Fenton-like oxidation of refractory chemical wastewater using pyrite. *Advanced Materials Research*, 518–523, 2518–2525. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.2518>
- Gadhve, R. V., Mahanwar, P. A., & Gadekar, P. T. (2019). Effect of glutaraldehyde on thermal and mechanical properties of starch and polyvinyl alcohol blends. *Designed Monomers and Polymers*, 22(1), 164–170. <https://doi.org/10.1080/15685551.2019.1678222>
- Ganapathe, L. S., Mohamed, M. A., Yunus, R. M., & Berhanuddin, D. D. (2020). Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation. In *Magnetochemistry* (Vol. 6, Issue 4, pp. 1–35). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- González, M. M., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2020). Nanocellulose as an inhibitor of water-in-crude oil emulsion formation. *Fuel*, 264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116830>
- Gonzalez-Canche, N. G., Flores-Johnson, E. A., Cortes, P., & Carrillo, J. G. (2018). Evaluation of surface treatments on 5052-H32 aluminum alloy for enhancing the interfacial adhesion of thermoplastic-based fiber metal laminates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 82, 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.01.003>
- Habibi, Y., Chanzy, H., & Vignon, M. R. (2006). TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose*, 13(6), 679–687. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9075-y>
- Hu, J., & Dong, M. (2024). Recent advances in two-dimensional nanomaterials for sustainable wearable electronic devices. *Journal of Nanobiotechnology*, 22(1), 63. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-02274-7>
- Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., & Rojas, O. J. (2017). Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review. *BioResources*, 12(1), 2143–2233. <https://doi.org/10.15376/biores.12.1.2143-2233>
- Iswantini, D., Nurdiani, N., Nurhidayat, N., Wahyuni, W. T., & Kartono, A. (2024). Optimizing glutaraldehyde modification in microbial consortium biofilm for enhanced ethanol detection. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100686. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100686>
- Jain, B., Singh, A. K., Kim, H., Lichtfouse, E., & Sharma, V. K. (2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 16, Issue 3, pp. 947–967). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>
- Jain, P., De, A., & Singh, N. B. (2022). Cellulose-Based Materials for Water Purification. *ChemistrySelect*, 7(24). <https://doi.org/10.1002/slct.202200121>
- Jawaria Fatima, & Adnan Noor Shah. (2022). Tunable 2D Nanomaterials; Their Key Roles and Mechanisms in Water Purification and Monitoring. *Frontiers in Environmental Science*.
- Kharisov, B. I., Dias, H. V. R., Kharissova, O. V., Vázquez, A., Peña, Y., & Gómez, I. (2014). Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-Aqueous solvents: Recent trends. In *RSC Advances* (Vol. 4, Issue 85, pp. 45354–45381). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c4ra06902a>
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(24), 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- Lai, L., He, Y., Zhou, H., Huang, B., Yao, G., & Lai, B. (2021a). Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes: Characteristics, applications and mechanisms. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 416). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125809>
- Lai, L., He, Y., Zhou, H., Huang, B., Yao, G., & Lai, B. (2021b). Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes: Characteristics, applications and mechanisms. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 416). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125809>
- L.G. Wade, Jr. (2012). *Química Orgánica* (López Ballesteros Gabriela, Ed.; 7th ed., Vol. 2). Pearson Educación de México, S.A. de C.V.
- Liao, L., Kovalska, E., Regner, J., Song, Q., & Sofer, Z. (2024). Two-Dimensional Van Der Waals Thin Film and Device. *Small*, 20(4). <https://doi.org/10.1002/sml.202303638>
- Liu, X., Jiang, Y., Wang, L., Song, X., Qin, C., & Wang, S. (2020). Tuning of size and properties of cellulose nanofibers isolated from sugarcane bagasse by endoglucanase-assisted mechanical grinding. *Industrial Crops and Products*, 146, 112201. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112201>
- Lustenberger, S., & Castro-Muñoz, R. (2022). Advanced biomaterials and alternatives tailored as membranes for water treatment and the latest innovative European water remediation projects: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 5. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100205>
- Maestri, C. A., Abrami, M., Hazan, S., Chisté, E., Golan, Y., Rohrer, J., Bernkop-Schnürch, A., Grassi, M., Scarpa, M., & Bettotti, P. (2017). Role of sonication pre-treatment and cation valence in the sol-gel transition of nano-cellulose suspensions. *Scientific Reports*, 7(1), 11129. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11649-4>
- Martínez-Ramírez, A. P., Rincón-Ortiz, S. A., Baldovino-Medrano, V. G., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2023). Influence of reaction variables on the surface chemistry of cellulose nanofibers derived from palm oil empty fruit bunches. *RSC Advances*, 13(51), 36117–36129. <https://doi.org/10.1039/d3ra06933h>
- Meng, Y. Q., Shi, Y. N., Zhu, Y. P., Liu, Y. Q., Gu, L. W., Liu, D. D., Ma, A., Xia, F., Guo, Q. Y., Xu, C. C., Zhang, J. Z., Qiu, C., & Wang, J. G. (2024). Recent trends in preparation and biomedical applications of iron oxide nanoparticles. In *Journal of Nanobiotechnology* (Vol. 22, Issue 1). BioMed Central Ltd. <https://doi.org/10.1186/s12951-023-02235-0>
- Mesquita, A. M. (2016). Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 192).

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- Michael Jacob Ioelovich. (2022). Microcellulose Vs Nanocellulose – A Review. *World Journal of Advanced Engineering Technology and Sciences*, 5(2), 001–015. <https://doi.org/10.30574/wjaets.2022.5.2.0037>
- Migneault, I., & Waldron, K. C. (2004). *Glutaraldehyde: Behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking*. <https://doi.org/10.2144/3705A0790>
- Moochan, J., Stewart, S. A., Espinosa, E., Rosal, A., Rodríguez, A., Larrañeta, E., Donnelly, R. F., & Domínguez-Robles, J. (2019). Cellulose Nanofibers and Other Biopolymers for Biomedical Applications. A Review. *Applied Sciences*, 10(1), 65. <https://doi.org/10.3390/app10010065>
- Mustafa, H. M., & Hayder, G. (2021). Recent studies on applications of aquatic weed plants in phytoremediation of wastewater: A review article. In *Ain Shams Engineering Journal* (Vol. 12, Issue 1, pp. 355–365). Ain Shams University. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.05.009>
- Nisticò, R. (2021). A synthetic guide toward the tailored production of magnetic iron oxide nanoparticles. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 60(1), 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.01.011>
- Ovalle-Serrano, S. A., Díaz-Serrano, L. A., Hong, C., Hinestroza, J. P., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2020). Synthesis of cellulose nanofiber hydrogels from fique tow and Ag nanoparticles. *Cellulose*, 27(17), 9947–9961. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03527-6>
- Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018a). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, 189, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>
- Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018b). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, 189, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>
- Paola Ortiz, S. O. C. B. M. C. (2014). SÍNTESIS IN SITUDE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO SOPORTADAS EN FIBRAS DE FIQUE Y SU USO EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES. *Revista Colombiana de Materiales*, 5, 152–158.
- Pinto, E., Aggrey, W. N., Boakye, P., Amenuvor, G., Sokama-Neuyam, Y. A., Fokuo, M. K., Karimaie, H., Sarkodie, K., Adenutsi, C. D., Erzuah, S., & Rockson, M. A. D. (2022). Cellulose processing from biomass and its derivatization into carboxymethylcellulose: A review. *Scientific African*, 15, e01078. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e01078>

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- Rahmatika, A. M., Goi, Y., Kitamura, T., Widiyastuti, W., & Ogi, T. (2019). TEMPO-oxidized cellulose nanofiber (TOCN) decorated macroporous silica particles: Synthesis, characterization, and their application in protein adsorption. *Materials Science and Engineering: C*, *105*, 110033. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110033>
- Ramos, R. O., Albuquerque, M. V. C., Lopes, W. S., Sousa, J. T., & Leite, V. D. (2020). Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H₂O₂/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics. *Journal of Water Process Engineering*, *37*. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101535>
- Rasool, K., Pandey, R. P., Rasheed, P. A., Buczek, S., Gogotsi, Y., & Mahmoud, K. A. (2019). Water treatment and environmental remediation applications of two-dimensional metal carbides (MXenes). *Materials Today*, *30*, 80–102. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.017>
- Ravelo-Nieto, E., Ovalle-Serrano, S. A., Gutiérrez-Pineda, E. A., Blanco-Tirado, C., Combariza, M. Y., & Co, C. B. (2023). *Textile wastewater depuration using a green cellulose based Fe₃O₄ bionanocomposite*.
- Rendón-Castrillón, L., Ramírez-Carmona, M., Ocampo-López, C., Pinedo-Rangel, V., Muñoz-Blandón, O., & Trujillo-Aramburo, E. (2023). The Industrial Potential of Figue Cultivated in Colombia. In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 15, Issue 1). MDPI. <https://doi.org/10.3390/su15010695>
- Ritter, L., Solomon, K. R., Forget, J., Stemeroff, M., & O'leary, C. (1995). *A REVIEW OF SELECTED PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS DDT-Aldrin-Dieldrin-Endrin-Chlordane Heptachlor-Hexachlorobenzene-Mirex-Toxaphene Polychlorinated biphenyls Dioxins and Furans For: The International Programme on Chemical Safety (IPCS) within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC)*.
- Rocky, M. M. H., Rahman, I. M. M., Biswas, F. B., Rahman, S., Endo, M., Wong, K. H., Mashio, A. S., & Hasegawa, H. (2023). Cellulose-based materials for scavenging toxic and precious metals from water and wastewater: A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 472). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144677>
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *66*(8), 1739–1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>
- Saipul Bahri, N. S. N., Nguyen, T. T., Matsumoto, K., Watanabe, M., Morita, Y., Septiani, E. L., Cao, K. L. A., Hirano, T., & Ogi, T. (2024). Controlling the Magnetic Responsiveness of Cellulose Nanofiber Particles Embedded with Iron Oxide Nanoparticles. *ACS Applied Bio Materials*, *7*(5), 3227–3237. <https://doi.org/10.1021/acsabm.4c00213>

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485–2491. <https://doi.org/10.1021/bm0703970>
- Shabir, M., Yasin, M., Hussain, M., Shafiq, I., Akhter, P., Nizami, A. S., Jeon, B. H., & Park, Y. K. (2022). A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 112, pp. 1–19). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.013>
- Shan, J., Böck, T., Keller, T., Forster, L., Blunk, T., Groll, J., & Teßmar, J. (2021). TEMPO/TCC as a Chemo Selective Alternative for the Oxidation of Hyaluronic Acid. *Molecules*, 26(19), 5963. <https://doi.org/10.3390/molecules26195963>
- Shi, C., An, B., Zhang, L., Zai, Z., Shi, Z., Wang, Z., & Ma, J. (2023). Contribution of surface carboxyl of cellulose in the formation mechanism and interfacial catalysis activity of ZnO/cellulose nanocomposites. *Applied Surface Science*, 618, 156633. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156633>
- Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y., & Isogai, A. (2012). Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules*, 13(3), 842–849. <https://doi.org/10.1021/bm2017542>
- Shokri, A., & Fard, M. S. (2022). A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment. In *Environmental Challenges* (Vol. 7). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100534>
- Suárez Matallana, G. A., Sánchez Atahualpa, S. R., Lazaro Riquez, A., & Rodríguez Zúñiga, U. F. (2022). CONCEPTOS DE BIOCATÁLISIS DE LA LIGNOCELULOSA DESDE UN ENFOQUE DE INGENIERÍA DE PROCESOS Y SISTEMAS: UNA REVISIÓN. *Perfiles*, 1(28), 37–51. <https://doi.org/10.47187/perf.v1i28.179>
- Thomas, B., Raj, M. C., B, A. K., H, R. M., Joy, J., Moores, A., Drisko, G. L., & Sanchez, C. (2018). Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. *Chemical Reviews*, 118(24), 11575–11625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00627>
- Tiya-Djowe, A., Laminsi, S., Noupeyi, G. L., & Gaigneaux, E. M. (2015). Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like α -FeOOH for the catalytic oxidation of Orange II in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.053>
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016a). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016b). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 4, Issue 1, pp. 762–787). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Wilschefski, S., & Baxter, M. (2019). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clinical Biochemist Reviews*, 40(3), 115–133. <https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024>
- Wulandari, I. O., Santjojo, D. J. D. H., Shobirin, R. A., & Sabarudin, A. (2017). Characteristics and magnetic properties of chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles prepared by ex-situ co-precipitation method. *Rasayan Journal of Chemistry*, 10(4), 1348–1358. <https://doi.org/10.7324/RJC.2017.1041907>
- Xiao, Z., Xie, Y., Miltz, H., & Mai, C. (2010). Effect of glutaraldehyde on water related properties of solid wood. *Holzforschung*, 64(4), 483–488. <https://doi.org/10.1515/HF.2010.087>
- Xu, Y., Wu, Z., Li, A., Chen, N., Rao, J., & Zeng, Q. (2024). Nanocellulose Composite Films in Food Packaging Materials: A Review. *Polymers*, 16(3), 423. <https://doi.org/10.3390/polym16030423>
- Yang, G., Kong, H., Chen, Y., Liu, B., Zhu, D., Guo, L., & Wei, G. (2022). Recent advances in the hybridization of cellulose and carbon nanomaterials: Interactions, structural design, functional tailoring, and applications. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 279). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118947>
- Yang, W., Chen, Y., Li, K., Jin, W., Zhang, Y., Liu, Y., Ren, Z., Li, Y., & Chen, P. (2024). Optimization of microwave-expanding pretreatment and microwave-assisted extraction of hemicellulose from bagasse cells with the exploration of the extracting mechanism. *Carbohydrate Polymers*, 330, 121814. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.121814>
- Zahra, T., Javeria, U., Jamal, H., Baig, M. M., Akhtar, F., & Kamran, U. (2024). A review of biocompatible polymer-functionalized two-dimensional materials: Emerging contenders for biosensors and bioelectronics applications. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 1316). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.342880>
- Zhang, G., Gao, Y., Zhang, Y., & Guo, Y. (2010). Fe₂O₃-Pillared Rectorite as an Efficient and Stable Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Photodegradation of Organic Contaminants. *Environmental Science & Technology*, 44(16), 6384–6389. <https://doi.org/10.1021/es1011093>
- Zhang, W., Duo, H., Li, S., An, Y., Chen, Z., Liu, Z., Ren, Y., Wang, S., Zhang, X., & Wang, X. (2020). An overview of the recent advances in functionalization biomass adsorbents for toxic metals removal. In *Colloids and Interface Science Communications* (Vol. 38). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100308>

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

Zhong, Y., Liang, X., He, Z., Tan, W., Zhu, J., Yuan, P., Zhu, R., & He, H. (2014). The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151, 612–618. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.007>

Zhu, H., Narakathu, B. B., Fang, Z., Tausif Aijazi, A., Joyce, M., Atashbar, M., & Hu, L. (2014). A gravure printed antenna on shape-stable transparent nanopaper. *Nanoscale*, 6(15), 9110. <https://doi.org/10.1039/C4NR02036G>

APÉNDICES

Apéndice A Protocolo detallado de síntesis de TOCN/ α -FeOOH

Materiales y reactivos:

- Fibras de fique pretratadas con AHP.
- TEMPO, NaBr, NaClO (15%), etanol.
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_3 (25%).
- Agua tipo I.

Procedimiento:

1. **Oxidación TEMPO:** 4 g de fibra en 400 mL de agua + 0.064 g TEMPO + 0.4 g NaBr.
Se agregan 94.27 mL de NaClO 15% bajo sonicación, manteniendo pH 10.5 con NaOH 0.5 N. Finalizar con 47.13 mL de etanol.
2. **Coprecipitación:** Disolver 0.311 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.264 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 11 mL de agua. Mezclar con 48.54 mL de TOCN (2.06% p/v). Ajustar pH a 6 con NH_3 . Lavar por centrifugación.
3. **Secado:** Secar a 60°C durante 12 h.

Apéndice B Protocolo de recubrimiento por spray coating

Materiales:

- Superficies A, B, C, D (3 cm de diámetro).

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

- Suspensiones de TOCN/ α -FeOOH y TOCN/ α -FeOOH/GA.
- Glutaraldehído (GA) al 6% v/v.

Procedimiento:

1. Cortar las servilletas en forma circular.
2. Aplicar la suspensión de nanocompuesto mediante spray coating.
3. Sumergir en GA al 6% durante 3 h para reticulación (si aplica).
4. Secar a 60°C durante 12 h.

Apéndices C Métodos de caracterización utilizados

Técnica	Equipo / Condiciones	Propiedad medida
FTIR-ATR	JASCO FT/IR-4X, 10 scans	Grupos funcionales
Conductimetría	HANNA HI99300, NaOH 0.01 M	Grado de oxidación, densidad de carboxilato
DRX	Bruker D8DISCOVER, CuK α , 40 kV/40 mA	Estructura cristalina
SEM / LM	Olympus BX43, OLYMPUS halógena 12V/100W	Morfología superficial
BET	Micromeritics 3FLEX, N ₂ a 77 K, P/Po: 0.0025–0.9999	Área superficial, porosidad
UV-Vis	Thermo Scientific Orion AquaMate, lámpara de xenón	Degradación de colorante

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

ICP-OES	Plasma de argón, 6000–10000 K	Concentración de hierro	de
---------	-------------------------------	-------------------------	----

Apéndices D Fórmulas utilizadas

Ecuación 1 – Remoción porcentual:

$$\% \text{Remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \% \text{Remoción} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

Ecuación 2 – Grado de oxidación (DO):

$$DO = \frac{162 \cdot (V_2 - V_1) \cdot c - 36 \cdot (V_2 - V_1) \cdot c}{162 \cdot (V_2 - V_1) \cdot c} \quad DO = \frac{m - 36 \cdot (V_2 - V_1) \cdot c}{162 \cdot (V_2 - V_1) \cdot c}$$

Ecuación 3 – Densidad de carboxilato (σ):

$$\sigma = \frac{c \cdot (V_2 - V_1)}{m} \quad \sigma = \frac{m \cdot c \cdot (V_2 - V_1)}{m}$$

Donde:

- V_1, V_2 : volúmenes de NaOH en puntos de inflexión (mL)
- c : concentración de NaOH (mol/L)
- m : masa de muestra (g)

Apéndices E Composición de las superficies utilizadas

Superficie	Composición	Características observadas
------------	-------------	----------------------------

SINERGIA ENTRE NANOFIBRAS DE CELULOSA OXIDADA (TOCN) Y ÓXIDOS DE HIERRO PARA CATÁLISIS EFICIENTE Y REUTILIZABLE

A	Rayón + poliéster	Estructura fibrosa y porosa, mayor daño en tests
B	Viscosa + poliéster	Similar a A, menor resistencia
C	Celulosa + algodón	Estructura compacta, buena retención de recubrimiento
D	Celulosa + polipropileno	Mayor resistencia, mejor desempeño catalítico

Apéndices F Resultados de degradación resumidos

Superficie	Recubrimiento	Ciclos máximos	% Remoción promedio	Observaciones
A	TOCN/ α -FeOOH	77	>82%	Degradación visible desde ciclo 71
B	TOCN/ α -FeOOH	69	>88%	Daño estructural desde ciclo 40
C	TOCN/ α -FeOOH	87	>90%	Buena estabilidad, textura corrugada
D	TOCN/ α -FeOOH	93	>90%	Mejor rendimiento global
D	TOCN/ α -FeOOH/GA	44	>91%	Estabilidad mejorada con GA