

Reforzamiento de un bionanocomposito de fibras de fique y nanopartículas de magnetita
con nanocelulosa y sus efectos en la eliminación de colorantes en aguas

Juan Diego Carrillo García

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Directora

Marianny Yajaira Combariza Montañez

Química, Ph. D.

Codirectora

Andrea Paola Martínez Ramírez

Química, Ph. D.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Programa Académico

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

A mis padres, por ser mi mayor apoyo en este proceso

A mi hermano por ser siempre fuente de inspiración

A mi pareja, Melissa, por todo su amor

A mis amigos, Yinna, Danna, Carlos, Sebastián, Manuel, Edwin y Camilo, por hacer tan amena mi vida universitaria

Agradecimientos

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a:

La Universidad Industrial de Santander y los grupos de investigación GIFTEX y CEIAM, que financiaron este proyecto.

De manera muy especial, agradezco a mi co-directora, la Dra. Andrea Paola Martínez, por su orientación constante, su disposición, y por compartir sus conocimientos y experiencia, los cuales fueron fundamentales para el desarrollo y culminación de este trabajo. Asimismo, extendo un sincero agradecimiento a mi directora, la Dra. Marianny Yajaira Combariza, por sus valiosas revisiones, acompañamiento y sus aportes académicos durante las distintas etapas del proyecto.

Finalmente, a los laboratorios de Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará y al Laboratorio de Análisis Químico de la Universidad Industrial de Santander.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Cuerpo del trabajo.....	14
1.1 Marco referencial	14
1.1.1 Fique.....	14
1.1.2 Bionanocomposito	15
1.1.3 Reforzamiento con Nanocelulosa	17
1.1.4 Congelamiento direccional	20
1.1.5 Aspectos del recubrimiento.....	21
1.1.6 Técnicas de caracterización utilizadas	23
2. Antecedentes	24
3. Objetivos	28
3.1. Objetivo General	28
3.2. Objetivos Específicos.....	28
4. Metodología	29
4.1 Etapa 1: síntesis y caracterización de un material bionanocompuesto de fibras de fique y nanopartículas de Fe ₃ O ₄ reforzado con nanocelulosa.	29
4.1.1 Pretratamiento de las fibras de fique.....	29
4.1.2 Síntesis del bionanocomposito (BNC).....	29
4.1.3 Tratamiento de fibras de fique, deslignificación y extracción de nanocelulosa	29

4.1.4 Reforzamiento del bionanocomposito de fibras de fique-Fe ₃ O ₄ con nanocelulosa (TOCN).....	30
4.1.5 Caracterización de TOCN.....	31
4.1.5.1 Titulación conductimétrica.	31
4.1.5.2 Potencial Z (ζ).....	32
4.1.6 Caracterización del bionanocomposito antes y después del reforzamiento.	32
4.1.6.1 Difracción de Rayos.....	32
4.1.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	33
4.1.6.3 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X (TXRF)	33
4.2 Etapa 2: estudio de los efectos de la presencia y ausencia del reforzamiento de nanocelulosa sobre el desempeño del bionanocomposito en la remoción de color en soluciones modelo y reales.	33
5. Resultados y discusión.....	35
5.3 Caracterización del bionanocomposito	35
5.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
5.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	39
5.3.3 Obtención de nanocelulosa (TOCN).....	42
5.3.4 Oxidación vía TEMPO, tratamiento mecánico y titulación conductimétrica	44
5.3.5 Potencial Z (ζ).....	47
5.3.6 DLS (Dynamic Light Scattering) par TOCN.....	48
5.3.7 Reforzamiento del material.....	50
5.3.8 Ensayos de remoción	50
5.3.8.1 Ensayos de remoción de índigo carmín	50

5.3.8.2 Ensayos de remoción de aguas reales.	61
6. Conclusiones.....	65
Referencias Bibliográficas	67

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 <i>Reflexiones teóricas de los principales óxidos de hierro</i>	41
Tabla 2 <i>Comparación del potencial ζ y contenido de grupos carboxilato (CC) según la biomasa empleada</i>	48
Tabla 3 <i>Desempeño de los materiales en función del número de ciclos de reutilización</i>	59

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Planta de fique Furcraea andina</i>	14
Figura 2 <i>Proceso de oxidación tipo Fenton heterogéneo</i>	16
Figura 3 <i>Mecanismos de Reacción del Radical Hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)</i>	17
Figura 4 <i>Estructura molecular de la celulosa</i>	18
Figura 5 <i>Clasificación de las fibras con su respectiva micrografía SEM</i>	37
Figura 6 <i>Clasificación de los bionanocompositos con su respectiva micrografía SEM</i>	38
Figura 7 <i>Patrones experimentales y teórico de difracción de óxidos de hierro</i>	40
Figura 8 <i>Deslignificación de la fibra de fique</i>	43
Figura 9 <i>Mecanismo de oxidación de celulosa utilizando un sistema TEMPO/NaBr/NaClO</i>	46
Figura 10 <i>Distribución de tamaño de partícula de TOCN</i>	49
Figura 11 <i>Degradación del colorante índigo carmín</i>	52
Figura 12 <i>Estructura molecular del índigo carmín</i>	52
Figura 13 <i>Ejemplo de espectro UV-Vis de los ensayos de remoción con índigo carmín</i>	53
Figura 14 <i>Tiempo de degradación en función de los ciclos de reuso de los bionanocompuestos</i>	56
Figura 15 <i>Representación esquemática de la red formada por TOCN, fibras de fique y nanopartículas de Fe_3O_4</i>	57
Figura 16 <i>Análisis elemental de aguas tratadas en el primer ciclo para cada bionanocompuesto</i>	60
Figura 17 <i>Ejemplo de espectro UV-Vis de los ensayos de remoción con aguas reales</i>	62
Figura 18 <i>Ensayos de remoción del índigo carmín a partir de aguas residuales reales</i>	63

Resumen

Título: Reforzamiento de un bionanocomposito de fibras de fique y nanopartículas de magnetita con nanocelulosa y sus efectos en la eliminación de colorantes en aguas.

Autor: Juan Diego Carrillo García

Palabras Clave: Bionanocomposito, Nanocelulosa, Fibras de fique, Magnetita, Proceso Fenton, Eliminación de colorantes, Tratamiento de aguas.

Descripción:

La contaminación del agua por efluentes de la industria textil representa un grave problema ambiental, debido a la presencia de compuestos tóxicos y colorantes persistentes. En este estudio, se buscó aumentar la durabilidad de un catalizador ecológico basado en fibras de fique y nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), mediante su reforzamiento con nanocelulosa oxidada vía TEMPO (TOCN). El bionanocomposito (BNC) fue recubierto con soluciones de TOCN (0.1% y 0.2% m/m) utilizando congelamiento direccional, y se evaluó su desempeño en la degradación del índigo carmín bajo condiciones Fenton heterogéneas. Se alcanzaron eficiencias de remoción del 99% en soluciones ideales y hasta un 68% en aguas residuales reales. El recubrimiento con TOCN incrementó la estabilidad estructural, redujo la lixiviación de hierro en un 55% y prolongó la reutilización del catalizador, otorgándole así una mayor durabilidad catalítica a lo largo de 30 ciclos de reuso. Estos resultados demuestran que el reforzamiento con nanocelulosa constituye una estrategia efectiva para extender la vida útil de los bionanocompositos y potenciar su aplicación en la remediación ambiental a gran escala.

*Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Nombres Marianny Yajaira Combariza Montañez. Ph.D. Codirector: Andrea Paola Martínez Ramírez. Ph. D.

Abstract

Title: Reinforcement of a bionanocomposite of fique fibers and magnetite nanoparticles with nanocellulose and its effects on dye removal from water.

Author: Juan Diego Carrillo García

Keywords: Bionanocomposite, Nanocellulose, Fique fibers, Magnetite, Fenton process, Dye removal, Water treatment.

Description: Water pollution by textile industry effluents represents a serious environmental problem due to the presence of various toxic compounds and persistent dyes. This study sought to increase the durability of an environmentally friendly catalyst based on fique fibers and magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles by reinforcing them with TEMPO-oxidized nanocellulose (TOCN). The bionanocomposite (BNC) was coated with TOCN solutions (0.1% and 0.2% m/m) using directional freezing and evaluated for the degradation of indigo carmine under heterogeneous Fenton conditions. Removal efficiencies of 99% were achieved in ideal solutions and up to 68% in real wastewater. The TOCN coating increased structural stability, reduced iron leaching by 55%, and prolonged catalyst reusability, thus conferring greater catalytic durability over 30 reuse cycles. These results demonstrate that nanocellulose reinforcement is an effective strategy for extending the lifespan of bionanocomposites and enhancing their application in large-scale environmental remediation.

* Degree work

** Faculty of Science. Chemistry School. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez. PhD. Codirector: Andrea Paola Martínez Ramírez. PhD.

Introducción

La manufactura textil es una de las industrias con mayor impacto negativo para el medio ambiente, ya que desecha grandes cantidades de agua contaminada con colorantes residuales provenientes de la tinción de textiles, así como con tensoactivos, agentes reductores y sales, entre otros compuestos (GilPavas et al., 2018). Por esta razón, se han propuesto diversas estrategias técnicas para resolver o mitigar este problema. No obstante, para que estas metodologías de tratamiento sean adoptadas a gran escala, deben ser no solo eficientes sino también costo-efectivas. Las técnicas convencionales para el tratamiento de aguas residuales incluyen filtración por membranas, sedimentación por floculación, coagulación, métodos de adsorción, electrodiálisis y ósmosis inversa (Lidiya et al., 2019). Sin embargo, estos métodos no eliminan los contaminantes en el agua, sino que simplemente los transfieren de una fase a otra. Por otro lado, diversos estudios proponen el uso de tecnologías avanzadas como procesos de oxidación e irradiación con luz UV (Zhou & Smith, 2002), que logran remociones significativas de contaminantes, aunque su uso industrial es limitado por sus altos costos.

Dentro de los procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes persistentes (orgánicos e inorgánicos) se encuentran las tecnologías basadas en el uso de materiales nanoestructurados con actividad catalítica. Por ejemplo, materiales híbridos que incorporan nanopartículas de Fe_3O_4 , en procesos catalíticos heterogéneos de tipo Fenton, han demostrado ser una posible solución a problemas de contaminación de aguas gracias a las propiedades catalíticas de la magnetita y su alta estabilidad térmica (Arantes et al., 2017; Masudi et al., 2020). Paralelamente, ha crecido el interés por el uso de materiales ecológicos, elaborados a partir de polímeros naturales (J. Zhao et al., 2014). Las fibras naturales, como el fique, el henequén y el

sisal, pueden emplearse como soportes de nanopartículas, ya que su estructura superficial rica en compuestos oxigenados como celulosa, lignina y hemicelulosa permite la estabilización de nanomateriales y evita su agregación sin necesidad de agentes encapsulantes (Chacón-Patiño et al., 2013). Además, las excelentes propiedades mecánicas de estas fibras naturales resultan útiles al combinarse con las propiedades catalíticas de las nanopartículas (Dev et al., 2018). La combinación de estos dos materiales genera un bionanocomposito útil para aplicaciones ambientales como la remoción de colorantes en aguas residuales (Ravelo Nieto, 2013). Sin embargo, estudios previos revelan que las nanopartículas tienden a separarse de la matriz de fibra natural, lo que afecta la durabilidad del material y su capacidad para ser utilizado en múltiples ciclos de tratamiento de aguas.

Por esta razón resulta de interés estudiar procesos de reforzamiento superficial del bionanocomposito que permitan aumentar su resistencia y número de ciclos de uso. Aunque los bionanocompositos de fique y óxidos metálicos desarrollados previamente han mostrado gran potencial en soluciones modelo, su principal limitación es la pérdida de estabilidad e integridad tras múltiples ciclos de uso, especialmente al enfrentarse a la compleja composición de las aguas residuales reales.

En consecuencia, en este estudio se propuso aplicar un recubrimiento de nanocelulosa, obtenida de la misma fibra de fique, un nanomaterial ampliamente reconocido por sus propiedades mecánicas y por su capacidad de formar redes cohesivas mediante enlaces de hidrógeno (Jabbar et al., 2020a). Esta estrategia podría aumentar la durabilidad del material al fijar eficientemente las nanopartículas del catalizador. Así se obtendría un material más resistente y con un ciclo de vida prolongado capaz de mantener su eficiencia catalítica en condiciones más exigentes, lo que

potenciaría su viabilidad para aplicaciones a gran escala en el tratamiento de efluentes de la industria textil.

Por lo anterior, este trabajo se enfocó en sintetizar y caracterizar un bionanocomposito de nanopartículas de magnetita sobre fibras de fique, reforzado con nanocelulosa proveniente de la misma fibra, para estudiar su efecto en la eliminación de colorantes en aguas modelo y reales.

1. Cuerpo del trabajo

1.1 Marco referencial

1.1.1 Fique

El fique es una planta tropical grande, de tallo erguido y de hojas puntiagudas (Eurofique, 2011), de la cual se extrae la fibra de mayor producción en Colombia. Los cultivos de Fique generan un promedio de 11.200 empleos directos anuales en más de 17.000 ha distribuidas en departamentos como Cauca, Nariño, Santander y Antioquia, los que se encargan de la producción del 98% de la fibra en el país (Moreno, 2018). El Fique presenta altos niveles de adaptabilidad, puesto que crece en una gran variedad de pisos térmicos y el cultivo es de mantenimiento sencillo.

Figura 1

Planta de fique Furcraea andina



Nota. Tomado de (Teles et al., 2015)

La hoja de fique se compone de estopa (8%), jugo (70%), bagazo (17%) y fibra (5%). Esta última contiene celulosa, hemicelulosa y lignina en proporciones de 52,3; 23,8 y 23,9%, respectivamente. Las fibras presentan un alto porcentaje de celulosa en comparación con otras fuentes como la madera (46,4%), el bambú (41,8%), la paja de trigo (39,8%), la pulpa de caña de azúcar (38,0%) o la pulpa de agave (45,6%) (Ovalle-Serrano, Blanco-Tirado, et al., 2018). El

interés en la extracción de este componente radica en su aplicación como biotemplate, cuya función es servir de soporte o plantilla para diferentes tipos de síntesis. Asimismo, este polímero tiene estructura porosa (Chacón-Patiño, 2011), lo que lo hace una buena materia prima para ser empleada en la síntesis de bionanocompositos (Sánchez M, 2020; Sorrentino & Vittoria, 2007).

1.1.2 Bionanocomposito

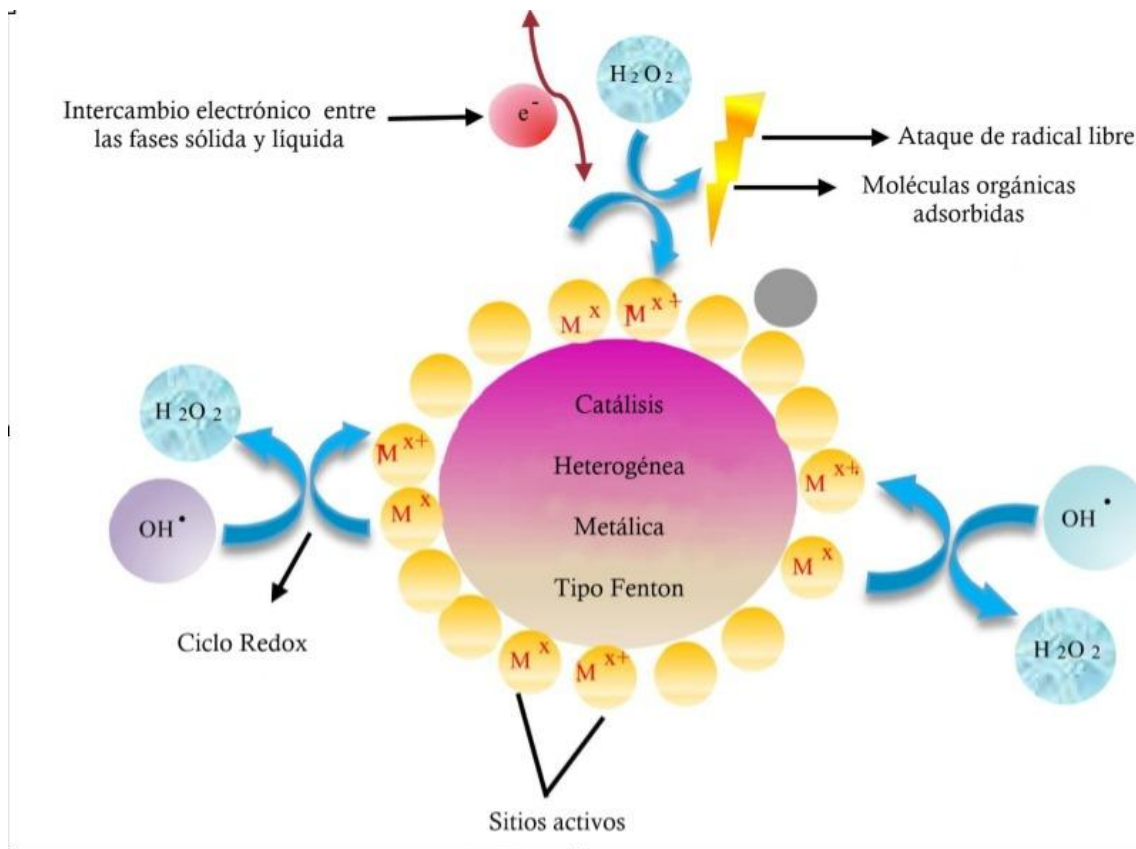
Los bionanocompositos son un tipo de materiales nanoestructurados respetuosos con el medio ambiente (Ojijo & Sinha, 2013), basados en nanopartículas depositadas en polímeros biodegradables, con múltiples aplicaciones (Qin, 2021). Estos materiales presentan mejoras en estabilidad dimensional, resistencia mecánica, transparencia, flujo, propiedades superficiales, reciclabilidad y actividad catalítica (Shchipunov, 2012; Sorrentino & Vittoria, 2007). Las nanopartículas (NPs) son una extensa clase de materiales que tienen una dimensión entre 1-100 nm. Su estudio se intensificó al observarse que el tamaño influye en las propiedades fisicoquímicas de las sustancias. Las NPs pueden comportarse de manera diferente a escala macroscópica debido a la variación en la relación área superficial/volumen. Estas propiedades incluyen características térmicas, estructurales, químicas, mecánicas, magnéticas, ópticas y eléctricas (Aceves, 2009; Chacón-Patiño, 2011; Khan et al., 2019).

Entre las NPs más estudiadas recientemente se encuentran las de magnetita, debido a su baja toxicidad, alta estabilidad térmica, comportamiento superparamagnético y actividad catalítica. La magnetita se utiliza ampliamente en aplicaciones como catálisis, dispositivos electrónicos, biomedicina y remediación ambiental. Estas nanopartículas tienen un buen potencial de adsorción y degradación de contaminantes, por lo que pueden emplearse en tratamientos de efluentes (Masudi et al., 2020; Mohammed & Al-Zuheri, 2020). La degradación de contaminantes puede llevarse a cabo mediante procesos de oxidación avanzada (AOP) que generan especies altamente

reactivas. Uno de los métodos más prometedores es la reacción Fenton, especialmente en su versión heterogénea, que utiliza un catalizador sólido como las NPs de magnetita para facilitar la reacción en medio acuoso (Ver Figura 2). Esta catálisis genera una de las especies químicas más reactivas en soluciones acuosas: el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Machulek et al., 2012), el cual reacciona con moléculas orgánicas (como los colorantes) a alta velocidad y sin selectividad causando su mineralización.

Figura 2

Proceso de oxidación tipo Fenton heterogéneo



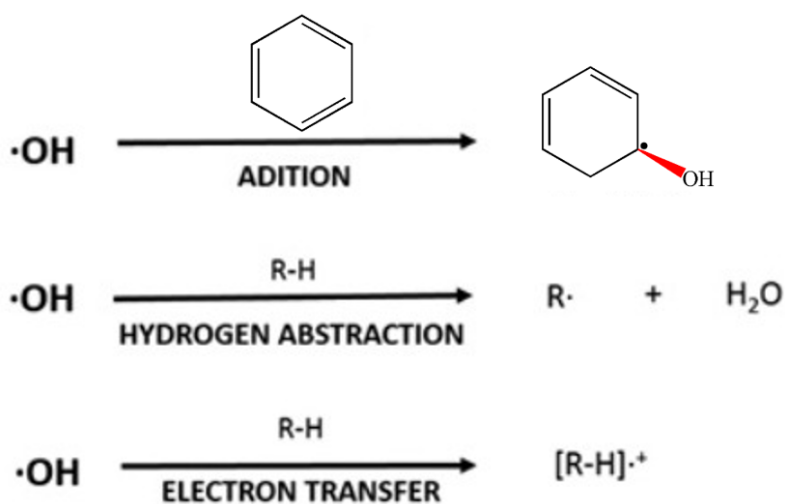
Nota. Adaptado de (Hussain et al., 2021)

El radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) puede atacar las moléculas del colorante mediante tres mecanismos: adición, abstracción de hidrógeno y transferencia de electrones, como se ilustra en

la Figura 3. En compuestos con estructuras aromáticas, como el índigo carmín, predomina la reacción por adición al anillo (Du et al., 2022). En esta reacción, el radical $\cdot\text{OH}$ realiza una escisión oxidativa de los enlaces dobles conjugados, que son los cromóforos responsables del color, lo que resulta en la remoción del color del agua (Valencia García et al., 2025).

Figura 3

Mecanismos de Reacción del Radical Hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)



Nota. Figura elaborada por el autor.

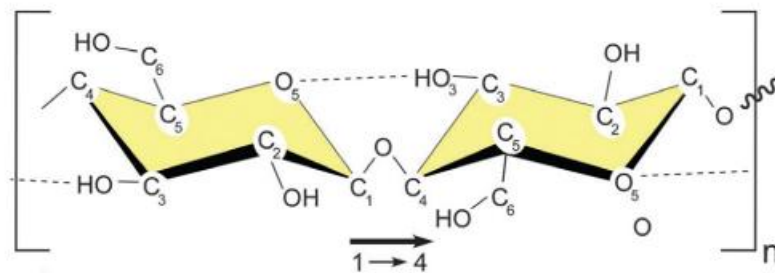
1.1.3 Reforzamiento con Nanocelulosa

Uno de los biopolímeros más usados en la formación de bionanocompositos es la celulosa, el polímero orgánico más abundante del planeta. Se encuentra en gran proporción en fibras naturales como el henequén, el sisal o el fique (Chacón-Patiño et al., 2013). Este polímero es un polisacárido resistente, fibroso e insoluble en agua, que cumple un papel integral en la estabilidad estructural de las paredes celulares de las plantas (Brigham, 2021). La celulosa está compuesta por cadenas

lineales de unidades de D-glucosa unidas por enlaces glicosídicos β -1,4 (Ver Figura 4) (Sun et al., 2016). Estas cadenas se agrupan en microfibrillas, las cuales se mantienen unidas mediante enlaces de hidrógeno intramoleculares y fuerzas intermoleculares de van der Waals (Murray Moo-Young, 2021).

Figura 4

Estructura molecular de la celulosa



Nota. Tomado de (Santos et al., 2021)

Las propiedades de la celulosa la hacen un material ideal para aplicaciones en biomedicina, catálisis, empaques, purificación de agua y materiales sostenibles. No obstante, su potencial se incrementa cuando se presenta en su forma nanométrica, conocida como nanocelulosa. Esta puede emplearse en la elaboración de membranas, hidrogeles, espumas, recubrimientos y soportes funcionales (Alle et al., 2021; Klemm et al., 2018a). Existen diversas rutas para la obtención de nanocelulosa, como la hidrólisis ácida, la oxidación mediada por TEMPO o la fibrilación mecánica (Zeng et al., 2021). Cada método produce nanocelulosa con diferente morfología, como las nanofibras de celulosa (CNF) o los nanocristales de celulosa (CNC).

Las CNF (20-100 nm de ancho y longitudes variables) están formadas por haces de estructuras flexibles (con regiones amorfas y cristalinas) entrelazadas. En cambio, los CNC (4-70

nm de ancho, 100–6000 nm de largo) son altamente cristalinos y no forman redes tridimensionales (Saito et al., 2007). Por su versatilidad, las CNF fueron seleccionadas en este estudio y obtenidas mediante oxidación de celulosa de fique mediada por el radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo). La oxidación de la celulosa mediada por TEMPO introduce grupos funcionales carboxilo y aldehído en la superficie de las nanofibras, aumentando su reactividad química. Estos grupos permiten la adsorción de iones metálicos en CNF, como Fe^{2+} y Fe^{3+} , gracias a las interacciones electrostáticas entre las cargas negativas de los carboxilatos y las cargas positivas de los iones metálicos (Alle et al., 2021). Uno de los problemas más comunes al usar NPs es su lixiviación. Sin embargo, al incorporar nanofibras de celulosa mediada por TEMPO (TOCN), se logra inmovilizar las nanopartículas mediante atrapamiento físico dentro de la red tridimensional de las nanofibras, así como por interacciones químicas con los grupos funcionales presentes en su superficie (Salama et al., 2023)(Y. Zhang et al., 2025). Además, la densa red de enlaces de hidrógeno de la TOCN aporta cohesión y refuerzo mecánico al material, lo que la convierte en un excelente agente de reforzamiento para sistemas con nanopartículas.

En las últimas décadas, se ha investigado ampliamente el uso de nanomateriales como refuerzos de matrices poliméricas. Ejemplos incluyen nanocompuestos de caucho natural, ácido poliláctico, epóxicos y poliestireno, todos con nanocelulosa como agente reforzante. Esto se debe a sus propiedades fisicoquímicas y a su alta relación superficie-volumen, que favorece las interacciones con nanopartículas o polímeros (Trache et al., 2020). La nanocelulosa también se ha utilizado en matrices compuestas tanto hidrófilas como hidrófobas, así como en materiales híbridos como los hidrogeles. Estos últimos son estructuras poliméricas tridimensionales altamente hidratadas, con propiedades viscoelásticas y capacidad de hinchamiento en medios acuosos, gracias a interacciones físicas o químicas entre sus cadenas (Heggset et al., 2019). Los hidrogeles

basados en CNF pueden absorber hasta 100 veces su peso seco en agua, presentan una estructura ramificada con superficie específica de 150–250 m²/g, y poseen excelentes propiedades mecánicas, como un módulo de Young de aproximadamente 140 GPa. Además, muestran comportamiento pseudoplástico incluso a bajas concentraciones (0,1–1% p/p) (Klemm et al., 2018b).

Los recubrimientos de nanocelulosa pueden mejorar las propiedades de los materiales, tales como resistencia química, abrasión, corrosión, retardantes de llama, permeabilidad, propiedades eléctricas, propiedades superficiales y propiedades mecánicas. Existen diversas técnicas para su aplicación, como sol-gel, deposición química de vapor (CVD), rociado en frío, autoensamblaje y recubrimiento por inmersión, cuya elección depende de la aplicación específica (Phuong Nguyen Tri, 2021). Los recubrimientos de CNF ofrecen alta resistencia mecánica y una excelente relación resistencia-peso. Las regiones cristalinas aportan rigidez y elasticidad, mientras que las amorfas brindan plasticidad y flexibilidad (Trache et al., 2020). Además, el módulo de Young específico axial de la celulosa nanométrica es superior al del acero y comparable al de la fibra de Kevlar (Dufresne, 2021). La celulosa en su estado nanométrico ha sido empleada como un agente de refuerzo en empaques barrera, sistemas antimicrobianos, recubrimientos anticorrosivos, textiles y biomateriales (Dastpak et al., 2021; Shin et al., 2018; Somsesta et al., 2024; Spagnuolo et al., 2022; Vara et al., 2020).

1.1.4 Congelamiento direccional

Una de las técnicas innovadoras para realizar recubrimientos de nanocelulosa se conoce como congelamiento direccional, la cual permite crear una estructura más ordenada y estable. Esta técnica posibilita el control de la orientación de las fibras de la nanocelulosa y la formación de poros alineados, lo que mejora las propiedades mecánicas como recubrimiento. Esto se debe a que

genera una estructura más densa, ordenada y estable, proporcionando una mayor estabilidad térmica y resistencia mecánica para el material a reforzar (Munier et al., 2016). Por ejemplo, en su aplicación para bionanocompositos de fibras de fique se aumenta la estabilidad de esta estructura no solo por al alineamiento físico de las nanofibras producto del congelamiento direccional, sino también a la formación de una serie de interacciones químicas principalmente enlaces de hidrógeno, entre los grupos funcionales de la nanocelulosa ($-COOH$, $-COO^-$) y la superficie de la fibra de fibra fique ($-OH$), así como atracciones electrostáticas entre ambos componentes del bionanocomposito (Isogai et al., 2011).

Asimismo, el congelamiento direccional permite control preciso del espesor y la uniformidad del recubrimiento, lo que mejora sus propiedades ópticas y superficiales. Todas estas mejoras aumentan significativamente el rendimiento del recubrimiento de nanocelulosa y, a su vez, amplían el rango de aplicaciones en las que estos reforzamientos pueden ser utilizados, mejorando también su viabilidad comercial.

En consecuencia, el ordenamiento físico generado por el congelamiento direccional combinado con las interacciones químicas de la superficie del bionanocompósito puede potenciar significativamente la adhesión y estabilidad del recubrimiento. Esto evidencia que este tipo de congelamiento es especialmente adecuado para el desarrollo de materiales compuestos con fibras naturales.

1.1.5 Aspectos del recubrimiento

Uno de los aspectos más importantes en el estudio de la nanocelulosa oxidada a través de TEMPO (TOCN) es el estudio de su estabilidad coloidal, que se puede estudiar específicamente a través del potencial zeta (ζ). Este parámetro indica la diferencia de voltaje existente entre la capa

de Stern (la capa que incluye iones adsorbidos que están unidas de forma permanente a la superficie de una partícula) y la capa difusa de iones en el líquido circundante, proporcionando así una estimación aproximada de la cantidad de carga eléctrica en la superficie de las partículas suspendidas (Smith et al., 2017).

La suspensión de TOCN en medios acuosos puede permanecer suspendida por largos períodos debido a la repulsión electrostática entre los grupos iónicos ubicados en cada superficie de fibra. Por lo tanto, se observa que cuando ζ tiene valores absolutos muy altos, ~ 30 mV proporciona un buen valor, para la mayoría de las superficies cargadas orientadas, hay suficiente carga para generar repulsiones electrostáticas que superan las atracciones de van der Waals y la concentración de los sistemas se mantendrá estable con el tiempo. Mientras que si se obtienen valores de potencial ζ con números moderados de -10 a 30 mV, las fuerzas de atracción tienden a predominar sobre las repulsiones electrostáticas lo que genera que la estabilidad se vea un poco comprometida dependiendo de algunos parámetros adicionales como la concentración de partículas u otros aditivos. Aún más, cuando el potencial ζ tiene un valor de aproximadamente 0 a ± 10 mV se debe asumir que las fuerzas de atracción son mucho mayores que las fuerzas de repulsión, lo cual conduce a procesos rápidos de coagulación o floculación que afectan de manera significativa la estabilidad del sistema coloidal (Bhattacharjee, 2016).

Diversos estudios han expuesto que los valores de potencial zeta (ζ) están ampliamente relacionados con la cantidad de carboxilatos (COO^-) generados durante la oxidación de celulosa mediada por TEMPO, aportando una carga superficial negativa. A mayor cantidad de grupos carboxilatos presentes en TOCN, mayor es el valor del potencial zeta (ζ) (Park et al., 2024a; X. T. Y. Zhang et al., 2025), promoviendo suspensiones coloidales más estables. Simultáneamente, como se nombró anteriormente, la carga negativa de los carboxilatos puede comportarse como

sitios de anclaje electrostático para NPs metálicas como las de la magnetita Fe_3O_4 , que tiene cationes metálicos (Fe^{2+} y Fe^{3+}), en los cuales se pueden generar atracciones electrostáticas o enlaces de coordinación ($-\text{COO}^- - \text{Fe}$) (Korpany et al., 2017), que pueden proteger las NPs y reducir la lixiviación de estas. Por tanto, el estudio del potencial zeta (ζ) puede exhibir características de la calidad del recubrimiento presente en los bionanocompositos.

1.1.6 Técnicas de caracterización utilizadas

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permitió la identificación de los óxidos de hierro depositados en la superficie de las fibras de fique (Douglas A. Skoog, 2008). Por otro lado, Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo ICP-OES pudo determinar con alta precisión la cantidad de hierro disponible en la muestra de los bionanocompositos que se usaron en todo el estudio (Henríquez et al., 2008).

Asimismo, la microscopía electrónica de barrido (SEM) demostrara las diferencias morfológicas de los diferentes bionanocompuestos realizados (Douglas A. Skoog et al., 2008).

También, el progreso de la reacción de degradación oxidativa del colorante puede ser seguido mediante espectroscopia UV-Vis (Pitts, 2018). Y para realizar la medición y comparación de la lixiviación de las NPs de Fe se hizo uso de fluorescencia de rayos X para hacer el respectivo análisis elemental a las aguas resultantes después del proceso de degradación de los colorantes.

2. Antecedentes

En la industria cosmética, se presentan aguas residuales ricas en compuestos orgánicos y sólidos (Moreno, 2018) en suspensión. Por esta razón, la mayoría de las fábricas de cosméticos usan flotación por aire para eliminar dichos componentes. Sin embargo, las aguas residuales permanecen llenas de compuestos tóxicos después de este tratamiento. Para solucionar este problema, unos investigadores en Polonia hicieron uso de un catalizador que tuviera la capacidad de realizar procesos avanzados de oxidación, en este caso, magnetita y hematita. En este estudio, se realizaron pruebas con la presencia y ausencia de luz, en donde la mejor eficiencia de tratamiento se dio cuando se usó luz. Lo anterior, se demostró debido a que se obtuvieron remociones hasta del 75,7% para compuestos orgánicos y 90,5% para nitrógeno (Marcinowski et al., 2020).

También se ha empleado la magnetita para la eliminación de productos como, el acetaminofén y cafeína, ya que estos están presentes en de aguas residuales. En una investigación, realizaron la degradación fotocatalítica de estos contaminantes utilizando NPs de magnetita y hematita. Además, se observó que la separación de la solución cuando se completaba la reacción era sencilla, esto, gracias a las propiedades magnéticas de estas NPs. En este estudio, se usaron tres tipos de NPs a base hematita. Los materiales con mayor eficiencia fotocatalizadora fueron las que tenían un núcleo de magnetita y una cáscara de hematita. Con este material, la degradación

fotocatalítica del acetaminofén y la cafeína se llevó a cabo en 45 y 60 minutos, respectivamente (Fernandes et al., 2021).

En los últimos años, el consumo excesivo de polímeros derivados del petróleo ha generado un impacto negativo en el medioambiente. Por esta razón, se empezaron a incentivar estudios que aprovecharan materiales de origen natural, respetuosos con el medio ambiente, que pudieran ser usados en diversas aplicaciones. Uno de los materiales innovadores es el hidrogel de nanocelulosa, el cual ha demostrado tener una alta porosidad y gran capacidad de retener agua, pudiendo llegar a absorber hasta 100 veces (en peso) su peso seco. Además, este gel conserva las interesantes propiedades de la propia celulosa, como sus propiedades mecánicas, biodegradabilidad y su funcionalidad química. Por lo anterior, se ha confirmado que el hidrogel puede ser aplicado en varios campos, por ejemplo, en aplicaciones biomédicas, adsorción, aislamiento térmico, almacenamiento de energía, separación, blindaje contra interferencias electromagnéticas o reforzamiento de materiales (Yiming Chen et al., 2021). En un estudio reciente, en unas pruebas para un proceso de teñido para la industria textil, se buscaba que la fijación de tintes fuera más efectiva con el fin de reducir el consumo de agua. Por lo tanto, se hizo uso de unos nanocompositos de hidrogel de celulosa combinados con diferentes colorantes reactivos que se unen covalentemente a los grupos hidroxilo de la celulosa durante el proceso de teñido, en donde después de 10 ciclos de lavado, los colorantes continuaron con una fijación de color de más del 90%. Además, el estudio sugiere que los hidrogeles de NFC pueden ser utilizados para aumentar la eficiencia de textiles y para mitigar la contaminación del agua; debido a alta adsorción de colorantes y otros compuestos (Liyanapathiranage et al., 2020).

En un estudio reciente, se realizó una preparación del aerogel de nanocelulosa reticulado mediante liofilización y esterificación. El aerogel que realizaron tenía una microestructura celular

tridimensional con densidad ultrabaja y una muy alta porosidad. Se llevó a cabo una deposición química de vapor con hexadeciltrimetoxisilano, en donde el aerogel de nanocelulosa mostró superhidrofobicidad estable y superoleofilicidad. En este estudio se obtuvo una adsorción muy eficiente tanto para solventes orgánicos como aceites. También se realizó una prueba en la que se sometía a 30 ciclos, y se apreció que la adsorción se mantuvo elevada, lo que demuestra una impresionante capacidad de reutilización (Shang et al., 2021).

En otro estudio para la remediación de aguas residuales se hizo uso de dos hidrogeles de goma guar y agente de entrecruzamiento (BX), uno con la presencia de nanocelulosa y otro sin esta, con el fin de investigar su capacidad de eliminar colorantes como el azul de metileno de soluciones acuosa. Los resultados demostraron que el que tenía una ausencia del hidrogel de nanocelulosa tuvo dos ciclos de reuso con una eliminación de colorante del 84,12% en su primer ciclo y un 43,6% en su segundo ciclo, mientras que el nanocompuesto con presencia del hidrogel de nanocelulosa tuvo hasta 4 ciclos de reuso y obtuvo una eliminación de colorante del 98,8% en su primer ciclo y 64,58 en el cuarto ciclo, lo que sugiere que el hidrogel con nanocelulosa tiene una mayor capacidad de reciclabilidad y adsorción de contaminantes como el azul de metileno (Rana et al., 2024).

En la búsqueda de recubrimientos basados en nanomateriales ecológicamente amigables y de bajo costo, la nanocelulosa se usó para reforzar las fibras de yute para la fabricación de telas punzonadas. En dicho estudio se buscó evaluar el desempeño mecánico para dos casos, con tratamiento químico y sin tratamiento químico a las fibras de yute. Los resultados revelaron una mejoría de las propiedades mecánicas al haber un tratamiento químico y un rociado de nanocelulosa (Jabbar et al., 2020b). De manera similar, en otra investigación, la nanocelulosa se roció para formar un recubrimiento en una matriz de vidrio orgánico-inorgánico. La adición del

polímero mejoró propiedades como, transmitancia óptica, dureza, energía de fractura y durabilidad. Lo anterior se evaluó mediante estudios de la morfología del nanocomposito y la interacción entre nanocelulosa y la matriz (Ansari et al., 2018).

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

Estudiar los efectos de reforzar un bionanocomposito de fibras de fique y nanopartículas de Fe_3O_4 con nanocelulosa, sobre la remoción de color en aguas.

3.2. Objetivos Específicos

Sintetizar y caracterizar un material bionanocompuesto de fibras de fique y nanopartículas de Fe_3O_4 reforzado con nanocelulosa.

Estudiar los efectos de la presencia y ausencia del reforzamiento de nanocelulosa sobre el desempeño del bionanocomposito en la remoción de color en soluciones modelo.

4. Metodología

4.1 Etapa 1: síntesis y caracterización de un material bionanocompuesto de fibras de fique y nanopartículas de Fe_3O_4 reforzado con nanocelulosa.

4.1.1 *Pretratamiento de las fibras de fique*

Las fibras de fique fueron sometidas a un proceso de cepillado y a un baño de ultrasonido (Branson CPX3800, 40 kHz, 130 W) para eliminar residuos de material vegetal, lignina, clorofila, carbonatos y saponinas. Posteriormente, se secaron a 60 °C durante 24 horas. Luego, se realizó un proceso de alcalinización con agua destilada y una solución de NaOH al 6% durante 3 horas. Finalmente, las fibras fueron lavadas con agua destilada y secadas nuevamente a 60 °C por 24 horas (Chacón-Patiño et al., 2013).

4.1.2 *Síntesis del bionanocomposito (BNC)*

Se mezclaron soluciones de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en relación molar 1:1. Las fibras alcalinizadas se sumergieron en esta solución, mientras se añadía amoníaco gota a gota hasta pH 10. La mezcla se dejó reposar durante 1 hora. Posteriormente, se aplicó ultrasonido (SONICS Vibra Cell VC, 20 kHz, 750 W) durante 10 minutos. Finalmente, las fibras fueron lavadas y secadas a 60 °C por 24 horas.

4.1.3 *Tratamiento de fibras de fique, deslignificación y extracción de nanocelulosa*

La fibra de fique cruda se sumergió durante 1 hora en un baño de ultrasonido (Branson CPX3800, 40 kHz, 130 Watt) con agua destilada y luego se secó en horno a 60 °C por 24 h. Posteriormente, se cortaron en segmentos de 1 cm y se sumergieron 8 g de fibra en 100 mL de una solución de H_2O_2 al 10% (m/m) a pH 11,5 para eliminar hemicelulosa y lignina. Esta mezcla se

mantuvo en un baño ultrasónico durante 2 horas a 70 °C. Luego, las fibras deslignificadas se lavaron con agua destilada y se secaron a 60 °C por 24 horas.

Para la extracción de la nanocelulosa, se suspendió 1 g de fibra deslignificada de fique en 100 mL de agua. Se disolvieron 16 mg de TEMPO y 100 mg de bromuro de sodio en agua destilada, y se agregaron lentamente a la suspensión. Se añadió NaClO (0,037 mol) gota a gota para iniciar la reacción de oxidación, manteniendo el pH a 10,5 con NaOH 0,5 N. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente en un baño ultrasónico. La celulosa oxidada, conocida como nanofibras de celulosa oxidadas por TEMPO (TOCN, por sus siglas en inglés *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*), (TOCN), se centrifugó a 4700 rpm durante 15 minutos con agua ultrapura hasta alcanzar pH neutro. Finalmente, las suspensiones acuosas de TOCN se desintegraron mecánicamente mediante sonicación (Sonics Vibra-Cell VC750, 20 kHz, 750 W) durante 10 minutos (pulsos 1:1) al 40% de amplitud (Ovalle-Serrano, Gómez, et al., 2018).

4.1.4 Reforzamiento del bionanocomposito de fibras de fique- Fe_3O_4 con nanocelulosa (TOCN)

El reforzamiento se realizó mediante congelamiento direccional, logrando una congelación controlada en la que los cristales de hielo crecen de forma ordenada y alineada. (Chen et al., 2019). Se sumergieron 2 g de bionanocompuesto en 25 mL de TOCN al 0,1% y 0,2% durante 1 hora. Las muestras se colocaron en bolsas tipo Ziploc dentro de una hielera con agua suficiente para cubrirlas completamente. Luego, se congelaron durante 24 horas a -17 °C. Posteriormente, se descongelaron gradualmente durante 3 horas, agregando 10 mL de etanol cada 30 minutos. Finalmente, los bionanocompuestos reforzados se secaron lentamente a 50 °C durante 5 días. Para confirmar el éxito del congelamiento direccional, se congeló agua y TOCN por medio de procesos de

congelamiento direccional y no direccional. El hielo obtenido por congelamiento direccional mostró cristales alineados y un aspecto más transparente, mientras que el hielo convencional fue opaco. Se produjeron tres bionanocompuestos: uno sin reforzamiento (BNC) y dos con reforzamiento a diferentes concentraciones de TOCN (0,1% y 0,2% m/m), denominados BNC R 0,1 y BNC R 0,2.

4.1.5 Caracterización de TOCN

4.1.5.1 Titulación conductimétrica.

Se tuvo en cuenta el estudio reportado por Habibi (Habibi et al., 2006) y se tomaron 50 mg de TOCN de fibra de fique para ser llevados a pH 2 usando una solución de HCl 0,01 M. La mezcla se agitó durante 30 minutos para asegurar la protonación de los grupos carboxilato. Posteriormente, la solución resultante se tituló con una solución básica de NaOH 0,01 M. A partir del análisis del comportamiento de la conductividad de la solución, se determinaron tanto el grado de oxidación conductimétrica como el contenido de carboxilatos generados durante la oxidación vía TEMPO (Buffa et al., 2016). Las mediciones se realizaron por triplicado. Los cálculos de los parámetros Grado de Oxidación (DO) y contenido de carboxilato (σ) se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones (1) y (2):

$$DO = \frac{162 \times c \times (V_2 - V_1)}{m - 36 \times c \times (V_2 - V_1)} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{c \times (V_2 - V_1)}{m} \quad (2)$$

Donde: c representa la concentración de la base NaOH (mol/L), los volúmenes V_1 y V_2 representan las cantidades características de la neutralización dadas por el NaOH (en L), m es la masa usada de TOCN (en g) y 36 es el valor generado en la diferencia del peso molecular de la sal sódica de una fracción de ácido gluciurónico (198 g/mol) y el de la unidad de la anhidroglucosa (162 g/mol) y el de la sal sódica de una fracción de ácido glucurónico (198 g/mol).

4.1.5.2 Potencial Z (ζ).

Mediante el uso del equipo ZetaSizer ZS90 de Malvern Analytical, se realizaron mediciones por triplicado del potencial zeta. La solución de TOCN al 0,79% m/m fue diluida a concentraciones de 0,1%, 0,01% y 0,005% m/m. Las muestras se colocaron en celdas DTS-1070 y se insertaron en el equipo para medir el potencial zeta a partir de la movilidad electroforética.

4.1.6 Caracterización del bionanocomposito antes y después del reforzamiento.

4.1.6.1 Difracción de Rayos.

Se hizo uso de un difractómetro marca Bruker modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci para analizar los sólidos remanentes en la mezcla de reacción de la síntesis de los bionanocompuestos. Se empleó radiación Cu $K\alpha_1$ y un detector de área Lineal LynxEye. Posteriormente, la identificación de las fases cristalinas se realizó usando la base de datos del software Crystallographic Search-Match.

4.1.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Antes de introducir las muestras en el equipo SEM, se sometieron a un tratamiento de “sputtering”, para recubrirlas con una capa fina de oro pulverizado bajo vacío. Este recubrimiento garantizó una conductividad adecuada sin alterar la topografía superficial original. Las imágenes SEM se tomaron con el equipo Tescan modelo MIRA 3 FEG-SEM QUANTA, bajo las siguientes condiciones: Modo de alto vacío, voltajes de aceleración: 10 y 30 kV, detectores: Everhart-Thornley (SE) y Back Scattered Electron Detector tipo SSD (BSE).

4.1.6.3 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X (TXRF)

Se utilizó el equipo S2 Picofox de Bruker, con un tubo de rayos X de ánodo de molibdeno (Mo), para realizar análisis elemental de las aguas tratadas y evaluar la lixiviación de hierro.

4.2 Etapa 2: estudio de los efectos de la presencia y ausencia del reforzamiento de nanocelulosa sobre el desempeño del bionanocomposito en la remoción de color en soluciones modelo y reales.

Se realizaron ensayos de degradación en los que se agregaron 200 mg de bionanocompuesto, con y sin reforzamiento, en un vaso de precipitados de 50 mL con un agitador magnético. Se adicionaron 20 mL de una solución acuosa de índigo carmín con una concentración de 100 ppm. Posteriormente, se ajustó el pH de la solución a 3 y se añadieron 40 μ L de H₂O₂ al 30%, manteniendo la temperatura a 40 °C. El proceso se llevó a cabo bajo agitación constante, y se cronometró el tiempo hasta que la solución perdiera completamente su color. En ese momento, se tomó una alícuota para ser analizada mediante espectroscopía UV-Vis, con el fin de monitorear

la reacción (Ravelo Nieto, 2013). Luego, el bionanocompuesto fue lavado con agua para ser reutilizado de inmediato.

Se evaluó la cantidad de ciclos de reuso para la remoción de color, estableciendo un tiempo máximo de 10 minutos para los tres bionanocompuestos (BNC, BNC R 0,1 y BNC R 0,2), con el fin de analizar su capacidad de remoción de color tras múltiples reutilizaciones.

Por otro lado, en los estudios con aguas reales de la industria textil, se aplicaron las mismas condiciones experimentales que en la solución modelo. Durante el tratamiento, se tomaron alícuotas de la solución cada 5 minutos. Se realizaron cuatro ciclos de reuso para BNC y BNC R 0,2, con monitoreo por espectroscopía UV-Vis durante un periodo total de 4 horas.

Asimismo, para comparar la estabilidad de las nanopartículas, se realizó un análisis elemental a todas las aguas resultantes de esta etapa mediante el equipo S2 Picofox de Bruker, utilizando fluorescencia de rayos X (TXRF) con un tubo de rayos X de ánodo de molibdeno (Mo).

5. Resultados y discusión

5.3 Caracterización del bionanocomposito

5.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica SEM permite observar y determinar la morfología de las fibras en distintos estados: sin modificar, alcalinizadas, con síntesis in situ de NPs y recubiertas con nanocelulosa. En las Figuras 5 y 6 se muestran las micrografías de este estudio, donde se puede ver que las fibras están formadas por microfibrillas con estructura helicoidal, las cuales son responsables de su elasticidad y resistencia mecánica (Ovalle-Serrano et al., 2013). Las fibras presentan una superficie rugosa y estriada, con una gran variedad de canales longitudinales, característicos de fibras naturales lignocelulósicas como el fique, los cuales son el resultado de los haces de microfibrillas de celulosa contenidos dentro de la fibra (Dai & Fan, 2013; Mwaikambo & Ansell, 2002). Además, se logran distinguir irregularidades superficiales o cavidades con potencial para actuar como soporte o como sitios de anclaje para la síntesis y deposición de nanopartículas de óxidos metálicos, gracias a la característica porosa de las fibras y a la presencia de grupos funcionales reactivos en su superficie (Liet al., 2007). En las fibras crudas se observan fragmentos propios del proceso de extracción de las fibras, que podrían corresponder a pigmentos vegetales, residuos sólidos orgánicos o inorgánicos, como partículas de tierra o minerales, considerados impurezas (Véase Figura 5) (Ovalle-Serrano et al., 2013).

En el caso de la fibra alcalinizada, en la imagen macroscópica se observa una tonalidad amarilla tras su tratamiento. La alcalinización con NaOH rompe los enlaces β -O-4 de la lignina y genera grupos carbonilo que se oxidan a grupos aldehídos y diquinonas conjugadas, que son

cromóforos que permiten ver el color amarillo (Ahn et al., 2019). Desde una perspectiva microscópica, se aprecia una superficie más ordenada y definida, con menos impurezas visibles, lo que indica una eliminación parcial de componentes no celulósicos como hemicelulosa y lignina, evidenciando así los efectos del tratamiento alcalino (Rosa et al., 2010). Se aprecia un pequeño fragmento adherido a la superficie, que podría corresponder a una impureza no completamente eliminada durante el tratamiento.

El tratamiento alcalino descompone los enlaces de hidrógeno en la celulosa de la fibra de fique, lo que provoca la separación de fibrillas y aumenta la accesibilidad de los grupos hidroxilo (-OH) en su superficie (Panthapulakkal & Sain, 2015). Esto hace que la fibra sea más hidrofílica, favoreciendo las interacciones con matrices poliméricas y nanopartículas metálicas. Además, modifica el entorno electrostático de las fibras, lo que incrementa su capacidad para adsorber cationes metálicas como Fe^{2+} y Fe^{3+} , facilitando así la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro, método empleado en este estudio (Mwaikambo & Ansell 2002)

El tratamiento alcalino descompone los enlaces de hidrógeno en la celulosa de la fibra de fique, lo que provoca la separación de fibrillas y aumenta la accesibilidad de los grupos hidroxilo (-OH) en su superficie (Panthapulakkal & Sain, 2015). Esto hace que la fibra sea más hidrofílica, lo que favorece las interacciones con matrices poliméricas y nanopartículas metálicas. Además, modifica el entorno electrostático de las fibras, lo que incrementa su capacidad para adsorber cationes metálicas como Fe^{2+} y Fe^{3+} , facilitando así la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro, método empleado en este estudio (Mwaikambo & Ansell, 2002).

Adicionalmente, en la Figura 6 se presenta la imagen macroscópica y la micrografía del bionanocomposito (BNC). Se observa un cambio evidente en la coloración de las fibras, asociado a la incorporación de óxidos de hierro. Este mismo fenómeno se confirma a nivel microscópico,

donde la micrografía revela la presencia de partículas aglomeradas sobre la superficie de la fibra, correspondientes a dichos óxidos. También se presenta la imagen macroscópica y la micrografía del bionanocomposito (BNC) reforzado con nanocelulosa (TOCN). A nivel macro se observa presencia de TOCN sobre la superficie de las fibras. De igual manera en la micrografía se distinguen láminas adheridas a la superficie del material, correspondientes a la nanocelulosa. En algunas zonas, la adhesión no es completamente uniforme, lo que podría deberse a manipulaciones durante los diferentes usos de las muestras o a procesos de degradación por exposición a humedad y variaciones térmicas a lo largo del tiempo.

Figura 5

Clasificación de las fibras con su respectiva micrografía SEM


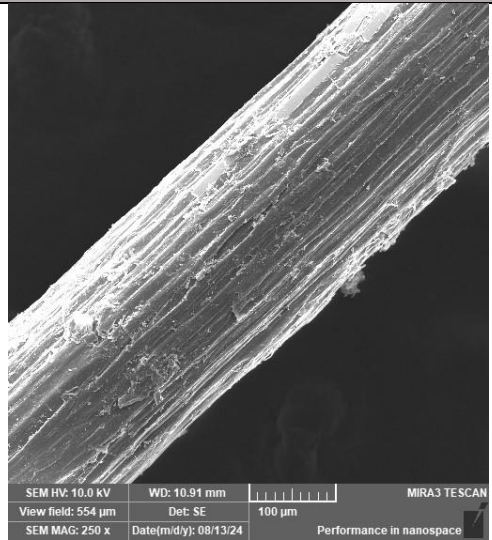

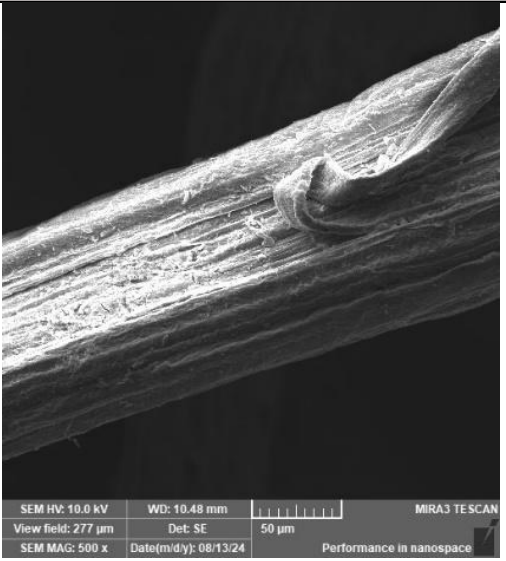
Tipo de Material	Imagen Macroscópica	Imagen SEM
Fibra de fique cruda		



Figura 6

Clasificación de los bionanocompositos con su respectiva micrografía SEM

<p>Tipo de Material</p>	<p>Imagen Macroscópica</p>	<p>Imagen SEM</p>
<p>BNC</p>		

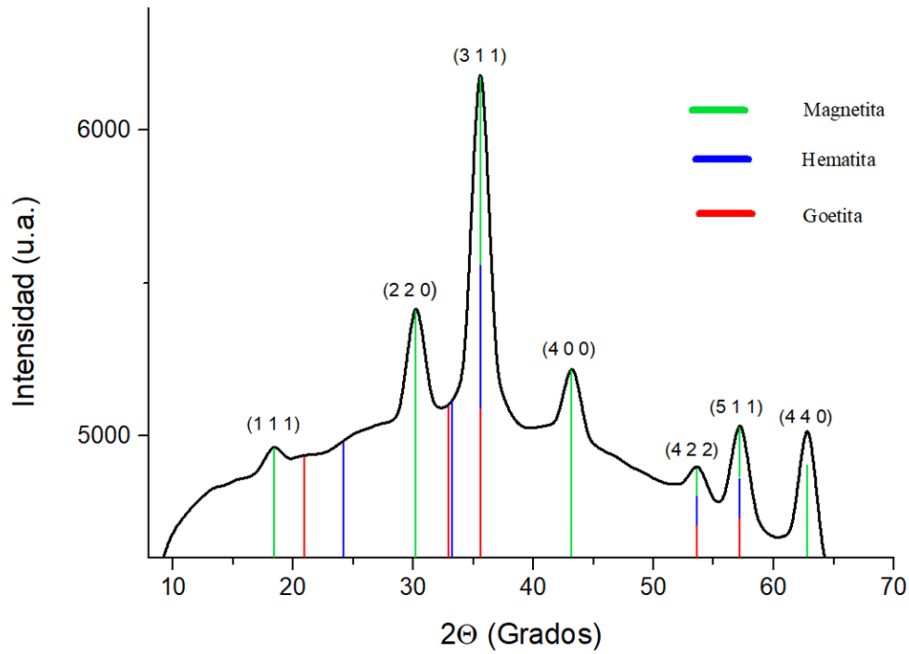


5.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se muestran en la Figura 7. Debido a la heterogeneidad de la muestra, no fue posible obtener un difractograma libre de ruido con las fibras del biocomposito. Por esta razón, se optó por analizar la solución resultante de la reacción y examinar los óxidos de hierro que se forman durante la coprecipitación. Se anticipaban tres posibles resultados en el difractograma, correspondientes a patrones de difracción característicos de algunos óxidos de hierro, como magnetita, hematita o goetita. Los valores teóricos y su relación con los índices de Miller de estos óxidos se muestran en las tablas 1, 2 y 3.

Figura 7

Patrones experimentales y teórico de difracción de óxidos de hierro



En el difractograma de rayos X obtenido del precipitado de la síntesis presenta los patrones de difracción con picos en las siguientes posiciones de 2θ (grados): $18,3^\circ$; $30,2^\circ$; $35,6^\circ$; $43,3^\circ$; $53,6^\circ$; $57,2^\circ$ y $62,8^\circ$ de la magnetita (Fe_3O_4), en donde las señales en $35,6^\circ$; $53,6^\circ$ y $62,8^\circ$ son características de los óxidos de hierro y se presentan en el difractograma obtenido. Sin embargo, la presencia del pico intenso en $30,2^\circ$ sólo se encuentra en la magnetita, asimismo, cada pico mostrado corresponde a todos los valores de la fase cristalina de la magnetita (Ver Tabla 3), lo que confirma que el proceso de coprecipitación empleado condujo a la formación de magnetita. Por otro lado, no se aprecian picos adicionales en $2\theta \approx 33,2^\circ$ y $24,2^\circ$ ni a $21,2^\circ$ y $33,3^\circ$ propios de la

hematita y goetita respectivamente, lo cual indica que no se presentaron impurezas significativas de otras fases de óxido de hierro al realizar la síntesis de nanopartículas.

Sin embargo, el pico intenso en $30,2^\circ$ sólo aparece en la magnetita. Además, cada pico corresponde a todos los valores de la fase cristalina de la magnetita (ver Tabla 3), lo que confirma que el proceso de coprecipitación empleado condujo a la formación de magnetita. Por otro lado, no se observan picos adicionales en 2θ , ni a $21,2^\circ$ ni a $33,3^\circ$, propios de la hematita y goetita, respectivamente, indicando que no se detectaron impurezas importantes de otras fases de óxido de hierro en la síntesis nanopartículas

El difractograma de rayos X obtenido del precipitado durante la síntesis muestra patrones de difracción con picos en las siguientes posiciones de 2θ (grados): $18,3^\circ$; $30,2^\circ$; $35,6^\circ$; $43,3^\circ$; $53,6^\circ$; $57,2^\circ$ y $62,8^\circ$ para la magnetita (Fe_3O_4). Las señales en $35,6^\circ$; $53,6^\circ$ y $62,8^\circ$ son características de los óxidos de hierro y están presentes en el difractograma. Sin embargo, el pico intenso en $30,2^\circ$ sólo se observa en la magnetita. Además, todas las señales de la magnetita aparecen en el difractograma (ver Tabla 3), lo que confirma que el proceso de coprecipitación empleado condujo a la formación de magnetita. Por otro lado, no se detectan picos adicionales en 2θ de $21,2^\circ$ ni de $33,3^\circ$, característicos de la hematita y la goetita, respectivamente. Esto indica que no se detectaron impurezas significativas de otras fases de óxido de hierro durante la síntesis de las nanopartículas.

Tabla 1

Reflexiones teóricas de los principales óxidos de hierro

Hematita	Goetita	Magnetita
----------	---------	-----------

2θ	Índices de Miller	2θ	Índices de Miller	2θ	Índices de Miller
24.21	(012)	21.2	(110)	30.21	(220)
33.21	(104)	33.3	(111)	35.69	(311)
35.72	(110)	36.5	(130)	43.44	(400)
54.14	(116)	45.6	(121)	57.25	(511)
62.26	(214)	53.3	(221)	62.85	(440)

Nota. Tomado de (Compeán-Jasso et al., 2008; Ghosh et al., 2012; Klemm et al., 2018b)

5.3.3 *Obtención de nanocelulosa (TOCN)*

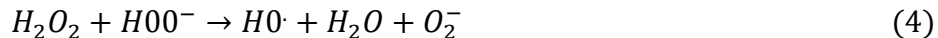
Las fibras de fique crudas se sometieron a un proceso de deslignificación con peróxido de hidrógeno alcalino (PHA), logrando un rendimiento de $72,1\% \pm 0,9\%$ tras eliminar lignina y hemicelulosa. Esto implica que se remueve el 27,9% de ligninas y otros compuestos orgánicos e inorgánicos de la fibra (Martínez-Ramírez et al., 2023). Este tratamiento se ha destacado por su efectividad en diversas investigaciones, dependiendo tanto del tipo de biomasa lignocelulósica como de las condiciones empleadas en el tratamiento estudiado.

Figura 8*Deslignificación de la fibra de fique*

Se han reportado estudios que realizaron procesos de deslignificación con PHA en diversos tipos de fuentes lignocelulósicas, como residuos agrícolas y biomamasas leñosas, incluyendo paja de maíz, cáscara de yuca y bambú. Estos estudios lograron valores de eficiencia en la deslignificación de aproximadamente 81%, 84% y 80%, respectivamente (Afifah et al., 2022; Mittal et al., 2017; Ummalyima et al., 2024). Los resultados confirman que la deslignificación es un tratamiento eficaz para la remoción selectiva de lignina y hemicelulosa, disminuyendo significativamente los grupos fenólicos, carboxílicos y acetilos que restringen la accesibilidad de la celulosa. Esta mayor exposición de grupos hidroxilo aumenta su reactividad y capacidad de modificación química, consolidando la deslignificación como una estrategia eficiente para producir biomateriales de alto valor, como recubrimientos de bionanocompositos poliméricos.(Deivy Andhika Permata et al., 2021; Rowell, 1984).

Como se muestra en las ecuaciones 3 y 4, en el proceso de deslignificación, el PHA actúa como un agente nucleofílico en forma del anión hidropéroxido (HOO^-) el cual se forma al activarse

el peróxido de hidrógeno en un medio alcalino por medio de radicales (OH^-) en donde se generan aniones superóxido (O_2^-) y agua sin dejar algún residuo tóxico (Ovalle-Serrano S, 2018). El anión hidroperóxido (HOO^-) es el responsable de atacar estructuralmente y de manera específica los grupos etilénicos y carbonilos aromáticos de la lignina, que son las especies cromóforas responsables del color amarillo de las fibras (Ver Figura 8) antes del tratamiento (More et al., 2021; Patrocinante et al., 2001). Después del procedimiento de deslignificación se observa la transformación de estos grupos cromóforos a no cromóforos por medio del blanqueamiento visible de las fibras de fique tratadas.



5.3.4 Oxidación vía TEMPO, tratamiento mecánico y titulación conductimétrica

Las fibras de fique deslignificadas fueron sometidas a una modificación química mediante la reacción de oxidación mediada por el radical aminoxilo estable (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) oxilo (TEMPO). Esta reacción ha demostrado ser una estrategia altamente efectiva debido a su comportamiento en medios acuosos, a su fácil regeneración y a la regioselectividad que presenta este proceso (Mazega et al., 2023; Serra-Parareda et al., 2021), lo que permite la funcionalización de fibras lignocelulósicas vegetales (Dong et al., 2020).

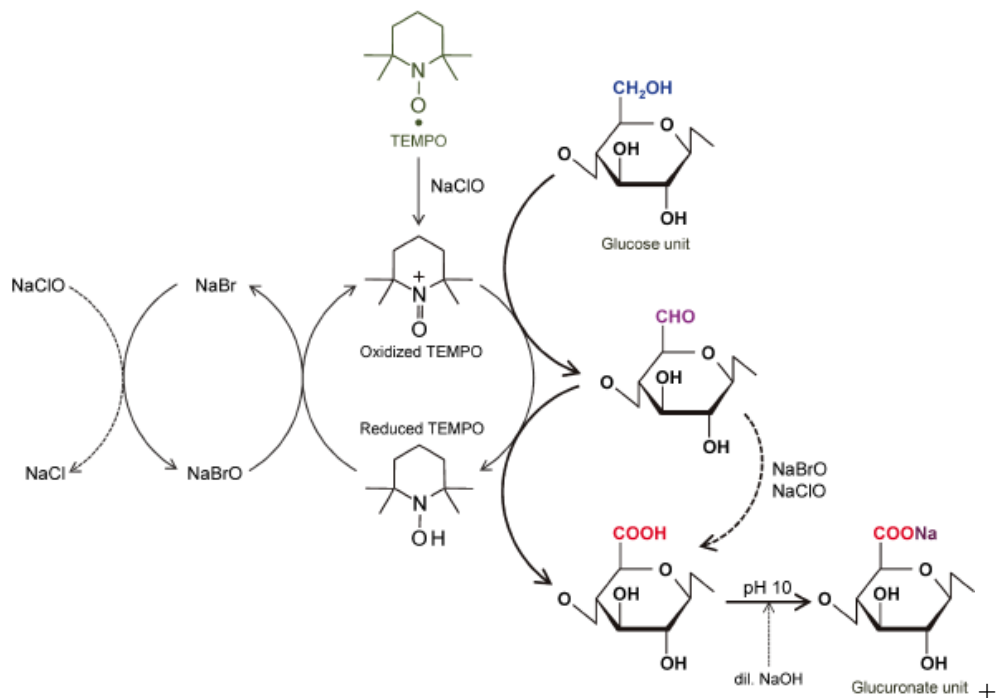
El proceso de oxidación con TEMPO tuvo como objetivo introducir grupos carboxilo de manera controlada en la posición C6 de las unidades de anhidroglucosa en la celulosa de la fibra de fique. Esto le confiere una densidad de carga superficial de tipo aniónico y también facilita la desfibrilación mecánica posterior para obtener nanofibras de celulosa esperadas (Guo et al., 2024; Tang et al., 2024). El mecanismo de oxidación se inicia con el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il) oxilo (TEMPO), que actúa como catalizador, el bromuro de sodio (NaBr) funciona como ccatalizador, mientras que el NaClO se usa como agente oxidante principal (Park et al., 2024b). La oxidación de la celulosa es un ciclo catalítico que inicia con la oxidación del radical TEMPO por el hipoclorito de sodio NaClO, formando el catión oxoamonio, como se muestra en la Figura 9. Este actúa como agente oxidante y reacciona con los grupos hidroxilo primarios, siendo responsable de eliminar selectivamente dos protones del enlace C6 de la celulosa y formando un grupo aldehído en esa posición. Luego, el grupo aldehído reacciona nuevamente con el catión oxoamonio, capturando un oxígeno donado por alguno de los reactivos iniciales, produciendo un ácido carboxílico que puede estar en su forma protonada o desprotonada, según las condiciones finales (Jara Uribe et al., 2020). En diversos estudios, se ha demostrado una relación proporcional entre la cantidad del oxidante NaClO y el grado de oxidación de la nanocelulosa de fuentes como el fique y raquis, sin embargo, cuando se llega a un exceso del agente oxidante se pueden generar reacciones secundarias como las escisiones de cadena (Martínez-Ramírez et al., 2023; Park et al., 2024c)

La reacción de oxidación de las fibras de fique mediante TEMPO alcanzó un rendimiento del $65.8\% \pm 4.4$. Los parámetros clave para evaluar este proceso son el grado de oxidación (DO), que señala la cantidad de grupos carboxilo añadidos a la estructura de la celulosa durante la oxidación, y la densidad de carga superficial, o la cantidad de carboxilato en la celulosa oxidada,

que mide los grupos carboxilo (-COOH) en la nanocelulosa y son responsables de la carga superficial de las nanofibras (Bakkari et al., 2019). En la nanocelulosa derivada de fibras de fique, el DO fue de $0,28 \pm 0,02$ y el contenido de carboxilato de $1,6 \pm 0,1$. Estos valores coinciden con los reportados en la literatura para diversas fuentes de celulosa, como fibra de fique, pulpa de madera, paja de arroz y fibras de eucalipto, que presentaron valores de 1,6; 1,75; 0,99 y 1,00, respectivamente (Alcántara et al., 2020; Besbes et al., 2011; Nechyporchuk et al., 2014; Ovalle-Serrano, Gómez, et al., 2018). Los datos anteriores están afectados por variaciones en las condiciones de reacción. Sin embargo, los valores obtenidos en este estudio muestran una cantidad de grupos carboxilo similar o mayor a la reportada en la literatura, lo que indica una alta eficiencia en la reacción de oxidación en fibras de fique bajo las condiciones seleccionadas.

Figura 9

Mecanismo de oxidación de celulosa utilizando un sistema TEMPO/NaBr/NaClO



Nota. Tomado de (Jara Uribe et al., 2020).

5.3.5 *Potencial Z (ζ)*

Para evaluar la estabilidad de las TOCN, se utilizó la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS), que permite cuantificar el potencial zeta. La suspensión de nanocelulosa mostró un potencial ζ de -55.84 ± 1.13 mV, lo que indica la carga eléctrica en la superficie y la estabilidad de la dispersión coloidal. Los valores absolutos de potencial ζ menores a 15 mV sugieren una tendencia a la aglomeración, mientras que valores superiores a 30 mV corresponden a una suspensión bien dispersa y estable, ya que las fuerzas de repulsión electrostática son lo suficientemente fuertes para evitar la agregación (Kaur et al., 2021; Smith et al., 2017). En otras investigaciones, se han reportado diferentes valores de potencial zeta de celulosa oxidada provenientes de distintas biomásas, en las que todos superan los -30 mV, tales como el raquis, bambú y fique, en los que se alcanzaron valores de -36 mV, -55 y -53 mV (Martínez-Ramírez et al., 2023; Ovalle-Serrano, Gómez, et al., 2018; Wu et al., 2017), respectivamente. Estos reportes sugieren que el resultado obtenido en este estudio se sitúa como un valor congruente con respecto a lo presentado en la literatura. Asimismo, como se muestra en la tabla 4, sugiere una relación proporcional entre la cantidad de grupos carboxilatos generados en la superficie y el valor absoluto del potencial zeta, demostrando que, a mayor cantidad de grupos carboxilatos, mayor potencial zeta y, por ende, mayor estabilidad en la suspensión, lo que los hace más prometedores para diversas aplicaciones.

Tabla 2

Comparación del potencial ζ y contenido de grupos carboxilato (CC) según la biomasa empleada.

Biomasa	Potencial Zeta (mV)	CC (mmol/g)
Bambú	-53	1.6
(Wu et al., 2017)	-48	1.4
	-44	1.2
Fique	-53	1.4
(Ovalle-Serrano, Gómez, et al., 2018)	-48	1.2
	-43	1.0
Este estudio	-56	1.6
	-46	1.4
	-41	1.2

5.3.6 DLS (Dynamic Light Scattering) par TOCN

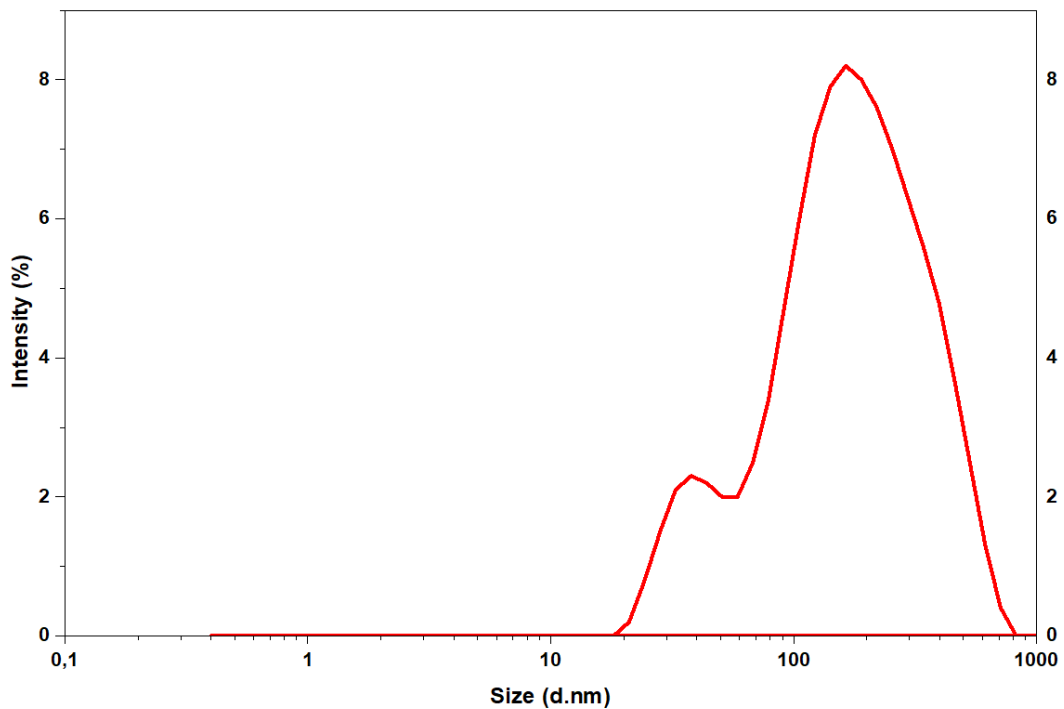
El análisis por Dispersión Dinámica de Luz (DLS) se realizó con una suspensión de TOCN al 0,1 % m/m. La Figura 10 muestra la distribución del tamaño de partícula de la suspensión de TOCN, presentando un perfil bimodal. La señal más intensa se encuentra en el rango de 150 a 200 nm, alcanzando un pico máximo en 164,2 nm. Los valores obtenidos por DLS claramente superan ampliamente la escala nanométrica (1-100 nm). La técnica de DLS proporciona una estimación del tamaño de partícula mediante el cálculo del diámetro hidrodinámico, lo que permite tener una idea cercana del tamaño real de las partículas. Sin embargo, pueden verse consideradamente influenciados por varios factores, como:

agregación, polidispersidad y las condiciones de la muestra como la carga superficial, la concentración (Martínez-Ramírez et al., 2023) y su morfología anisotrópica.

La técnica de DLS presenta limitaciones en el cálculo de los diámetros hidrodinámicos de partículas no esféricas, como es el caso de las nanofibras de celulosa de TOCN, que tienen una forma tipo varilla. El equipo tiende a medir preferentemente la longitud y no el grosor real de la fibrilla, dado que el diámetro hidrodinámico de una partícula no esférica está más relacionado con su dimensión longitudinal que con su anchura. Por lo tanto, se obtienen valores de diámetro hidrodinámico superiores a las dimensiones reales de las fibrillas presentes en la suspensión de TOCN de este estudio (Mao et al., 2017).

Figura 10

Distribución de tamaño de partícula de TOCN



Nota. Gráfico elaborado por el autor.

5.3.7 Reforzamiento del material

El análisis de los resultados usando diferentes técnicas de caracterización permitió establecer una relación directa entre la presencia de nanocelulosa y la eficiencia en la eliminación del color en soluciones modelo y reales. Los datos del análisis elemental por fluorescencia de rayos X TXRF mostraron que los elementos estaban distribuidos de manera homogénea en los bionanocompuestos, confirmando la eficacia del proceso de síntesis y del recubrimiento uniforme con oro en las muestras para SEM. Estas observaciones se complementaron con las imágenes obtenidas, que mostraron una estructura bien definida y una topografía adecuada para su uso en la remoción de contaminantes.

En cuanto a la comparación entre las soluciones modelo y las aguas residuales reales de la industria textil, se observaron diferencias significativas en el comportamiento de los bionanocompuestos con y sin reforzamiento con nanocelulosa. La adición de nanocelulosa mejoró notablemente la estabilidad y la reutilización de los bionanocompuestos, lo cual se confirmó mediante el monitoreo de la remoción de color y análisis elementales posteriores.

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos en diferentes tablas y figuras para una mejor comprensión y análisis detallado de los datos.

5.3.8 Ensayos de remoción

5.3.8.1 Ensayos de remoción de índigo carmín

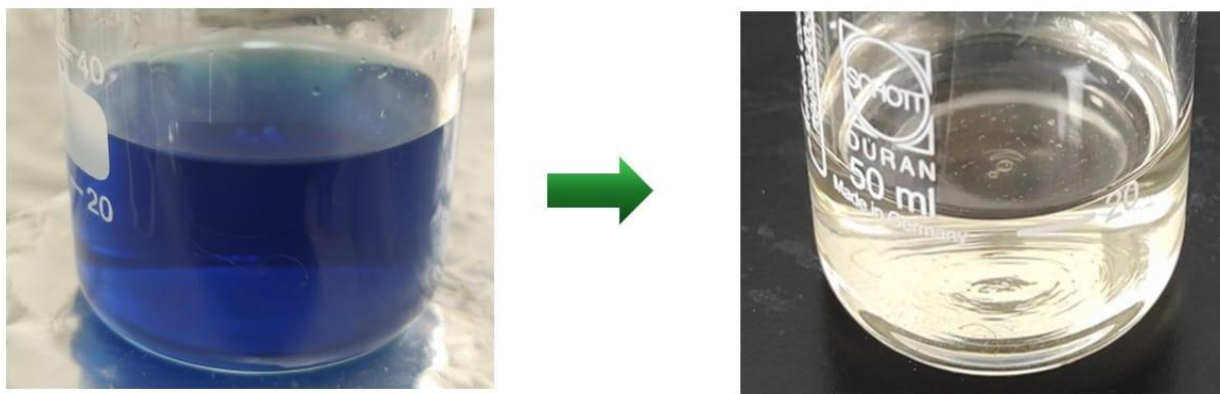
Se evaluó el desempeño de tres bionanocompuesto, BNC (Bionanocompuesto sin reforzamiento), BNC R 0,1 (Bionanocompuesto con reforzamiento de TOCN 0,1% m/m) y BNC

R 0,2 (Bionoanocompuesto con reforzamiento de TOCN 0,2 % m/m) elaborados en este estudio, a través de ensayos de remoción de color haciendo uso de una solución de 100 ppm de índigo carmín, el agente oxidante H_2O_2 y empleando el bionanocompuesto para ser el catalizador de la reacción fenton. Los datos de eliminación de color se obtuvieron mediante un espectrofotómetro UV-Vis, en el que se determinó la concentración del índigo carmín, considerando que su absorbancia máxima ($\lambda_{m\acute{a}x}$) es alrededor de 610 nm, según la literatura (Crema et al., 2020). Todos los experimentos se realizaron manteniendo el pH cercano a 3 y a 40 °C, con el fin de favorecer la reacción tipo Fenton.

En la Figura 11 se ilustran el estado inicial y final de la solución de índigo carmín después del tratamiento con los tres bionanocompositos evaluados (BNC, BNC R 0,1 y BNC R 0,2). Cada uno logró una eficiencia de remoción del 99%, como se aprecia por la desaparición de la tonalidad azul característica del colorante y la obtención de una solución casi incolora. Además, en la Figura 12 se muestra un espectro UV-Vis de cada solución tratada, donde se puede observar la desaparición de la banda de absorción en 610 nm, confirmando así la degradación del índigo carmín.

Figura 11

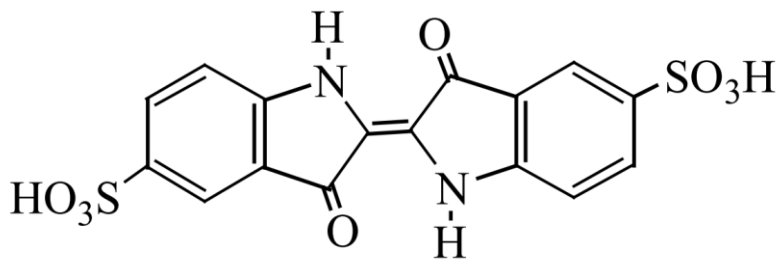
Degradación del colorante índigo carmín



La degradación de índigo carmín se explica considerando las condiciones experimentales estandarizadas de estudios previos, ya que el proceso Fenton es muy sensible a los cambios de pH. En este estudio, se utilizó un pH óptimo de 3, lo cual ha sido ampliamente validado por el grupo de investigación (Ravelo Nieto, 2013). En este valor de pH, la magnetita tiene una mejor interacción con las especies químicas en solución debido a que está por debajo del Punto de Carga Cero (PZC) del hierro, lo que indica que los iones de hierro están cargados positivamente (Fe^{+2} , Fe^{+3}) (Ojemaye et al., 2024). Esta característica superficial es perfecta para trabajar con el índigo carmín que tiene una naturaleza iónica debido a los grupos sulfato (SO_3^-) en su estructura molecular (Ver Figura 12).

Figura 12

Estructura molecular del índigo carmín

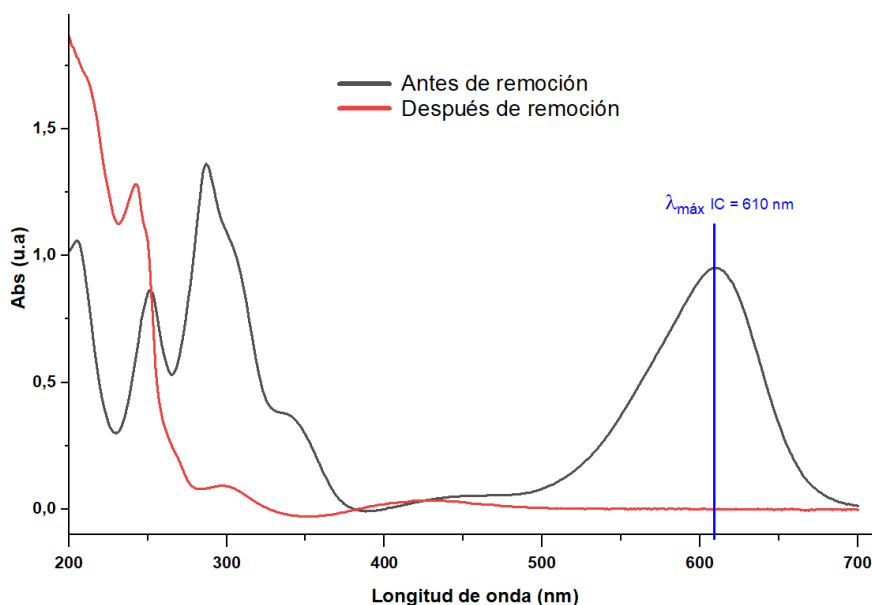


Nota. Tomado de (Ammar et al., 2006)

Por lo tanto, se genera una fuerte atracción electrostática entre el contaminante de carga negativa y el catalizador de carga positiva, lo que conduce a una degradación efectiva del índigo carmín como se muestra en la Figura 11. Además, los iones de hierro también producen una mayor cantidad de radicales hidroxilo a bajo pH (Lin et al., 2015; Talbot et al., 2021). Estos radicales hidroxilos son altamente oxidantes y no selectivos, características que les permiten atacar directamente al cromóforo del índigo carmín, que está ubicado en los enlaces C=C, responsables de la coloración azulada del compuesto (Vautier et al., 2001).

Figura 13

Ejemplo de espectro UV-Vis de los ensayos de remoción con índigo carmín



La otra parte del estudio consistió en evaluar la capacidad de reuso del material en ciclos repetidos. Se observó que, a medida que aumentaba el número de ciclos, la velocidad de degradación del índigo carmín disminuía, como se muestra en la Figura 13. Se determinó el número de ciclos de reuso hasta que la reacción de degradación alcanzó los 15 minutos. Es importante destacar que, aunque el tiempo de degradación aumentó, el porcentaje de remoción del índigo carmín se mantuvo constante en 99%.

Con base en los resultados experimentales obtenidos, se demostró que, en la etapa inicial, el material más rápido cinéticamente fue el bionanocompuesto sin recubrimiento, que degradó el colorante en menos de un minuto. Por otro lado, los bionanocompuestos con recubrimiento presentaron tiempos de degradación superiores, como se aprecia en la Tabla 5. Este comportamiento concuerda con lo que se ha reportado en diversas investigaciones, donde se ha observado que los recubrimientos suelen afectar la actividad catalítica inicial de materiales como la magnetita debido a que actúan como una barrera lo cual lleva a disponer de una menor cantidad

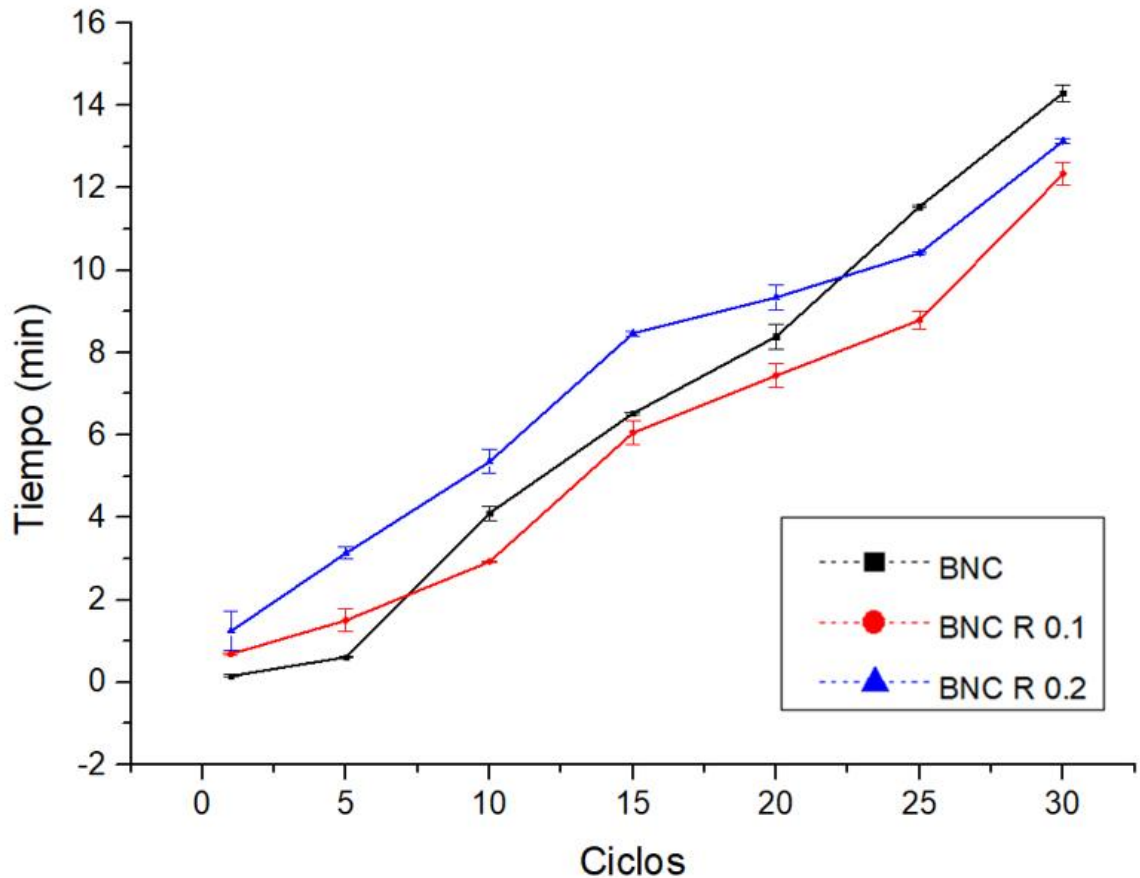
de sitios activos accesibles del catalizador para reaccionar con el respectivo contaminante (Do et al., 2017; Hosseini-Monfared et al., 2015). Por consiguiente, se podría afirmar que el bionanocompuesto sin reforzamiento en la primera etapa tenía una mayor área superficial de sitios activos, lo que conlleva una reacción Fenton más rápida (Bouzayani & Sanromán, 2024) y, por tanto, un tiempo de degradación menor en comparación con los otros materiales evaluados.

Por otro lado, en los ciclos intermedios de reuso, se observa que BNC R 0.2 mantiene una tendencia estable, sin embargo, continuó siendo el que tiene menor rendimiento catalítico, mientras que el BNC experimentó un declive en su cinética pese a tener una mayor disponibilidad de sitios activos, puesto que esa misma característica lo hace susceptible a una desactivación catalítica temprana debido a la lixiviación de los iones de hierro presentes en el bionanocompuesto resultando en una reducción de la densidad de sitios activos disponibles (Bouzayani & Sanromán, 2024; Pérez-Poyatos et al., 2022). Por el contrario, BNC R 0.1 presentó una cinética superior en la remoción de color, lo que indica que este material presenta un equilibrio entre la protección dada por el recubrimiento y el área superficial disponible del catalizador (Amiralian et al., 2020; Saipul Bahri et al., 2024).

En el ciclo 30, BNC mostró un tiempo de degradación de color de 15 minutos, lo que indica el material con menor desempeño catalítico en los últimos ciclos de reuso. En contraste, los dos bionanocompuestos con recubrimiento de TOCN obtuvieron valores cercanos a 12 minutos, lo que demuestra que el recubrimiento ha mejorado significativamente el material, permitiéndole soportar un mayor número de ciclos de reuso. Dicha mejora se debe a la unión de los tres componentes del bionanocompuesto (Fique, NPs, TOCN), que forman una red polimérica tridimensional, confiriéndole al material una mayor densidad y estabilidad estructural (Kong & Wilson, 2018).

Figura 14

Tiempo de degradación en función de los ciclos de reuso de los bionanocompuestos



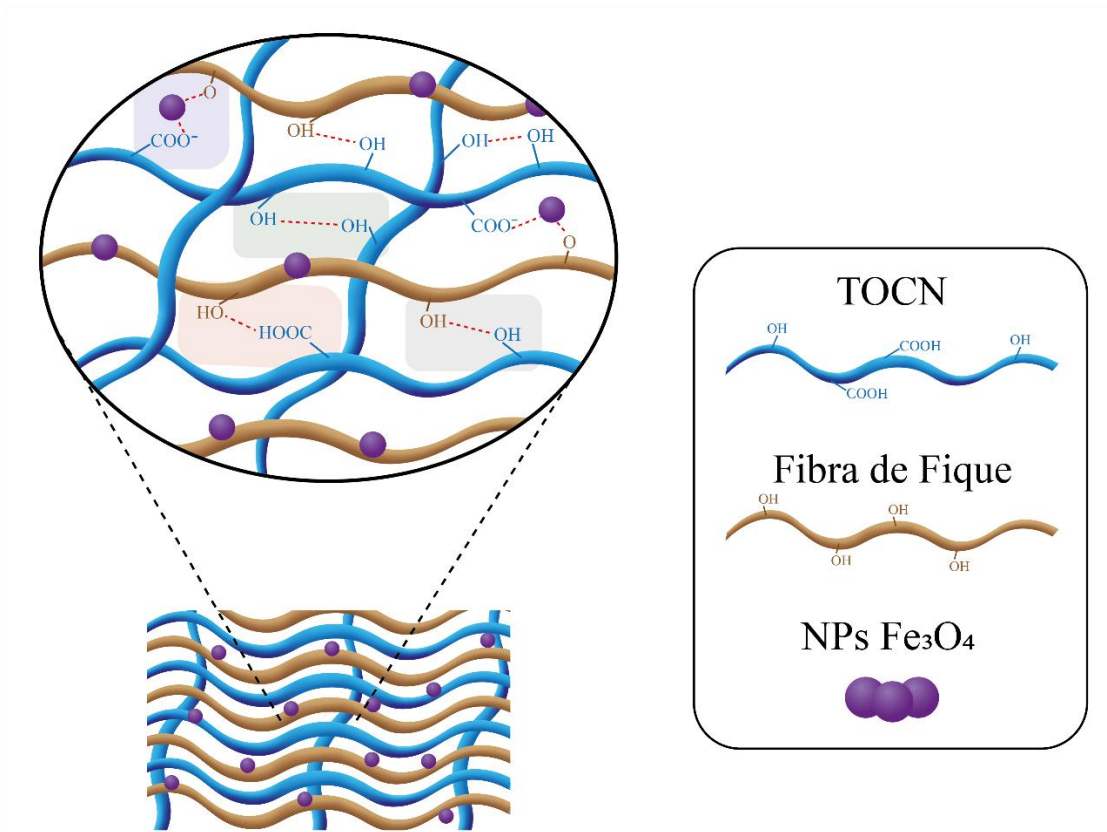
Nota. El gráfico ilustra los ensayos de remoción para: 1) bionanocompuestos sin reforzar (BNC), reforzados con 0,1% m/m de TOCN (BNC R 0,1) y reforzados con 0,2% m/m de TOCN (BNC R 0,2). Lo que permite una evaluación directa del impacto del reforzamiento en el material.

Esta red se estabiliza mediante múltiples interacciones químicas, como se esquematiza en la Figura 14. En la representación se aprecia: extensos enlaces de hidrógeno entre las propias nanofibras (TOCN-TOCN), estas mismas con la superficie de la fibra de fique (fique-TOCN),

asegurando la cohesión y adhesión del recubrimiento (Lou et al., 2023). Asimismo, los grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$) del TOCN, cargados negativamente, actúan como ligandos que forman complejos de coordinación estables con iones de hierro cargados positivamente en la superficie de la magnetita (Teixeira et al., 2023). La sinergia de estos diferentes tipos de enlace crea una fuerte unión entre los tres componentes del material (Fique-NP-TOCN) (Yang et al., 2024), en la que la nanocelulosa cubre y estabiliza las NPs previamente fijadas sobre la fibra de fique.

Figura 15

Representación esquemática de la red formada por TOCN, fibras de fique y nanopartículas de Fe_3O_4



Como resultado, se reduce la desintegración del material durante los procesos de reuso, minimizando las pérdidas del catalizador y manteniendo una mayor disponibilidad de sitios activos. En el caso de BNC R 0,2, aunque tiene una concentración más elevada, que le brinda una mayor protección a las nanopartículas, también dificulta ligeramente las interacciones entre el agente oxidante y el colorante con los sitios activos (Wang et al., 2013). Sin embargo, se observa una tendencia de degradación más estable desde el primer hasta el último ciclo. En contraste, en los últimos ciclos con BNC R 0,1 se observó una desactivación catalítica más pronunciada. En consecuencia, el BNC R 0,2 podría presentar una mejor resistencia a ciclos de reuso, por lo que

este material sería más prometedor para aplicaciones industriales que requieran una alta tasa de reutilización (J. Zhang et al., 2020).

Tabla 3

Desempeño de los materiales en función del número de ciclos de reutilización

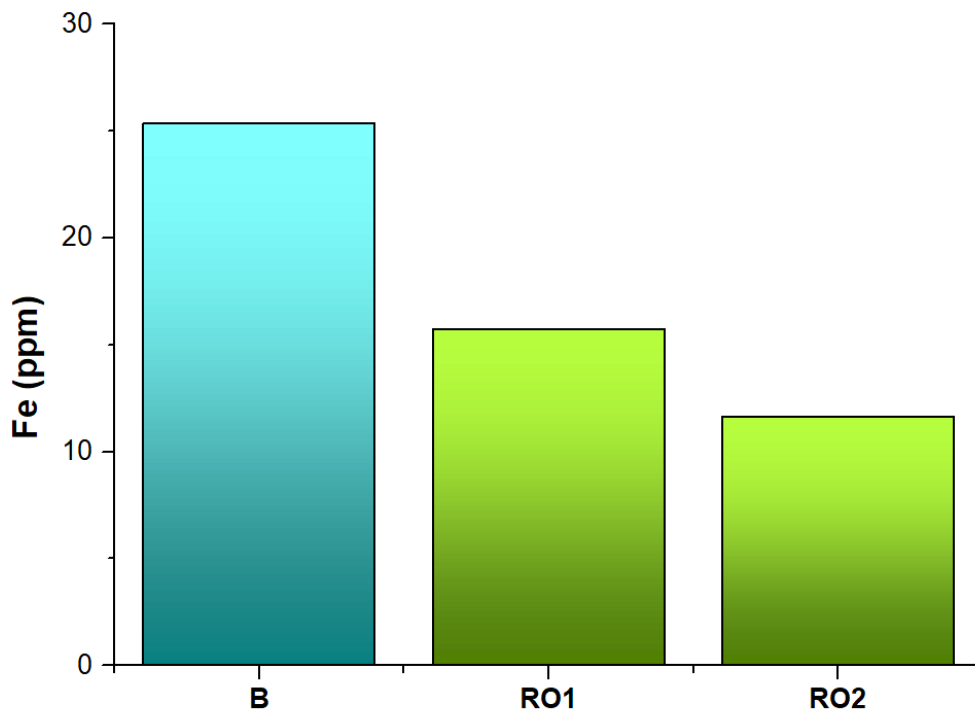
Material	Ciclo 1 (min)	Ciclo 10 (min)	Ciclo 20 (min)	Ciclo 30 (min)	Tendencia
BNC	0,9	3,5	8,0	14,5	Excelente eficiencia inicial, el menos eficiente en la etapa final
BNC R 0.1	1,2	3,0	7,0	12,0	El más eficiente en general. En la etapa final pierde mucho desempeño
BNC R 0.2	1,5	5,0	9,0	12,8	Baja eficiencia inicial, mejor estabilidad con el tiempo

Adicionalmente, el refuerzo con nanocelulosa contribuye a prevenir la lixiviación del hierro, lo que garantiza una mayor estabilidad del catalizador heterogéneo y su disponibilidad para la reacción Fenton. Esto se corroboró evaluando la cantidad de lixiviación de las partículas de hierro después de los tratamientos de remoción de color; se realizó un análisis elemental por fluorescencia de rayos X (XRF) a las aguas resultantes del proceso en su primer ciclo. En la Figura 15 se presentan los resultados de la cantidad de hierro lixiviado por cada bionanocompuesto; el

BNC es el material que obtuvo el mayor valor, con 25,9 ppm. Por el contrario, BNC R 0,1 y BNC R 0,2 obtuvieron concentraciones de 15,7 y 11,6 ppm, respectivamente, lo que representa una reducción del hierro lixiviado del 40% y 55% con respecto al material sin recubrimiento.

Figura 16

Análisis elemental de aguas tratadas en el primer ciclo para cada bionanocompuesto



Como era de esperar, el bionanocompuesto sin recubrimiento, al tener un catalizador menos estable en la superficie de la fibra, es más susceptible al desprendimiento de las nanopartículas de Fe durante la reacción de Fenton. Mientras que el BNC R 0,2, el material con mayor recubrimiento, demostró ser el que presenta la menor lixiviación de hierro.

En consecuencia, se evidencia una tendencia clara: a mayor concentración de nanocelulosa TOCN, menor será la cantidad de hierro lixiviado en el agua. Esto coincide con varias investigaciones que han confirmado que los recubrimientos de nanocelulosa son efectivos para inmovilizar nanopartículas de óxidos de hierro y disminuir la lixiviación tras los tratamientos (Prathna et al., 2011; Santana et al., 2023).

Estos resultados confirman que la nanocelulosa actúa como un agente protector eficiente del catalizador, ofreciendo mayor resistencia debido a las interacciones entre los grupos carboxilatos de la nanocelulosa y la superficie de la magnetita, como interacciones de Van der Waals y enlaces de hidrógeno, lo que resulta en una reducción significativa de la lixiviación (Kong & Wilson, 2018; Rahman et al., 2021).

5.3.8.2 Ensayos de remoción de aguas reales.

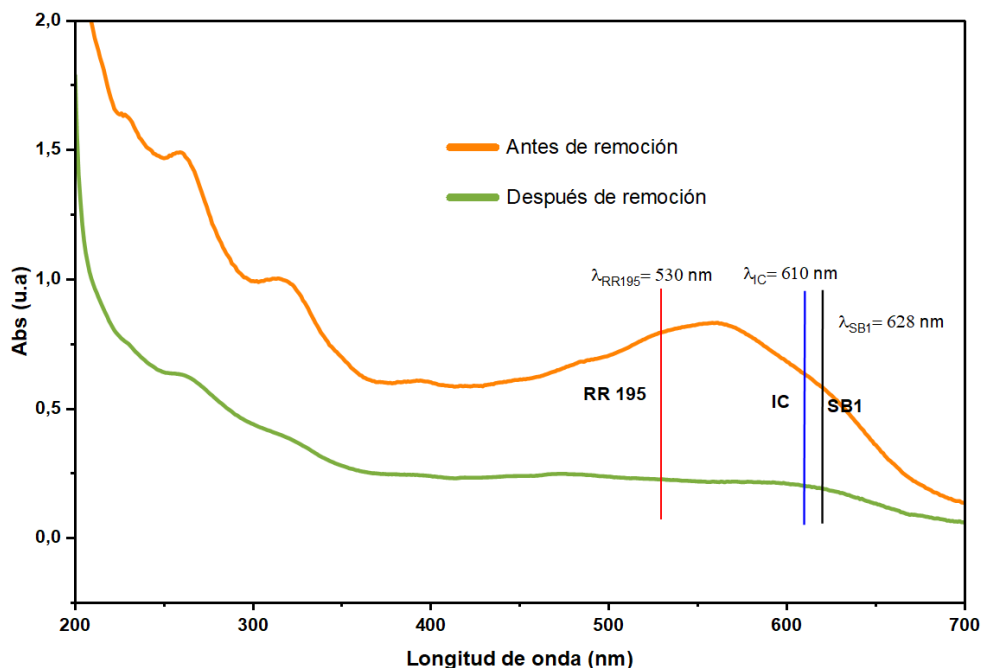
Debido al éxito del aumento de la efectividad de los bionanocompuestos reforzados, usando soluciones modelo de colorante, que también afecta positivamente la reciclabilidad del catalizador, se buscó evaluar el rendimiento del material con aguas reales de la industria textil. Estas aguas provienen de los efluentes generados en los procesos de fabricación de la empresa turca ERAK y contienen no solo el colorante índigo carmín, sino también otros contaminantes, como distintos colorantes, surfactantes y compuestos químicos, que podrían afectar los tratamientos de agua, ya que compiten por los sitios activos del catalizador. (Yaseen & Scholz, 2019; L. Zhang et al., 2021).

En los procesos de teñido de denim se usan diversos colorantes, tales como, Sulphur Black 1 (SB1), Reactive Red 195 y el más comúnmente usado, índigo carmín. Estos colorantes se identificaron en el espectro UV-Vis obtenido de las muestras de aguas reales de la industria textil,

tal como se ilustra en la Figura 16. La curva de color naranja indica la absorbancia previa a la remoción de color, donde se aprecia una banda de absorción ancha entre 500 y 650 nm en la región visible. Esta forma se debe a la superposición de las señales (Estrada-Moreno et al., 2024) del Índigo Carmín (IC), con un máximo de absorción a 610 nm, un colorante rojo como el Reactive Red 195 (RR 195) (X. Zhao et al., 2022), que absorbe en 530 nm, y Sulphur Black 1 (SB1) en un valor de 628 nm (National Center for Biotechnology Information, 2025).

Figura 17

Ejemplo de espectro UV-Vis de los ensayos de remoción con aguas reales

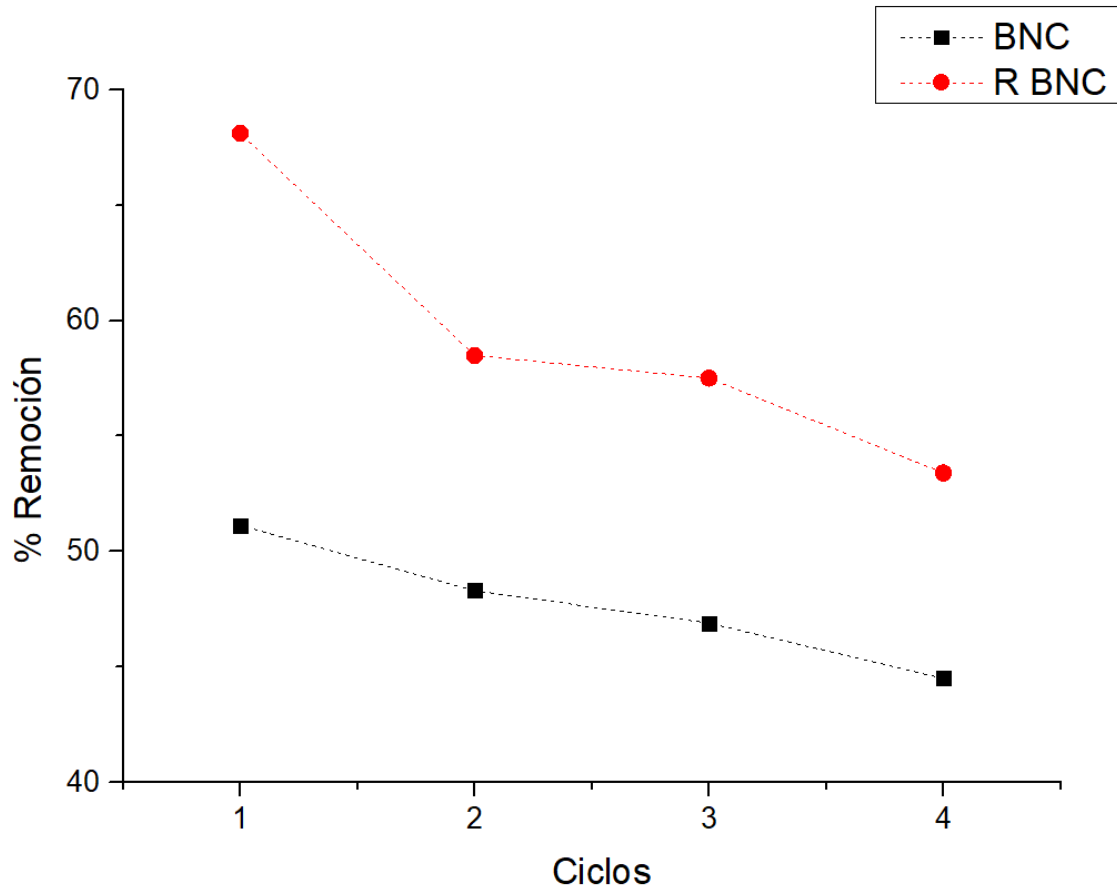


En la Figura 17 se muestran los resultados del tratamiento con aguas reales, donde se observa el porcentaje de remoción de índigo carmín según los ciclos utilizados para cada material. Aunque el BNC R 0,1 presentó un buen balance entre efectividad y durabilidad en los ensayos con índigo

carmin, el BNC R 0,2 evidenció una mayor estabilidad a lo largo del proceso y una menor lixiviación de iones de hierro, como se puede ver en las Figuras 13 y 15. Esto indica que el BNC R 0,2 sería más adecuado en condiciones más exigentes, como en una muestra de aguas residuales. Posteriormente, se observó que el bionanocompuesto con recubrimiento logró remociones de color entre 55 y 68%, mientras que el sin recubrimiento alcanzó entre 45 y 53%, tras más de 3 horas. Debido a la gran cantidad de contaminantes en estas aguas, pueden ocurrir fouling y poisoning catalítico, fenómenos en los que se depositan especies insolubles en la superficie del catalizador, bloqueando sitios activos o poros (Ou et al., 2022; Psaltou & Zouboulis, 2020). Además, los contaminantes en el efluente compiten por los radicales hidroxilo generados en la reacción, lo que provoca una desactivación catalítica, como se observa en la menor eficiencia en la eliminación del índigo carmin. Sin embargo, el BNC R 0,2 mostró una mejora notable en la remoción frente al otro material, probablemente gracias a las propiedades estabilizadoras logradas mediante complejos de coordinación entre los grupos carboxilo de TOCN y los iones de hierro (Makovec et al., 2015) brindándole una mayor capacidad para interactuar con los diferentes contaminantes del agua residual, y de esta manera, mitigar los efectos del fouling o poisoning, manteniendo una mayor actividad catalítica a comparación de BNC.

Figura 18

Ensayos de remoción del índigo carmin a partir de aguas residuales reales



6. Conclusiones

Se logró la síntesis de un catalizador heterogéneo a partir de fibras de fique y magnetita (Fe_3O_4) mediante el método de coprecipitación sobre fibras previamente alcalinizadas. El análisis DRX confirmó la presencia de magnetita (Fe_3O_4). Los bionanocompositos se emplearon con éxito en la degradación del colorante índigo carmín, alcanzando valores superiores de remoción al 99 %, demostrando una alta eficiencia catalítica. Se obtuvo nanocelulosa a partir de fibra de fique deslignificada a través de un proceso de oxidación mediada por TEMPO con un rendimiento del $65,8\% \pm 4,4$. La caracterización de la nanocelulosa reportó valores de grado de oxidación (DO) de $0,28 \pm 0,02$, densidad de carga de $1,6 \pm 0,1$ mmol/g y potencial zeta (ζ) de $-55,48$ mV. Estos valores confirman la eficiencia de la reacción de oxidación y corroboran la incorporación de grupos carboxilato en la superficie de las nanofibras.

El reforzamiento de los bionanocompositos con TOCN mejoró significativamente la durabilidad y estabilidad de estos a lo largo de 30 ciclos de reutilización. A pesar de que en los primeros ciclos se disminuyó la cinética, los materiales reforzados mantuvieron una actividad catalítica más estable en ciclos de uso prolongados. Este mejoramiento se atribuye a la formación de una red polimérica que ancla las nanopartículas, lo cual se corroboró mediante la reducción de la lixiviación de hierro, que alcanzó hasta un 55% en el material con mayor concentración de recubrimiento (BNC R 0,2).

En los resultados obtenidos de los ensayos con aguas residuales reales de la industria textil, los bionanocompositos presentaron una disminución cinética, obteniendo tiempos de degradación superiores a los reportados en las soluciones modelo. Sin embargo, BNC R 0,2 exhibió un comportamiento destacable durante 4 ciclos de reuso, alcanzando hasta un 68% de degradación

del índigo carmín frente a una matriz compleja de diversos contaminantes, como un agua real. BNC R 0,2 demostró un desempeño superior, ya que el recubrimiento con TOCN proporciona una mayor estabilidad al catalizador mediante complejos de coordinación que protegen sus sitios activos. En consecuencia, se mitiga la desactivación catalítica que provoca la competencia por sitios activos y radicales $\bullet\text{OH}$ entre los distintos contaminantes presentes en el agua real. Este desempeño demuestra el potencial de los reforzamientos para aplicarse en condiciones más exigentes.

Referencias Bibliográficas

- Aceves, S. B. (2009). Síntesis de Nanopartículas de Hierro con Propiedades Magnéticas Obtenidas vía Precursores Organometálicos. In *Instituto Politécnico Nacional*. Instituto Técnico Nacional.
- Afifah, D. N., Damajanti, N., Mustholidah, M., & Hariyanti. (2022). Delignification of Cassava Peel by Using Alkaline Hydrogen Peroxide Method: Study of Peroxide Concentration, Solid/Liquid Ratio, and pH. *Jurnal Teknik Kimia Dan Lingkungan*, 6(2), 128–137. <https://doi.org/10.33795/jtkl.v6i2.334>
- Ahn, K., Zaccaron, S., Zwirchmayr, N. S., Hettegger, H., Hofinger, A., Bacher, M., Henniges, U., Hosoya, T., Potthast, A., & Rosenau, T. (2019). Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? *Cellulose*, 26(1), 429–444. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2200-x>
- Alcántara, J. C., González, I., Pareta, M. M., & Vilaseca, F. (2020). Biocomposites from rice straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Materials*, 13(9). <https://doi.org/10.3390/ma13092138>
- Alle, M., Bandi, R., Sharma, G., Lee, S. H., & Kim, J. C. (2021). Shape recoverable, Au nanoparticles loaded nanocellulose foams as a recyclable catalyst for the dynamic and batch discoloration of dyes. *Carbohydrate Polymers*, 258. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117693>
- 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>

- Ammar, S., Abdelhedi, R., Flox, C., Arias, C., & Brillas, E. (2006). Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. *Environmental Chemistry Letters*, 4(4), 229–233. <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0053-2>
- Ansari, F., Ding, Y., Berglund, L. A., & Dauskardt, R. H. (2018). Toward Sustainable Multifunctional Coatings Containing Nanocellulose in a Hybrid Glass Matrix. *ACS Nano*, 12(6), 5495–5503. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01057>
- Arantes, A. C. C., Almeida, C. das G., Dauzacker, L. C. L., Bianchi, M. L., Wood, D. F., Williams, T. G., Orts, W. J., & Tonoli, G. H. D. (2017). Renewable hybrid nanocatalyst from magnetite and cellulose for treatment of textile effluents. *Carbohydrate Polymers*, 163, 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.007>
- Bakkari, M. El, Bindiganavile, V., Goncalves, J., & Boluk, Y. (2019). Preparation of cellulose nanofibers by TEMPO-oxidation of bleached chemi-thermomechanical pulp for cement applications. *Carbohydrate Polymers*, 203, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.036>
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>
- 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>
- Brigham, C. (2021). 3.22.3 polysaccharides (pp. 759–760).

- Buffa, J. M., Grela, M. A., Aranguren, M. I., & Mucci, V. (2016). EPR spectroscopy applied to the study of the TEMPO mediated oxidation of nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, *136*, 744–749. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.094>
- Chacón-Patiño, M. L. (2011). *Síntesis In Situ Y Caracterización De Nanopartículas De Óxidos De Manganeso En Fibras De Fique Y Su Aplicación En El Tratamiento De Agua Contaminada Con Colorantes*. Universidad Industrial de Santander.
- Chacón-Patiño, 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>
- Chen, Y., Zhou, L., Chen, L., Duan, G., Mei, C., Huang, C., Han, J., & Jiang, S. (2019). Anisotropic nanocellulose aerogels with ordered structures fabricated by directional freeze-drying for fast liquid transport. *Cellulose*, *26*(11), 6653–6667. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02557-z>
- Compeán-Jasso, M. E., Ruiz, F., Martínez, J. R., & Herrera-Gómez, A. (2008). Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. *Materials Letters*, *62*(27), 4248–4250. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.053>
- Dai, D., & Fan, M. (2013). Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: Structure, properties, processing and applications. In *Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Applications* (pp. 3–65). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1533/9780857099228.1.3>
- Dastpak, A., Ansell, P., Searle, J. R., Lundström, M., & Wilson, B. P. (2021). Biopolymeric Anticorrosion Coatings from Cellulose Nanofibrils and Colloidal Lignin Particles. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *13*(34), 41034–41045. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08274>

- Deivy Andhika Permata, Anwar Kasim, Alfi Asben, & Yusniwati. (2021). Delignification of Lignocellulosic Biomass. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 12(2), 462–469. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2021.12.2.0618>
- Dev, A., Srivastava, A. K., & Karmakar, S. (2018). New Generation Hybrid Nanobiocatalysts. In *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications* (pp. 217–231). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008>
- Do, T. M., Byun, J. Y., & Kim, S. H. (2017). Magnetite-coated metal foams as one-body catalysts for Fenton-like reactions. *Research on Chemical Intermediates*, 43(6), 3481–3492. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2440-z>
- Douglas A. Skoog, F. James Holler, & Stanley R. Crouch. (2008). *Principios de análisis instrumental*.
- Du, P., Wang, J., Sun, G., Chen, L., & Liu, W. (2022). Hydrogen atom abstraction mechanism for organic compound oxidation by acetylperoxyl radical in Co(II)/peracetic acid activation system. *Water Research*, 212. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118113>
- Dufresne, A. (2021). Cellulose and potential reinforcement. In *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials* (Issue c, pp. 19–22).
- Estrada-Moreno, J. C., Rendon-Lara, E., & Jiménez-Núñez, M. de la L. (2024). Combination of Artificial Neural Networks and Principal Component Analysis for the Simultaneous Quantification of Dyes in Multi-Component Aqueous Mixtures. *Applied Sciences (Switzerland)*, 14(2). <https://doi.org/10.3390/app14020809>
- Eurofique. (2011). *Historia y futuro de una fibra vegetal*. <http://eurofique.info/wp-content/files/fique-historia-y-futuro-de-una-fibra-vegetal.pdf>
- Fernandes, T. A., Mendo, S. G., Ferreira, L. P., Neng, N. R., Oliveira, M. C., Gil, A., Carvalho, M. D., Monteiro, O. C., Nogueira, J. M. F., & Calhorda, M. J. (2021). Photocatalytic degradation of

acetaminophen and caffeine using magnetite–hematite combined nanoparticles: kinetics and mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(14), 17228–17243.

<https://doi.org/10.1007/s11356-020-12016-z>

Ghosh, M. K., Poinern, G. E. J., Issa, T. B., & Singh, P. (2012). Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(1), 95–102. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0137-y>

GilPavas, E., Arbeláez-Castaño, P. E., Medina-Arroyave, J. D., & Gómez-Atehortua, C. M. (2018). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos fenton intensificados con ultrasonido de baja frecuencia. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(1), 157–167. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.14>

Guo, M., Ede, J. D., Sayes, C. M., Shatkin, J. A., Stark, N., & Hsieh, Y. Lo. (2024). Regioselectively Carboxylated Cellulose Nanofibril Models from Dissolving Pulp: C6 via TEMPO Oxidation and C2,C3 via Periodate–Chlorite Oxidation. *Nanomaterials*, 14(5). <https://doi.org/10.3390/nano14050479>

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>

Heggset, E. B., Strand, B. L., Sundby, K. W., Simon, S., Chinga-Carrasco, G., & Syverud, K. (2019). Viscoelastic properties of nanocellulose based inks for 3D printing and mechanical properties of CNF/alginate biocomposite gels. *Cellulose*, 26(1), 581–595. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2142-3>

Henríquez, Y., Rivas, L., Domínguez-Quintero, O., Martínez, S., Dornelas, L., Krentzien, H., González-Jiménez, F., D' onofrio, L., Urnina, C., & Casanove, M.-J. (2008). Revista de la

Facultad de Ingeniería. *Revista de La Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 23(4), 29–35. http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652008000400003&lng=es&nrm=iso&tlng=es

Hosseini-Monfared, H., Parchegani, F., & Alavi, S. (2015). Carboxylic acid effects on the size and catalytic activity of magnetite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 437, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.056>

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

Isogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. In *Nanoscale* (Vol. 3, Issue 1, pp. 71–85). <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>

Jabbar, A., Hussain, J., Basit, A., Naeem, M. S., Javaid, M. U., Karahan, M., & Nazir, A. (2020a). Influence of Chemical Treatments and Nanocellulose Spray Coating on the Mechanical, Low Velocity Impact and Compression after Impact Performance of Nonwoven Jute Composites. *Journal of Natural Fibers*, 17(12), 1785–1797. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1598918>

Jabbar, A., Hussain, J., Basit, A., Naeem, M. S., Javaid, M. U., Karahan, M., & Nazir, A. (2020b). Influence of Chemical Treatments and Nanocellulose Spray Coating on the Mechanical, Low Velocity Impact and Compression after Impact Performance of Nonwoven Jute Composites. *Journal of Natural Fibers*, 17(12), 1785–1797. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1598918>

Jara Uribe, D. A., Cordero, H. P., & Falcón Beas, C. (2020). *PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES INTELIGENTES RESPONSIVOS A CAMPOS MAGNÉTICOS*.

- Kaur, P., Sharma, N., Munagala, M., Rajkhowa, R., Aallardyce, B., Shastri, Y., & Agrawal, R. (2021). Nanocellulose: Resources, Physio-Chemical Properties, Current Uses and Future Applications. In *Frontiers in Nanotechnology* (Vol. 3). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fnano.2021.747329>
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles : Properties , applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D., Kramer, F., Kondo, T., Lindström, T., Nietzsche, S., Petzold-Welcke, K., & Rauchfuß, F. (2018a). Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. In *Materials Today* (Vol. 21, Issue 7, pp. 720–748). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.001>
- Klemm, D., Cranston, E. D., Fischer, D., Gama, M., Kedzior, S. A., Kralisch, D., Kramer, F., Kondo, T., Lindström, T., Nietzsche, S., Petzold-Welcke, K., & Rauchfuß, F. (2018b). Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. In *Materials Today* (Vol. 21, Issue 7, pp. 720–748). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.02.001>
- Kong, D., & Wilson, L. D. (2018). Structural Study of Cellulose-Iron Oxide Composite Materials. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 06(04), 65–77. <https://doi.org/10.4236/msce.2018.64009>
- Korpany, K. V., Majewski, D. D., Chiu, C. T., Cross, S. N., & Blum, A. S. (2017). Iron Oxide Surface Chemistry: Effect of Chemical Structure on Binding in Benzoic Acid and Catechol Derivatives. *Langmuir*, 33(12), 3000–3013. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03491>

- Li, X., Tabil, L. G., & Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. In *Journal of Polymers and the Environment* (Vol. 15, Issue 1, pp. 25–33). <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- Lidiya, M., Gopalakrishnan, A., & Aravindakumar, C. T. (2019). Low – cost multilayered green fiber for the treatment of textile industry waste water. *Journal of Hazardous Materials*, 365(June 2018), 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.014>
- Lin, Z. R., Zhao, L., & Dong, Y. H. (2015). Quantitative characterization of hydroxyl radical generation in a goethite-catalyzed Fenton-like reaction. *Chemosphere*, 141, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.066>
- Liyanapathirana, A., Peña, M. J., Sharma, S., & Minko, S. (2020). Nanocellulose-Based Sustainable Dyeing of Cotton Textiles with Minimized Water Pollution. *ACS Omega*, 5(16), 9196–9203. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04498>
- Lou, S., Huang, Y., & Wu, M. (2023). Regulation of hydrogen bonding network between cellulose nanofibers by rare earth ion Y³⁺. *Carbohydrate Polymers*, 302. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120421>
- Machulek, A., Quina, F. H., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C., & Moraes, J. E. F. (2012). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. In *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. <https://doi.org/10.5772/30995>
- Makovec, D., Gyergyek, S., Primc, D., & Plantan, I. (2015). The formation of magnetic carboxymethyl-dextrane-coated iron-oxide nanoparticles using precipitation from an aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics*, 153, 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.028>

- Mao, Y., Liu, K., Zhan, C., Geng, L., Chu, B., & Hsiao, B. S. (2017). Characterization of Nanocellulose Using Small-Angle Neutron, X-ray, and Dynamic Light Scattering Techniques. *Journal of Physical Chemistry B*, *121*(6), 1340–1351. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11425>
- Marcinowski, P., Bury, D., Krupa, M., Ścieżyńska, D., Prabhu, P., & Bogacki, J. (2020). Magnetite and hematite in advanced oxidation processes application for cosmetic wastewater treatment. *Processes*, *8*(11), 1–17. <https://doi.org/10.3390/pr8111343>
- 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>
- Masudi, A., Harimisa, G. E., Ghafar, N. A., & Jusoh, N. W. C. (2020). Magnetite-based catalysts for wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(5), 4664–4682. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07415-w>
- Mittal, A., Katahira, R., Donohoe, B. S., Black, B. A., Pattathil, S., Stringer, J. M., & Beckham, G. T. (2017). Alkaline Peroxide Delignification of Corn Stover. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *5*(7), 6310–6321. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01424>
- Mohammed, T. J., & Al-Zuheri, H. A. (2020). Enhancing Oily Wastewater Treatment in Petroleum Industry Using Magnetite Nanoparticles. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *45*(9), 7573–7585. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04713-1>
- More, A., Elder, T., & Jiang, Z. (2021). A review of lignin hydrogen peroxide oxidation chemistry with emphasis on aromatic aldehydes and acids. In *Holzforschung* (Vol. 75, Issue 9, pp. 806–823). De Gruyter Open Ltd. <https://doi.org/10.1515/hf-2020-0165>

- Moreno, D. et al. . (2018). *El fique y su potencial en el diseño de vestuario* [Universidad Pontificia Bolivariana]. <https://repository.upb.edu.co/handle/20.500.11912/4579>
- Munier, P., Gordeyeva, K., Bergström, L., & Fall, A. B. (2016). Directional Freezing of Nanocellulose Dispersions Aligns the Rod-Like Particles and Produces Low-Density and Robust Particle Networks. *Biomacromolecules*, *17*(5), 1875–1881. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00304>
- Murray Moo-Young. (2021). *COMPREHENSIVE BIOTECHNOLOGY*.
- Mwaikambo, L. Y., & Ansell, M. P. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, *84*(12), 2222–2234. <https://doi.org/10.1002/app.10460>
- National Center for Biotechnology Information. (2025, September 29). *C.I. Sulphur Black 1 (CID 73557531)*. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/C.I.-Sulphur-Black-1>
- Nechyporchuk, O., Pignon, F., & Belgacem, M. N. (2014). Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process. *Journal of Materials Science*, *50*(2), 531–541. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8609-1>
- Ojemaye, M. O., Okoh, O. O., & Okoh, A. I. (2024). Effectiveness of magnetite nanoparticles for the removal of DNA of multidrug-resistant *Escherichia coli* from municipal wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-35098-5>
- Ojijo, V., & Sinha, S. (2013). Progress in Polymer Science Processing strategies in bionanocomposites. *Progress in Polymer Science*, *38*(10–11), 1543–1589. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.011>
- Ou, X., Daly, H., Fan, X., Beaumont, S., Chansai, S., Garforth, A., Xu, S., & Hardacre, C. (2022). High-Ionic-Strength Wastewater Treatment via Catalytic Wet Oxidation over a

MnCeOxCatalyst. ACS Catalysis, 12(13), 7598–7608.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01952>

Ovalle-Serrano S. (2018). *Desarrollo de materiales avanzados a partir de nanocelulosa de fique.*

Ovalle-Serrano, S. A., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2013). Síntesis in situ de nanopartículas de plata sobre fibras de fique. In *Química Aplicada y Analítica* *Química Aplicada y Analítica REV. COLOMB. QUIM* (Vol. 42, Issue 1).

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

Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2018). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, 189(February), 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>

Panthapulakkal, S., & Sain, M. (2015). The use of wheat straw fibres as reinforcements in composites. In *Biofiber Reinforcements in Composite Materials* (pp. 423–453). Elsevier Inc.
<https://doi.org/10.1533/9781782421276.4.423>

Park, J., Lee, D., Hwang, K., Lee, J., Lee, T. J., Kim, Y., Kim, J. H., Lee, J., Youe, W. J., Chun, S. J., & Gwon, J. (2024a). Effect of catalyst and oxidant concentrations in a TEMPO oxidation system on the production of cellulose nanofibers. *RSC Advances*, 14(45), 32852–32862.
<https://doi.org/10.1039/d4ra04948a>

Park, J., Lee, D., Hwang, K., Lee, J., Lee, T. J., Kim, Y., Kim, J. H., Lee, J., Youe, W. J., Chun, S. J., & Gwon, J. (2024b). Effect of catalyst and oxidant concentrations in a TEMPO oxidation system on the production of cellulose nanofibers. *RSC Advances*, 14(45), 32852–32862. <https://doi.org/10.1039/d4ra04948a>

- Park, J., Lee, D., Hwang, K., Lee, J., Lee, T. J., Kim, Y., Kim, J. H., Lee, J., Youe, W. J., Chun, S. J., & Gwon, J. (2024c). Effect of catalyst and oxidant concentrations in a TEMPO oxidation system on the production of cellulose nanofibers. *RSC Advances*, *14*(45), 32852–32862. <https://doi.org/10.1039/d4ra04948a>
- Patrocinante, P., De, O., De, C., Blancura, A., Partir, A., Pino, D. E., Eucalipto, Y., Antonio, R., & Salazar, A. (2001). *UNIVERSIDAD DE CONCEPCION*.
- Pérez-Poyatos, L. T., Morales-Torres, S., Maldonado-Hódar, F. J., & Pastrana-Martínez, L. M. (2022). Magnetite Nanoparticles as Solar Photo-Fenton Catalysts for the Degradation of the 5-Fluorouracil Cytostatic Drug. *Nanomaterials*, *12*(24). <https://doi.org/10.3390/nano12244438>
- Phuong Nguyen Tri, Tuan Anh Nguyen, S. R. and, & Plamondon, C. M. O. (2021). Nanomaterials-based coatings: an introduction. In *Nanomaterials-Based Coatings: Fundamentals and Applications* (pp. 1–8).
- Pitts, K. M. (2018). Gunshot Residues ☆. In *Encyclopedia of Analytical Science, 3rd Edition* (3rd ed., Issue October). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14538-X>
- Prathna, T. C., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2011). Studies on aggregation behaviour of silver nanoparticles in aqueous matrices: Effect of surface functionalization and matrix composition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *390*(1–3), 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.09.047>
- Psaltou, S., & Zouboulis, A. (2020). Catalytic ozonation and membrane contactors—a review concerning fouling occurrence and pollutant removal. In *Water (Switzerland)* (Vol. 12, Issue 11, pp. 1–34). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/w12112964>
- Qin, Q. H. (2021). Introduction to the composite and its toughening mechanisms. In *Toughening Mechanisms in Composite Materials* (Issue 1, pp. 1–3).

- Rahman, M. M., Hafez, I., Tajvidi, M., & Amirbahman, A. (2021). Highly efficient iron oxide nanoparticles immobilized on cellulose nanofibril aerogels for arsenic removal from water. *Nanomaterials*, *11*(11). <https://doi.org/10.3390/nano11112818>
- Rana, H., Anamika, N., Sareen, D., & Goswami, S. (2024). Nanocellulose-Based Ecofriendly Nanocomposite for Effective Wastewater Remediation: A Study on Its Process Optimization, Improved Swelling, Adsorption, and Thermal and Mechanical Behavior. *ACS Omega*, *9*(8), 8904–8922. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06924>
- Ravelo Nieto, E. (2013). *Síntesis Y Caracterización De Bionanocompositos Con Base En Fibras De Figue Y Óxido De Hierro (Fe₃O₄), Y Evaluación De Su Actividad En La Degradación De Colorantes* (Issue 2) [Universidad Industrial de Santander]. <https://doi.org/10.22401/JNUS.16.2.33>
- Rosa, M. F., Medeiros, E. S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Glenn, G., Orts, W. J., & Imam, S. H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, *81*(1), 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>
- Rowell, R. M. (1984). *Penetration and Reactivity of Cell Wall Components*.
- 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>
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). *Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose*. 2485–2491.

- Salama, A., Abouzeid, R., Prelot, B., Diab, M., Assaf, M., & Hesemann, P. (2023). Oxidized Cellulose Nanofibers Decorated with Magnetite as Efficient Bioadsorbent for Organic Dyes. *Africa*, 6(5). <https://doi.org/10.1007/s42250-023-00669-5>
- Sánchez M, J. D. (2020). *Síntesis de bionanocompositos elaborados a partir de fibras celulósicas modificadas y nanopartículas de óxidos metálicos, y evaluación de su actividad en la decoloración de agua residual de la industria textil*. Universidad Industrial de Santander.
- Santana, R. M. da R., Napoleão, D. C., Rodriguez-Diaz, J. M., Gomes, R. K. de M., Silva, M. G., Lima, V. M. E. de, Melo Neto, A. A. de, Vinhas, G. M., & Duarte, M. M. M. B. (2023). Efficient microbial cellulose/Fe₃O₄ nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes. *Chemosphere*, 326. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138453>
- Santos, R. F., Ribeiro, J. C. L., Franco de Carvalho, J. M., Magalhães, W. L. E., Pedroti, L. G., Nalon, G. H., & Lima, G. E. S. de. (2021). Nanofibrillated cellulose and its applications in cement-based composites: A review. In *Construction and Building Materials* (Vol. 288). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123122>
- Shang, Q., Chen, J., Hu, Y., Yang, X., Hu, L., Liu, C., Ren, X., & Zhou, Y. (2021). *Facile Fabrication of Superhydrophobic Cross-Linked Nanocellulose Aerogels for Oil – Water Separation*. 1–13.
- Shchipunov, Y. (2012). *Bionanocomposites : Green sustainable materials for the near future* *. 84(12), 2579–2607.
- Shin, J. U., Gwon, J., Lee, S. Y., & Yoo, H. S. (2018). Silver-Incorporated Nanocellulose Fibers for Antibacterial Hydrogels. *ACS Omega*, 3(11), 16150–16157. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02180>

- Smith, M. C., Crist, R. M., Clogston, J. D., & McNeil, S. E. (2017). Zeta potential: a case study of cationic, anionic, and neutral liposomes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(24), 5779–5787. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0527-z>
- Somsesta, N., Jinnapat, A., Fakpam, S., Suksanguan, C., Wongsan, V., Ouneam, W., Wattanaeabpun, S., & Hongrattanavichit, I. (2024). Antimicrobial and biodegradable hydrogel based on nanocellulose/alginate incorporated with silver nanoparticles as active packaging for poultry products. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-78677-9>
- Sorrentino, A., & Vittoria, V. (2007). *Potential perspectives of for food packaging applications*. 18, 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.09.004>
- Spagnuolo, L., D'Orsi, R., & Operamolla, A. (2022). Nanocellulose for Paper and Textile Coating: The Importance of Surface Chemistry. In *ChemPlusChem* (Vol. 87, Issue 8). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/cplu.202200204>
- Sun, S., Sun, S., Cao, X., & Sun, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. In *Bioresource Technology* (Vol. 199, pp. 49–58). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.061>
- Talbot, D., Queiros Campos, J., Checa-Fernandez, B. L., Marins, J. A., Lomenech, C., Hurel, C., Godeau, G. D., Raboisson-Michel, M., Verger-Dubois, G., Obeid, L., Kuzhir, P., & Bee, A. (2021). Adsorption of Organic Dyes on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. Part I: Mechanisms and Adsorption-Induced Nanoparticle Agglomeration. *ACS Omega*, 6(29), 19086–19098. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02401>
- Tang, Z., Lin, X., Yu, M., Mondal, A. K., & Wu, H. (2024). Recent advances in TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: Oxidation mechanism, characterization, properties and applications. In

International Journal of Biological Macromolecules (Vol. 259). Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.129081>

Teixeira, L. T., de Lima, S. L. S., Rosado, T. F., Liu, L., Vitorino, H. A., dos Santos, C. C., Mendonça, J. P., Garcia, M. A. S., Siqueira, R. N. C., & da Silva, A. G. M. (2023). Sustainable Cellulose Nanofibers-Mediated Synthesis of Uniform Spinel Zn-Ferrites Nanocorals for High Performances in Supercapacitors. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(11).
<https://doi.org/10.3390/ijms24119169>

Teles, M. C. A., Altoé, G. R., Netto, P. A., Colorado, H., Margem, F. M., & Monteiro, S. N. (2015). Fique fiber tensile elastic modulus dependence with diameter using the weibull statistical analysis. *Materials Research*, 18, 193–199. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.364514>

Trache, D., Tarchoun, A. F., Derradji, M., & Hamidon, T. S. (2020). *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications* (Vol. 8, Issue May).
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00392>

Ummalya, S. B., Herojit, N., & Sukumaran, R. K. (2024). Alkaline hydrogen peroxide pretreatment of bamboo residues and its influence on physiochemical properties and enzymatic digestibility for bioethanol production. *Frontiers in Energy Research*, 12.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2024.1444813>

Valencia García, K., Portilla-Sangabriel, M., Hernández-Gordillo, A., García-Mejía, T. A., & Ramírez-Zamora, R. M. (2025). Copper metallurgical slag as a sustainable precursor of iron oxide photocatalysts to remove indigo carmine dye from water using the photo-Fenton process. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-025-36072-5>

- Vara, A. L., Pinela, J., Dias, M. I., Petrović, J., Nogueira, A., Soković, M., Ferreira, I. C. F. R., & Barros, L. (2020). Compositional features of the “Kweli” red raspberry and its antioxidant and antimicrobial activities. *Foods*, 9(11). <https://doi.org/10.3390/foods9111522>
- Vautier, M., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2001). Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine. *Journal of Catalysis*, 201(1), 46–59. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3232>
- Wang, W., Mao, Q., He, H., & Zhou, M. (2013). Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for phenol removal at relatively wide pH values. *Water Science and Technology*, 68(11), 2367–2373. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.497>
- Wu, B., Geng, B., Chen, Y., Liu, H., Li, G., & Wu, Q. (2017). Preparation and characteristics of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils from bamboo pulp and their oxygen-barrier application in PLA films. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 11(4), 554–563. <https://doi.org/10.1007/s11705-017-1673-8>
- Yang, S., Xie, D., Zhang, R., Zhang, C., Song, S., Yang, A., Liu, X., & Song, Y. (2024). A multiple physical crosslinked cellulose-based bioplastics with robust mechanical and thermal stability. *International Journal of Biological Macromolecules*, 283. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.137610>
- Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 16, Issue 2, pp. 1193–1226). Center for Environmental and Energy Research and Studies. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>

- Yiming Chen, L., Zhang, Y. Y. B. P. W. X. G. D., & Shaohua Jiang, and K. Z. (2021). *Recent Progress on Nanocellulose Aerogels Preparation, Modification, Composite Fabrication, Applications.pdf*.
- Zeng, J., Zeng, Z., Cheng, Z., Wang, Y., Wang, X., Wang, B., & Gao, W. (2021). Cellulose nanofibrils manufactured by various methods with application as paper strength additives. *Scientific Reports*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91420-y>
- Zhang, J., Lin, S., Han, M., Su, Q., Xia, L., & Hui, Z. (2020). Adsorption properties of magnetic magnetite nanoparticle for coexistent Cr(VI) and Cu(II) in mixed solution. *Water (Switzerland)*, 12(2). <https://doi.org/10.3390/w12020446>
- Zhang, L., Lei, M., Feng, T., Chang, W., Ye, A., Yi, H., & Yi, C. (2021). A case study of the wastewater treatment system modification in denim textile industry. *Journal of the Textile Institute*, 112(10), 1666–1670. <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1835155>
- Zhang, X. T. Y., Han, S. X. W. M., Tian, Y., & Qingzhi; Jia, Z. (2025). Effects of Pretreatment on the Dispersibility of Bamboo Pulp Fiber Suspensions for Nanocellulose Preparation. *BioResources*, 20(3). <https://doi.org/10.15376/biores.20.3.6805-6814>
- Zhang, Y., Li, Y., & Yu, X. (2025). TEMPO-Oxidized Cellulose Hydrogels Loaded with Copper Nanoparticles as Highly Efficient and Reusable Catalysts for Organic Pollutant Reduction. *Gels*, 11(7). <https://doi.org/10.3390/gels11070512>
- Zhao, J., He, X., Wang, Y., Zhang, W., Zhang, X., Zhang, X., Deng, Y., & Lu, C. (2014). Reinforcement of all-cellulose nanocomposite films using native cellulose nanofibrils. *Carbohydrate Polymers*, 104(1), 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.007>

- Zhao, X., Xiong, M., Jiang, L., Yang, Q., Zhou, C., & Liu, J. (2022). The effect of washing parameters on the quantity of dye discharge from clothes. *Fashion and Textiles*, 9(1). <https://doi.org/10.1186/s40691-022-00289-6>
- Zhou, H., & Smith, D. W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(4), 247–264. <https://doi.org/10.1139/s02-020>