

SÍNTESIS *IN SITU* DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO SOPORTADAS EN FIBRAS DE FIQUE Y SU USO EN LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES

Paola Ortiz¹, Sergio Ovalle², Cristian Blanco³, Marianny Combariza^{3*}

1: Estudiante de Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

2: Estudiante de Doctorado en Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

3: Químico, Ph.D. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia

*Contacto: marianny@uis.edu.co

RESUMEN

Se realizó la síntesis de nanopartículas (NPs) de óxido de hierro sobre fibras de fique usando una variación del método co-precipitación, en el cual se variaron los tiempos de inmersión de las fibras en las sales de hierro y las soluciones en hidróxido de sodio, y las mezclas de reacción se sometieron a condiciones ultrasónicas. El biocomposito obtenido fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas que permitieron comprobar la presencia del nanomaterial en la superficie de las fibras. Finalmente se evaluó la capacidad del material de degradar colorantes como azul de metileno (AM) e índigo carmín (CI).

Palabras Clave: *Fibras de Fique, Nanopartículas (NPs), Óxido de hierro, Biocomposito*

ABSTRACT

Iron oxides nanoparticles were synthesized *in situ* on the surface of fique fibers using a variation of a co-precipitation method and an ultrasonic treatment, varying immersion times of fibers in the iron salts and the sodium hydroxide solutions. The resulting biocomposite was characterized by spectroscopic and microscopic techniques to establish the presence of nanomaterial on the fiber surface. Tests were performed towards methylene blue and indigo carmine degradation.

Keywords: *Fique fibers, Nanoparticles (NPs), Iron oxide, Biocomposite*

1 INTRODUCCIÓN

Las fibras de fique son atractivas como matrices para la síntesis *in situ* de NPs de metales nobles y de óxidos de metales de transición, debido a que su superficie posee una estructura muy heterogénea, con alta densidad de oxígeno que facilita la formación, crecimiento y estabilización del nanomaterial [1,2]. En esta contribución se realizó la síntesis de biocompositos de óxidos de hierro nanoestructurados y fibras de fique. El uso de las fibras de fique como soportes para las

NPs es beneficioso porque evita su aglomeración, elimina la necesidad del uso de agentes protectores y, además, favorece el uso de los biocompositos para la remediación de aguas contaminadas pues facilita la separación y recuperación del material una vez terminado el tratamiento.

2 PROCEDIMIENTO

2.1 Materiales

Los reactivos de hierro (cloruro de hierro II (FeCl_2) y cloruro de hierro III (FeCl_3)), de grado analítico fueron comprados a Merck (Darmstad, Germany); el hidróxido de sodio de grado analítico fue obtenido de Carlo Erba (Milan, Italy). Las soluciones fueron realizadas en medio acuoso, usando agua desionizada ($<18\text{M}\Omega$).

2.2 Experimentos

2.2.1 Síntesis

Se tomaron 1.5 g de fibras de fique y se sumergieron en soluciones de las sales de hierro (FeCl_2 y FeCl_3), de concentración 50 o 100 mM con diferentes relaciones molares (2:1, 1:1 y 1:2), durante tiempos de inmersión variables (20, 40 y 60 min). Las fibras se transfirieron a una solución de hidróxido de sodio de concentración 100 mM y se sometieron a radiación ultrasónica de alta intensidad (750 watt, 20 kHz) por 15 min. Las fibras fueron lavadas con agua desionizada y se secaron a una temperatura de 80 °C durante 12 horas.

2.2.2 Caracterización

La caracterización se realizó por espectroscopía de reflectancia difusa (RD), espectroscopia infrarrojo con reflectancia total atenuada (IR-ATR), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (FESEM) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDAX).

2.2.3 Pruebas catalíticas

Las pruebas de degradación se llevaron a cabo usando soluciones patrón de azul de metileno (AM) e índigo carmín (CI). Una solución (20 ppm, 50 mL) de cada colorante por separado se mezcló con 1.5 g de biocomposito y 0.05 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30% y se sometió a agitación constante. Adicionalmente la solución de CI fue acidificada hasta $\text{pH}=2.5$, para facilitar su interacción con el biocomposito. El seguimiento del proceso de decoloración se hizo por espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adherencia de los iones de hierro (Fe^{+3} y Fe^{+2}) a la fibra es posible gracias a la interacción electrostática de los cationes del metal de transición con los grupos hidroxilo de la celulosa, responsables de la alta densidad electrónica de la superficie de la fibra [1]. De esta manera, la matriz celulósica se comporta como una superficie activa con la capacidad de fijar y estabilizar las NPs de óxidos de hierro una vez se forman. El posible mecanismo de la reacción se observa en la Figura 1A [3]. Los óxidos de hierro presentan en su estado natural coloraciones que van desde el amarillo pálido, pasando por rojo oscuro, hasta marrón o negro, de manera que se espera que los biocompositos de estos óxidos presenten coloraciones muy similares, tal y como se observa en la Figura 1B.

El análisis por RD, que informa cualitativamente sobre el grado de deposición, dispersión y distribución de tamaños de las NPs sobre la superficie de las fibras, permitió establecer las condiciones más favorables para la síntesis *in situ* de las NPs de óxidos de hierro. En la Figura 2 se aprecian los espectros de RD de los biocompositos obtenidos utilizando relaciones molares variables de sales de hierro ($\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3$); los mínimos de reflectancia obtenidos se encuentran entre el 10 y el 20%, con longitudes de onda de máxima absorción que van desde 430 a 460 nm, corroborando la formación de óxidos de hierro en la superficie de las fibras [3]. El ancho de banda espectral en RD se relaciona con la distribución de tamaños del nanomaterial: un mayor ancho de la banda se asocia con distribuciones variadas en los tamaños de las NPs, mientras que anchos de banda estrechos indican distribuciones uniformes. La longitud de onda de máxima absorción en RD permite establecer de manera cualitativa el tamaño que presentan las NPs: si se desplaza a valores bajos se esperan NPs pequeñas, mientras que si se desplaza hacia valores altos se esperan NPs grandes. De acuerdo con lo anterior, se estableció que las mejores condiciones de síntesis son las mezclas 1:1 y 2:1 ($\text{FeCl}_2:\text{FeCl}_3$), cuyos tiempos de inmersión en dichas sales son de 40 y 60 min, ya que los porcentajes de reflectancia son menores del 15%, el promedio en los anchos de banda es ~ 180 nm y el promedio de longitudes de onda de máxima absorción es de 441 nm y 438 nm, respectivamente, se espera entonces se hayan generado NPs más pequeñas, con menor distribución de tamaño y con buen recubrimiento de la superficie de la fibra.

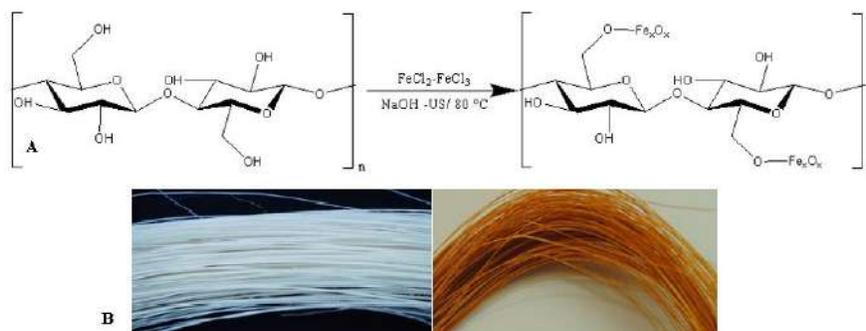


Figura 1. A. Mecanismo probable para el intercambio electrostático y el anclaje de los óxidos de hierro en la superficie de la fibra. **B.** Comparación de coloración de las fibras limpias y las

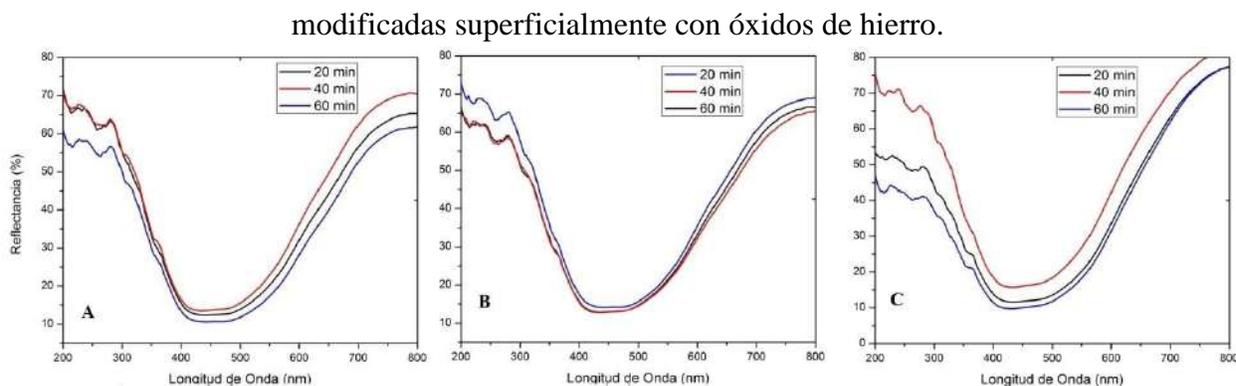


Figura 2. Espectros de RD acoplamiento de técnicas de síntesis. **A.** Mezcla 1:1 (441 nm), **B.** Mezcla 2:1 (438 nm), **C.** Mezcla 1:2 (445 nm).

El espectro ATR-IR de las fibras limpias y las modificadas se muestra en la Figura 3. Las fibras de fique están compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. En las fibras crudas las señales características de la celulosa se encuentran en 3400 , 2800 , 1650 y 1250 cm^{-1} , las de la hemicelulosa en 1600 cm^{-1} y las de la lignina entre 1500 y 1800 cm^{-1} . Una vez modificadas, las fibras no presentan alteración aparente en las señales correspondientes a la celulosa, sin embargo, la disminución en las intensidades de los picos es evidente y se cree que es debida a la deposición de nanopartículas sobre la superficie de las fibras, que ocasiona un cambio en el proceso de absorción de radiación por parte del material. Por otra parte, en la fibra modificada es obvia la desaparición de la señal típica de la lignina (1750 cm^{-1}) y de la señal debida a las vibraciones de grupos hidroxilos (1250 cm^{-1}) corroborando la eliminación de parte de la lignina durante el segundo paso del proceso de síntesis [1,2] y, además, demuestra la interacción NPs-OH en la superficie de la fibra.

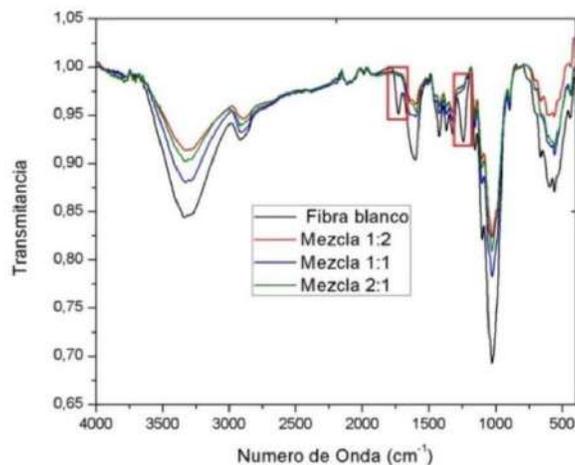


Figura 3. Espectros IR-ATR de la fibra limpia y los biocompuestos obtenidos en la síntesis.

Los análisis DRX demostraron que el proceso de síntesis estudiado no resulta en la producción de un solo tipo de óxido de hierro. En efecto, la Figura 4 muestra los difractogramas de las fibras

limpias y modificadas. Los valores de 2Θ que permiten establecer la presencia de la hematita son: 28, 38, 42, 58, 63, y 69; mientras que las señales en $2\Theta=22, 38,$ y 50 permiten establecer la presencia de magnetita. Cabe resaltar que ciertas secciones de la fibra presentaban actividad magnética representada como atracción hacia imanes permanentes. Las señales teóricas características de cada óxido de hierro son: magnetita ($2\Theta = 22, 38$), hematita ($2\Theta = 28, 40$) y goetita ($2\Theta = 22$) [3]. Adicionalmente, los análisis DRX también permiten observar que no existe alteración en la estructura cristalina de la celulosa, puesto que no se observa ninguna variación (ensanchamiento) en la señal característica de este material localizada en $2\Theta=22$.

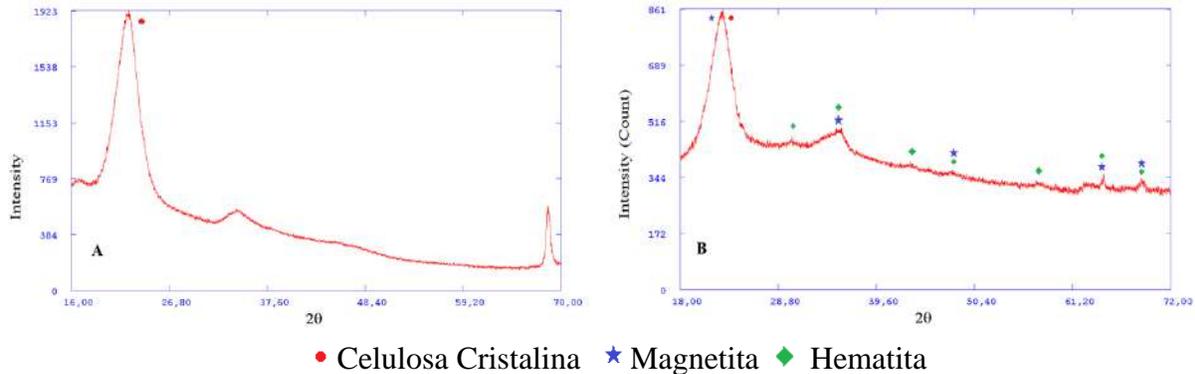


Figura 4. Perfiles de difracción obtenidos de **A.** Fibra limpia. **B.** Fibra modificada.

Los análisis SEM y EDS, muestran una alta deposición de NPs en la superficie del fique y algunas mediciones de tamaño de las mismas, además de corroborar la presencia de hierro en la superficie del fique (Figura 5).

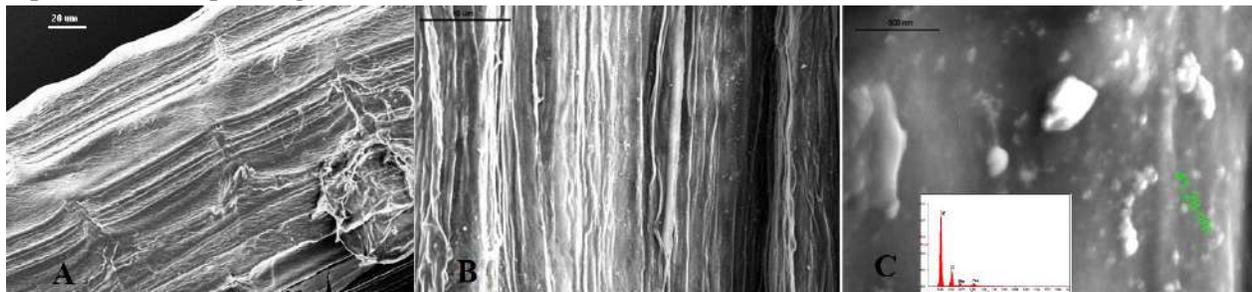


Figura 5. Microscopias **A.** Fibras sin modificar. Fibra modificada Mezcla 1:1/NaOH-US
B. Zoom 10 μm . **C.** Zoom 500 nm y su respectivo espectro EDS.

3.1 Ensayos de degradación de colorantes

La capacidad degradativa de los óxidos de hierro en los procesos de Foto-Fenton ha sido ampliamente estudiada [4], sin embargo, la mayoría de estos procesos involucran el uso de radiación ultravioleta y largos periodos de tiempo. Inicialmente, la capacidad adsortiva de los biocompositos de hierro se observó en los ensayos de decoloración de soluciones de AM (Figura 6B y 6D). El AM es un colorante catiónico y los óxidos de hierro tienen P_{zc} entre pH 4-9; por ejemplo, para la hematita el P_{zc} es a pH 8.0 mientras para la magnetita es 6.5. Consecuentemente

bajo las condiciones del experimento (pH 7.8) la superficie del material está cargada negativamente. La interacción del AM con la superficie del óxido es de naturaleza fuertemente electrostática y se evidencia por la impregnación del biocomposito con el AM, tornándolo de color verde (Figura 6B). Pruebas BET de fisisorción corroboraron la alta porosidad de estas nuevas estructuras, con un área superficial específica de 62.84 m²/g, con respecto a las fibras de fique limpias que no presentan porosidad alguna. Adicionalmente, los biocompositos sintetizados presentaron un buen desempeño en la decoloración de una solución de CI. Los materiales obtenidos usando mezclas Fe³⁺:Fe²⁺ 1:1 exhibieron mayor eficiencia en la reacción de decoloración (Figura 6E). Considerando la naturaleza aniónica del CI, las reacciones de decoloración con el biocomposito se realizaron a pH ácido (2.5) para facilitar la interacción superficie-colorante. En este caso no se observó fisisorción del CI sobre el biocomposito (Figura 6C), pues el material no presenta coloración verdosa después del contacto con el colorante. Sin embargo, el análisis UV-Vis de la solución (Figura 6E) permite concluir que después de 5 min de contacto hay degradación efectiva del colorante. Por otro lado, se estableció que los biocompositos no podían ser utilizados para la decoloración de soluciones de CI por más de 3 ciclos, ya que pierden su actividad paulatinamente al removerse el recubrimiento de NPs de óxidos de hierro. La remoción de las NPs de óxidos de hierro de la superficie de las fibras se debe a la reacción Redox, que ocurre en presencia de peróxido de hidrógeno, y produce radicales OH e iones de hierro en solución, como sigue [4]:

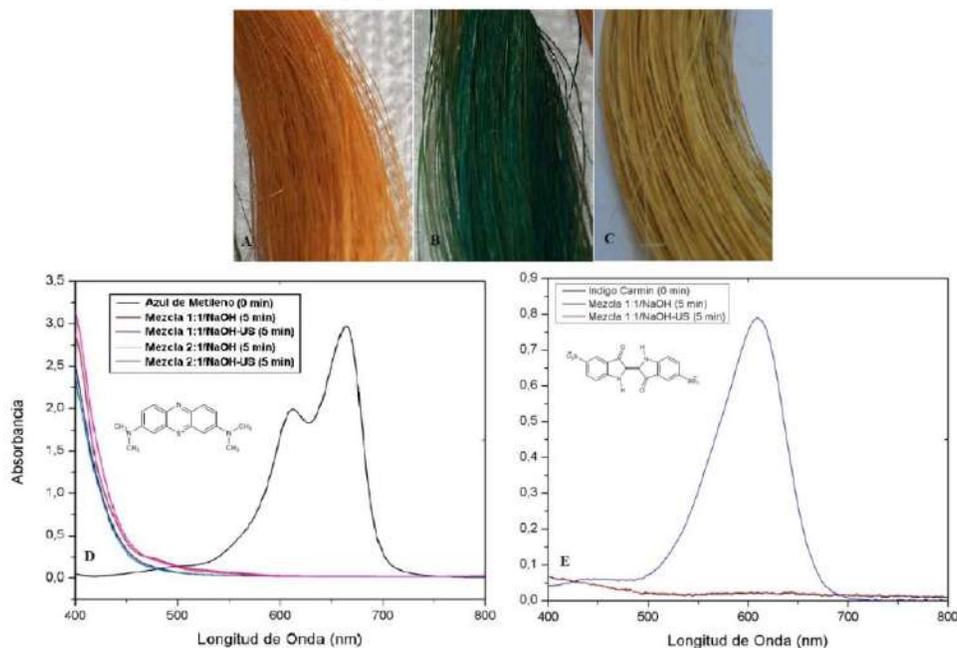
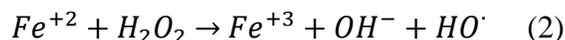
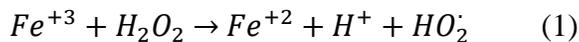


Figura 6. Biocompositos usados en la decoloración de AM y CI. **A.** Antes y **B.** después de contacto con AM. **C.** después de contacto con CI. Espectro UV-Vis luego de 5 min de tratamiento con los biocompositos de una solución de **D.** AM. **E.** CI.

4 CONCLUSIONES

El binanocomposito obtenido se caracterizó estructuralmente y se corroboró la presencia de óxidos de hierro en la superficie de la fibra de fique. El material desarrollado presenta una alta eficiencia en la decoloración de soluciones acuosas de colorantes catiónicos y aniónicos como el AM y el IC. Para el AM, se estableció que la decoloración de la solución del colorante está relacionada con la fisisorción de la molécula catiónica del AM sobre la superficie del nanomaterial que recubre la fibra. El IC experimenta una degradación mediante un proceso de óxido-reducción que ocurre entre los óxidos de hierro y el peróxido de hidrógeno.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a COLCIENCIAS y el Banco Mundial (Contrato 0373 de 2012) por el apoyo económico para la realización de esta investigación.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lui, S.; Zhang, L.; Zhou, J.; Wu, R. "Structure and Properties of Cellulose/Fe₂O₃ Nanocomposite Fibers Spun via an Effective Pathway", *J. Phys. Chem.*, 112, 4538-4544, 2008.
2. Chacón, M. L.; Blanco, C. Combariza, M. Y. "Green biocomposite of nanostructured MnO₂ and Fique fibers for efficient dye degradation", *Green Chem.*, 15, 2920-2928, 2013.
3. Cornell, R. M.; Schwertmann U. "The Iron Oxides: Structure, Properties, Occurrences and Uses", Wiley-Vch, 2nd Edition, 2003.
4. Oliveira, L.C.A. et al. "A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms", *Applied Catalysis A: General*, 316, 117-124, 2007.