

**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MgO Y UN MATERIAL
MESOPOROSO DE ESTE ÓXIDO POR RUTAS QUÍMICAS: DETERMINACIÓN
DE SU CAPACIDAD FOTODEGRADANTE.**

Diana Katerine Prado Espinosa

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2016**

**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MgO Y UN MATERIAL
MESOPOROSO DE ESTE ÓXIDO POR RUTAS QUÍMICAS: DETERMINACIÓN
DE SU CAPACIDAD FOTODEGRADANTE.**

Diana Katerine Prado Espinosa

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico**

Director:

Jorge Enrique Rodríguez Páez, Ph.D.

**Grupo de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos
(CYTEMAC)**

Departamento de Física

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN

2016

Grupo de investigación: Ciencia y
Tecnología de Materiales Cerámicos
(CYTEMAC)
UNIVERSIDAD DEL CAUCA

OBTENCIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE MgO
Y UN MATERIAL
MESOPOROSO DE ESTE
ÓXIDO POR RUTAS
QUÍMICAS:
DETERMINACIÓN DE SU
CAPACIDAD
FOTODEGRADANTE

Estudiante:
Diana Katerine Prado Espinosa.

Director:
Jorge Enrique Rodríguez Páez.
Ph.D.

Nota de aceptación

Director _____

Jorge Enrique Rodríguez Páez Ph.D

Jurado _____

Johnny Vilard Gutiérrez Portilla Ph.D

Jurado _____

Sonia Gaona Jurado Ph.D

Fecha y lugar de sustentación: 3 de octubre de 2016. Auditorio Jesús María Otero

Agradecimientos

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, director de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua de la misma, pero sobre todo por la motivación, la paciencia y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, el amor y el apoyo brindado por mis padres, por todo cuanto me han inculcado y brindado. A mis hermanas por ser mi motor, mi pilar, mi apoyo, mi todo. Agradezco a mis tías Socorro, Amparo y Ximena y tío Luis Enrique, por el inmenso apoyo y sobre todo por haber sido madres y padre también.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros de carrera y, especialmente a mis amigos (as) y casi hermanos (as) Caterine, Norma, Lina, Cenayda, Ingrid, Viviana, Yulieth, Misael, Miguel, Sebastián y Edwin, por su sincera amistad, por compartir conmigo la experiencia en todo este proceso de aprendizaje, por los consejos, las risas, el apoyo y en general por todos esos buenos y malos momentos vividos a su lado.

También me gustaría agradecer a mis profesores durante toda mi carrera profesional, porque todos han aportado a mi formación.

Al grupo de investigación en ciencia y tecnología de materiales cerámicos CYTEMAC, por proveerme los implementos necesarios para llevar a cabo un proceso exitoso.

Finalmente, gracias a todos por haber compartido y apoyado parte de este proceso, gracias por las inyecciones de ánimo y energía.

A todos ellos, muchas gracias.

Tabla de contenido

Lista de acrónimos

Lista de figuras

Lista de tablas

Capítulo 1. Generalidades	9
1.1. Resumen	10
1.2. Planteamiento del problema	11
1.3. Justificación	12
1.4. Objetivos	12
1.4.1. Objetivo general	12
1.4.2. Objetivos específicos	12
1.5. Bibliografía	13
Capítulo 2. Nanopartículas de MgO	14
2.1. Marco teórico.....	15
2.1.1. Características fisicoquímicas del MgO	15
2.1.2. Usos del MgO	17
2.1.3. Métodos de obtención del MgO	18
2.1.4. Método de precipitación controlada (MPC)	19
2.1.5. Métodos de caracterización	20
2.1.5.1. Espectroscopia infrarroja (IR)	20
2.1.5.2. Difracción de rayos X (DRX)	21
2.1.5.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)	21
2.1.5.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	22

2.1.5.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	22
2.2. Aspectos experimentales	22
2.2.1. Curvas de valoración potenciométrica	23
2.2.2. Obtención del MgO nanoparticulado	24
2.2.3. Métodos de caracterización	25
2.2.3.1. Espectroscopia infrarroja (IR)	25
2.2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	25
2.2.3.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)	25
2.2.3.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	26
2.2.3.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	26
2.3. Resultados y discusión.....	26
2.3.1. Curvas de valoración potenciométrica	26
2.3.2. Caracterización de los polvos de MgO sintetizados	30
2.3.2.1. Espectroscopia infrarroja (IR)	31
2.3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	33
2.3.2.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)	34
2.3.2.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	37
2.3.2.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	39
2.4. Conclusión	40
2.5. Bibliografía	40
Capítulo 3. Mesoporoso de MgO	44
3.1. Marco teórico.....	45
3.1.1. Materiales mesoporosos	45

3.1.2. Usos de materiales mesoporosos	45
3.1.3. Métodos de obtención de mesoporosos	45
3.1.3.1. Tipos de surfactante	46
3.1.4. Método sol-gel	49
3.1.5. Métodos de caracterización	50
3.1.5.1. Isotermas de adsorción y área superficial	50
3.1.5.2. Clasificación de los ciclos de histéresis	52
3.2. Aspectos experimentales	53
3.2.1. Determinación de la concentración crítica micelar	53
3.2.2. Síntesis de MgO mesoporoso	53
3.2.3. Métodos de caracterización	55
3.2.3.1. Espectroscopia infrarroja (IR)	55
3.2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	55
3.2.3.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)	55
3.2.3.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	55
3.2.3.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	55
3.2.3.6. Isotermas de adsorción y área superficial de la muestra de MgO sintetizada	56
3.3. Resultados y discusión	56
3.3.1. Determinación de la concentración crítica micelar (MCM)	56
3.3.2. Caracterización de los polvos de MgO sintetizados	57
3.3.2.1. Espectroscopia infrarroja (IR)	57
3.3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)	59

3.3.2.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)	60
3.3.2.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	63
3.3.2.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	64
3.3.2.6. Isotermas de adsorción y área superficial (BET)	65
3.4. Conclusión	67
3.5. Bibliografía	67
Capítulo 4. Capacidad de remoción de nanoestructuras de MgO, considerando como tinte patrón la rodamina 6G	71
4.1. Marco teórico	72
4.1.1. Estudios preliminares del MgO para remediación medio ambiental	72
4.1.2. Degradación de tintas provenientes de empresas textiles	72
4.1.2.1. Colorantes utilizados en la industria textil	73
4.1.2.2. Métodos convencionales de degradación	73
4.1.2.3. Procesos avanzados de oxidación	74
4.2. Aspectos experimentales	75
4.2.1. Determinación de la capacidad de las nanopartícula de MgO para remover rodamina 6G	75
4.2.1.1. Adsorción de la rodamina sobre las partículas de MgO	76
4.3. Resultados y discusión	77
4.3.1. Adsorción de la rodamina sobre las partículas de MgO	77
4.3.2. Fotólisis.....	79
4.3.3. Efecto de la irradiación UV en la eficiencia de la eliminación de la R6G	80

4.3.4. Determinación de la capacidad de las nanopartículas de MgO para degradar rodamina 6G	82
4.3.4.1. Generación de iones hidroxilo y radicales hidroxilo en la superficie de las partículas de MgO como especies importantes para el mecanismo de degradación	87
4.3.4.2. Degradación de la rodamina 6G por nanopartículas de MgO mediada por radicales hidroxilo	90
4.4. Conclusión	91
4.5. Bibliografía	92

Lista de Acrónimos

<i>IR</i>	<i>Infrarrojo</i>
<i>gap</i>	<i>Banda de energía prohibida</i>
<i>DRX</i>	<i>Difracción de rayos X</i>
<i>MET</i>	<i>Microscopía electrónica de transmisión</i>
<i>MEB</i>	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>
<i>DQO</i>	<i>demanda química de oxígeno</i>
<i>nano</i>	<i>Nanopartículas</i>
<i>meso</i>	<i>Mesoporoso</i>
<i>MPC</i>	<i>Método de precipitación controlada</i>
<i>UV</i>	<i>Ultravioleta</i>
<i>UV-vis</i>	<i>Espectroscopia ultravioleta visible</i>
<i>DR UV-vis</i>	<i>Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa</i>
<i>DRS</i>	<i>Reflectancia difusa</i>
<i>PDRX</i>	<i>Patrón de Difracción de rayos X</i>
<i>DRX</i>	<i>Difracción de rayos X</i>
<i>EDAX</i>	<i>Análisis de microsonda de electrones</i>
<i>MCM-41</i>	<i>Material cristalino móvil # 41</i>
<i>CMC</i>	<i>Concentración micelar crítica</i>
<i>CTAB</i>	<i>Bromuro de cetiltrimetilamonio</i>
<i>IUPAC</i>	<i>Unión Internacional de Química Pura y Aplicada</i>
<i>TAOs</i>	<i>Tecnologías avanzadas de oxidación</i>
<i>PAOs</i>	<i>Procesos avanzados de oxidación</i>
<i>R6G</i>	<i>Rodamina 6G</i>

Lista de Figuras

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Estructura Cristalina del Óxido de Magnesio.	15
Figura 2.2. Representación de la disolución del MgO en una solución ácida ...	16
Figura 2.3. Procesos cinéticos involucrados en el método de precipitación	20
Figura 2.4. Esquema del proceso de síntesis empleado para obtener el óxido de magnesio, método denominado precipitación controlada	24
Figura 2.5. Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a soluciones de acetato de magnesio, a concentración 0.1M, para los diferentes solventes empleados	27
Figura 2.6. Espectros IR correspondientes a sólidos obtenidos por el método de precipitación controlada en diferentes solventes (a) secadas a 160°C y (b) tratadas térmicamente a 400°C	31
Figura 2.7. Deconvolución de los espectros IR, entre 400 y 1000 cm ⁻¹ , correspondientes a muestras sólidas tratadas a (a) 160°C y (b) 400°C.	32
Figura 2.8. Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos sintetizados en los cuatro solventes de interés, tratados térmicamente a 400°C	33
Figura 2.9. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis correspondientes a los sólidos de MgO sintetizados, usando diferentes solventes.	34
Figura 2.10. Deconvolución de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis correspondientes a los sólidos de MgO sintetizados en diferentes solventes ...	35
Figura 2.11. Gráficos obtenidos de los datos de espectroscopia UV-Vis para determinar la brecha de energía (ancho del “band gap”) para las muestras sólidas sintetizadas en diferentes solventes, mediante el método de precipitación controlada.....	37
Figura 2.12. Micrografías obtenidas con MET correspondientes a muestras de MgO sintetizadas en diferentes solventes: (a) agua, (b) etanol, (c) ácido acético y (d) etilenglicol.....	38
Figura 2.13. Micrografías obtenidas con MEB correspondientes a las muestras de MgO sintetizadas en diferentes solventes: (a) agua, (b) etanol, (c) ácido acético y (d) etilenglicol.	39

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Esquema que ilustra el mecanismo general para la formación de una estructura mesoporosa.	46
Figura 3.2. Clasificación adoptada por la IUPAC para los seis principales tipos de isothermas de adsorción	51
Figura 3.3. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.....	52
Figura 3.4. Esquema del proceso de síntesis utilizado para obtener el óxido de magnesio mesoporoso.	54
Figura 3.5. Gráfica de la determinación de la CMC del CTAB mediante medidas de conductividad eléctrica.	57
Figura 3.6. Espectros IR correspondientes a los sólidos mesoporosos de MgO obtenidos vía sol gel: (a) muestra envejecida y secada a temperatura ambiente y (b) Muestra tratada térmicamente a 500°C por 6 horas.	58
Figura 3.7. Deconvolución de los espectros IR, en el rango espectral entre 400 y 1000 cm ⁻¹ , correspondientes a muestras sólidas: (a) envejecida y secada a temperatura ambiente y (b) tratada térmicamente a 500°C por 6 horas.....	59
Figura 3.8. Difractograma de rayos x correspondiente al sólido sintetizado por el método sol-gel y tratado térmicamente a 500°C durante 6 horas.....	60
Figura 3.9. Espectro de absorción UV-Vis reflectancia difusa (DRS) correspondiente al sólido de MgO sintetizado usando el método sol-gel con surfactante.....	61
Figura 3.10. Deconvolución del espectro de absorción UV-Vis correspondientes al sólido mesoporoso de MgO sintetizado.	62
Figura 3.11. Gráfico utilizado para determinar el valor de la energía del “gap”, ancho de la banda prohibida, para las muestras de MgO obtenidos mediante el método sol-gel con surfactante.	63
Figura 3.12. Micrografía obtenida con MET correspondientes a la muestra de MgO sintetizada en este trabajo usando el método sol-gel con surfactante.	64
Figura 3.13. Micrografías obtenidas con MEB de dos regiones de una muestra de MgO sintetizada por el método sol-gel con surfactante.	65
Figura 3.14. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de sólido de MgO obtenido por el método vía sol-gel con surfactante.	65

Figura 3.15. Curva de distribución de tamaño de poros del sólido MgO sintetizado por el método sol-gel.	66
---	----

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Esquema del desarrollo experimental seguido durante el proceso de remoción de la Rodamina 6G usando los sólidos sintetizados.	76
Figura 4.2. Curva de calibración para la Rodamina 6G.	77
Figura 4.3. Adsorción de los sólidos sintetizados por el método de precipitación controlada y sol-gel; así como MgO comercial.	78
Figura 4.4. Eficiencia de los diferentes sólidos sintetizados y la muestra de óxido comercial.	79
Figura 4.5. Variación de la concentración de Rodamina 6G en la solución, con respecto al tiempo de irradiación con luz Visible, en agitación constante y en ausencia de sólidos.	80
Figura 4.6. Variación de la concentración de Rodamina 6G en la solución, con respecto al tiempo de irradiación con luz Visible, en agitación constante y en presencia de sólidos.	81
Figura 4.7. Eficiencia de los diferentes sólidos sintetizados y la muestra de óxido comercial, bajo el efecto de la irradiación UV.	82
Figura 4.8. Espectros IR correspondientes (a) Sólido obtenido mediante método de precipitación controlada con solvente etilenglicol, (b) Sólido mesoporoso obtenido vía sol-gel y (c) Rodamina 6G.	83
Figura 4.9. Espectros IR correspondientes residuos sólidos MgO-R6G: (a) MgO nano y (b) MgO mesoporoso, a diferentes tiempos de contacto.	84
Figura 4.10. Deconvolución de los espectros IR, entre 1200 y 1800 cm^{-1} , correspondientes a residuos MgO nanoparticulado y Rodamina 6G.	85
Figura 4.11. Deconvolución de los espectros IR, entre 1200 y 1800 cm^{-1} , correspondientes a residuos MgO mesoporoso y Rodamina 6G.	86
Figura 4.12. Tipos de defectos para el plano (100) de MgO. (a) agujero positivo correspondiente a un estado O^- (paramagnético), (b) par de agujeros positivos sin vacancia de catión adyacente, correspondiente a un anión de peróxido O_2^{2-} (diamagnético) y (c) par de agujeros positivos con vacancia de catión adyacente, correspondiente a un anión de peróxido O_2^{2-}	87

Figura 4.13. Par OH^- asociado con una vacante de cationes en el plano (100) de MgO , la configuración del defecto predominante para la quimisorción de H_2O , y su conversión de transferencia de carga en una molécula de H_2 y un anión O^{2-} .

.....88

Figura 4.14. Posible mecanismo seguido en la degradación de la rodamina 6G.

.....90

Lista de Tablas

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Características de los solventes empleados en el proceso de síntesis	23
--	----

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Principales familias de agentes moldeantes utilizadas para la obtención de óxidos mesoporosos.	48
Tabla 3.2. Propiedades texturales del sólido mesoporoso de MgO..	67

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Lista de algunos procesos avanzados de oxidación.....	75
---	----

En este capítulo, se describirá los aspectos generales de este trabajo de investigación, como la justificación, objetivos, entre otros

Capítulo

1.

Generalidades

1.1. Resumen

En este trabajo de investigación se determinaron las propiedades de degradación, que presentan los polvos cerámicos de óxido de magnesio (MgO), con dos tipos de microestructura, nanoparticulado y mesoporoso sobre moléculas orgánicas.

Las nanopartículas de óxido de magnesio se sintetizaron por el método de precipitación controlada, considerando como variables importantes del proceso la naturaleza del solvente y la temperatura de tratamiento térmico. Por otro lado, la obtención de los mesoporosos de óxido de magnesio se llevó a cabo usando el método sol-gel.

Para la caracterización de los polvos sintetizados se utilizaron técnicas espectroscópicas: espectroscopía infrarroja (IR), para conocer los grupos funcionales presentes en los polvos sintetizados, y reflectancia difusa, para determinar el valor de la banda de energía prohibida (“gap”), difracción de rayos X (DRX) para determinar la fase cristalina presentes en los mismos, microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB) para observar el tamaño y la morfología de los polvos cerámicos sintetizados. Los resultados de estas técnicas de caracterización permitieron identificar las bandas características de los enlaces Mg–O, Mg–O–Mg y Mg–OH, y cómo éstas se veían afectadas por la naturaleza del solvente; se evidenció que la fase cristalina predominante en las muestras, al final del proceso de síntesis, era la periclase (MgO) la cual tiene un diferente grado de cristalización y tamaño de cristalito dependiendo del solvente empleado, y se demostró que el tamaño de partícula era submicrónica (< 300 nm), con morfología arbitraria. Estos estudios indicaron que el mejor solvente de síntesis, usado en el proceso de precipitación controlada, fue el etilenglicol porque permitió obtener tamaños de partícula de menor orden nanométrico en comparación con los otros tres solventes empleados.

A los polvos sintetizados, tanto al MgO submicrónico como al mesoporoso, se les estudio su capacidad adsorbente y degradante sobre una molécula orgánica, rodamina 6G. Se encontró que la naturaleza del solvente usado durante el proceso de síntesis, afecta la adsorción y degradación del MgO, ya que cada solvente proporciona sólidos con tamaño de partícula y estructura interna local diferente, características que tuvieron un efecto importante sobre la acción de degradación de las partículas sobre el colorante. La acción de degradación se hizo utilizando espectroscopía UV-visible, considerando la disminución de la intensidad de la banda de absorción característica de la rodamina 6G (527nm), la que se correlacionó con la disminución de la concentración de la rodamina en la solución al usar los diferentes sistemas, con y sin radiación ultravioleta. Los resultados indicaron que la muestra sintetizada con etilenglicol fue la que presentó una mejor respuesta como adsorbente y degradante si se compara con las muestras sintetizadas usando solvente agua, etanol y ácido acético. En cuanto al sólido

mesoporoso, tuvo mejor comportamiento degradante, mayor degradación de la rodamina 6G, frente a las partículas submicrónicas sintetizadas por precipitación controlada.

1.2. Planteamiento del problema

Industrias como la de los textiles, tintas, papel y plásticos utilizan colorantes para la obtención de sus productos y, en consecuencia, generan una cantidad considerable de aguas residuales con altos contenidos de contaminantes. Las tintas disueltas en el agua residual afectan la intensidad de absorción de luz solar por los “hidrofitas” y “fitoplancton”, lo que reduce la fotosíntesis y la concentración de oxígeno disuelto en el medio acuático, dando como resultado un mayor nivel en la demanda química de oxígeno (DQO) de estas aguas residuales. Por otro lado, las industrias, en general, producen elevados volúmenes de agua que contienen sustancias químicas orgánicas e inorgánicas nocivas que afectan a los sistemas biológicos, produciendo en ellos efectos tóxicos y, en el caso concreto de los seres humanos, pueden llegar a la condición de cancerígenos [1] [2]. Estos efluentes son muy difíciles de tratar ya que las tintas son moléculas orgánicas recalcitrantes, resistentes a la digestión aeróbica, y son estables a la luz, el calor y agentes oxidantes.

El interés central de este proyecto fue determinar el efecto del método de síntesis de las nanopartículas y los mesoporosos de óxido de magnesio (MgO) sobre la degradación de moléculas orgánicas de tintes y colorantes, tanto de los sólidos en oscuridad como irradiado con luz visible y UV. Para controlar su obtención y garantizar su reproducibilidad, se determinaron las condiciones óptimas de síntesis del óxido nanoparticulado, sintetizado por precipitación controlada (MPC), y del mesoporoso, obtenido por el método sol-gel mediado por presencia de micelas. Sintetizados los sólidos, se estudió el efecto tanto del método de síntesis como la forma de presentación del MgO (nanoparticulado o mesoporoso), sobre su funcionalidad adsorbente y degradante de tintas, tomando como molécula referente la rodamina 6G.

1.3. Justificación

Con la presente investigación se busca obtener información, para dar a conocer a la comunidad científica y a profesionales de sectores afines a esta temática, sobre el proceso de síntesis de las nanopartículas y de los mesoporosos de MgO así como del efecto adsorbente y degradante de estos materiales sobre la rodamina 6G, compuesto que se tomó como referente de tintes orgánicos contaminantes que presentan un alto impacto ambiental.

Los procesos de síntesis desarrollados en este trabajo permitieron la obtención de materiales nanoparticulados y mesoporosos con propiedades estructurales atractivas, considerando sus aplicaciones físicas y químicas. Esta Información es de interés para investigadores en diversos campos del conocimiento, concretamente en la Universidad del Cauca para los grupos de investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), en CATÁLISIS y en estudios ambientales, así como para las empresas del sector que trabajen con tintes.

Los conocimientos adquiridos en este trabajo de grado servirán de referencia para la realización de nuevas investigaciones en el campo de la degradación de colorantes, y en general de moléculas orgánicas contaminantes, en aguas residuales o en el lecho de ríos o quebradas, empleando nanopartículas o mesoporosos de MgO.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Determinar las condiciones óptimas de síntesis de nanopartículas y mesoporosos de MgO, obtenidos por métodos de químicos, y evaluar su capacidad degradante.

1.4.2. Objetivos específicos

1.4.2.1. Establecer las condiciones óptimas de síntesis de las nanopartículas y los mesoporosos de MgO, considerando el efecto de la naturaleza del solvente de síntesis y la temperatura de tratamiento térmico, así como la concentración crítica micelar del surfactante.

1.4.2.2. Determinar las características fisicoquímicas y estructurales de los materiales nanoparticulados y mesoporosos sintetizados, utilizando para ello las técnicas que comúnmente se emplean con este fin.

1.4.2.3. Evaluar la actividad degradante de los materiales nano y mesoporosos de MgO sintetizados, considerando el efecto de su presencia en soluciones de rodamina 6G.

1.5. Bibliografía

[1] Lead J. R., Smith E., “Environmental and human health impacts of nanotechnology”, John Wiley & Sons, Ltd. Publication, Chichester, 2009.

[2] Kharissova B. I., Kharissova O. V., Rasika H. V., “Nanomaterials for environmental protection”, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2014.

En este capítulo, se describirá la síntesis y caracterización de materiales nanoparticulados de MgO. Se mostrará la influencia de las variables de síntesis: tipo de solvente y Temperatura de tratamiento, sobre las características finales (estructura, morfología, cristalinidad) de los materiales obtenidos.

Capítulo 2.

Nanopartículas de
MgO

2.1. Marco teórico

2.1.1. Características fisicoquímicas del MgO

El óxido de magnesio, también conocido como magnesia, es un compuesto natural que se encuentra en las rocas metamórficas. La fórmula química de este óxido es MgO, lo que significa que contiene un átomo de magnesio y un átomo de oxígeno, formando un enlace iónico; su masa molar es de 40.30 g/mol, con una entalpia estándar de formación de -601.241 KJ/mol y una solubilidad limitada en el agua, de 8.6 mg/L a 30°C, debido a que su momento dipolar es de 6.2 ± 0.6 D [1]. A temperatura ambiente es un polvo blanco e inodoro que adsorbe fácilmente la humedad y el dióxido de carbono, cuando se expone al aire. Cristalográficamente, el óxido de magnesio muestra una celda unitaria cubica centrada en las caras, tal como se observa en la figura 2.1, su dureza es de 5.5 según la escala de Mohs, y su índice de refracción de 1.7350 a 633 nm. Este compuesto exhibe un alto punto de fundición de 2800°C y un punto de ebullición de 3600°C, es por esto que es un material de interés como refractario. Otros datos de interés de este óxido indican que la resistencia eléctrica específica de los cristales de periclasa, en estado puro, es alta ($2,3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ a 700°C), con un valor de banda prohibida (band "gap" de energía) de 6.5-7.65 eV.

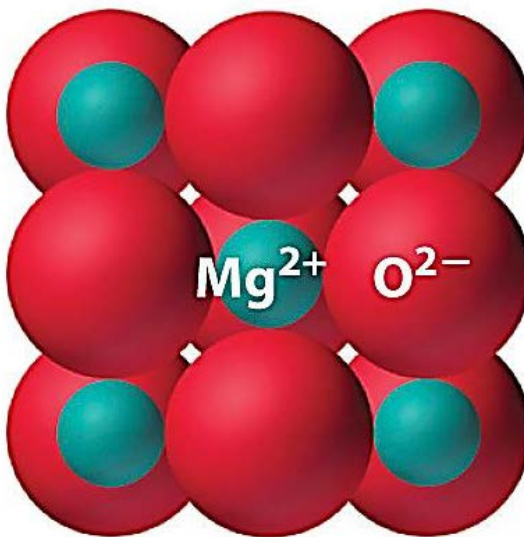


Figura 2.1. Estructura cristalina del óxido de magnesio.

La actividad química del MgO es muy interesante y muy estudiada. Por ejemplo, en cuanto a su disolución en medio ácido, se ha realizado un gran número de estudios que indican que la velocidad inicial de la disolución es controlada por la velocidad con la que las moléculas de agua (que posteriormente generan los iones

hidroxilo de la superficie del MgO y los protones), pueden transportarse a través de la capa de Helmholtz, figura 2.2. Se ha encontrado que el paso determinante de la velocidad de reacción es [2]:

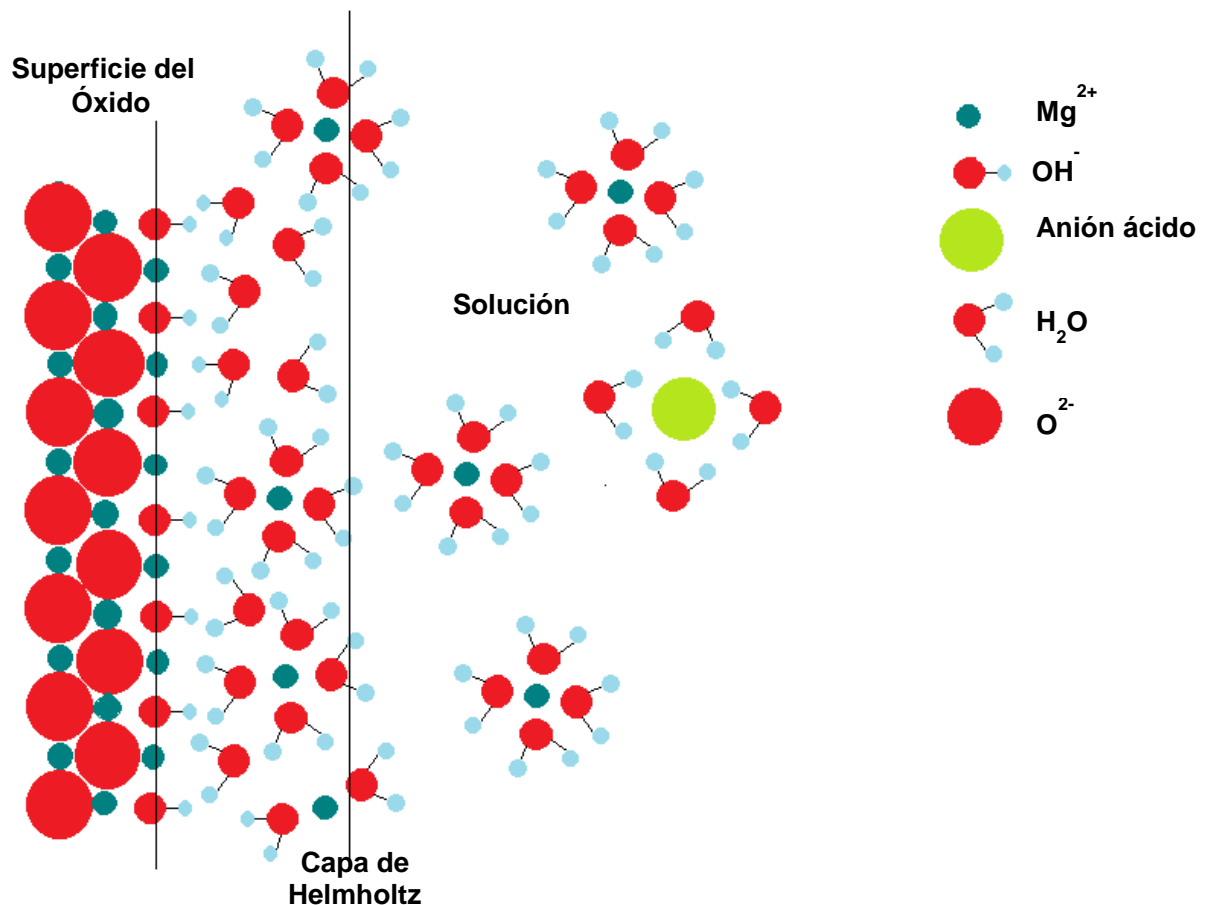


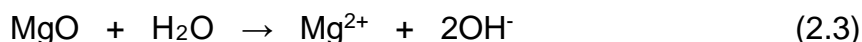
Figura 2.2. Representación de la disolución del MgO en una solución ácida.

Estudios de disolución y cinética de hidratación de los cristales de MgO muestran como las concentraciones de H⁺ y Mg²⁺, así como las velocidades de reacción, varían dependiendo del pH al que se traten las muestras en disolución (a temperatura ambiente), propiciando tres casos diferentes [2]:

- A pH < 5, la etapa que controla la velocidad de reacción es el ataque del H⁺, seguida de la desorción de Mg²⁺ y OH⁻. Estos procesos se pueden describir mediante la siguiente reacción de neutralización:



- A pH \approx 5, la etapa que controla la velocidad de reacción es la difusión de los protones.
- A pH $>$ 7, la etapa que controla la velocidad de reacción es la adsorción OH⁻, seguida por la desorción de Mg²⁺ y OH⁻. Estos procesos se describen mediante la siguiente reacción de disociación:



Por otro lado, la quimisorción sobre la superficie del MgO es principalmente una interacción ácido/base donde los cationes actúan como ácidos de Lewis y pueden interactuar con moléculas donantes, tales como H₂O, a través de una combinación electrostática (atracción ión-dipolo) y solapamiento de orbitales, por lo que los iones oxígeno actúan como sitios básicos y pueden interactuar con cationes como H⁺; de hecho, una de las reacciones disociativas más comunes es la desprotonación de un adsorbato para producir grupos hidroxilo superficiales [3].

Experimentalmente no hay evidencias de la interacción, a temperatura ambiente, del MgO con H₂, interacción que sería de gran interés si se considera el uso del hidrógeno como una fuente de energía. Otra situación ocurre con el dióxido de carbono, con el que presenta una interacción considerable, esto debido a que los grupos O²⁻ presentan una elevada atracción hacia las moléculas ácidas, como el CO₂, dando así paso a la formación de CO₃ en las superficies del material, según la reacción [4]:



Reacción que se debería tener en cuenta si se piensa en la captura del CO₂, uno de los gases que producen el efecto invernadero, en la búsqueda de un posible uso al CO₃²⁻ que se forma en la superficie del MgO.

2.1.2. Usos del MgO

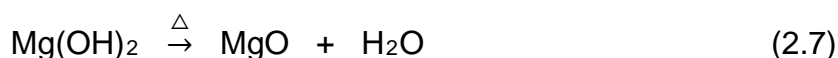
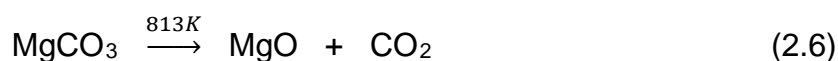
El óxido de magnesio (MgO) es un material de gran importancia tecnológica, con aplicaciones en catálisis [5] [6], remediación de desechos tóxicos [7], aditivo en pinturas refractarias y productos superconductores [8], entre otras. Se ha encontrado que las partículas ultrafinas de MgO se pueden usar como bactericidas, adsorbentes, y específicamente como catalizadores [9], mostrando además potencialidad como adsorbente destructivo de agentes químicos tóxicos [10]. Su principal uso está en el tratamiento de aguas residuales y en otros procesos químicos industriales, para la producción de sales de magnesio, y concretamente en procesos de la industria farmacéutica.

2.1.3. Métodos de obtención del MgO

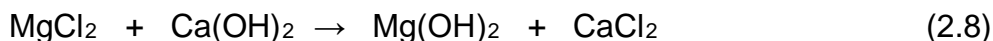
El óxido de magnesio se produce de manera espontánea a partir del magnesio metálico en contacto con el oxígeno del aire, aunque se pasiva rápidamente a temperatura ambiente, a través de la siguiente reacción [11]:



Convencionalmente, este óxido se produce calcinando el carbonato de magnesio o el hidróxido de magnesio, proceso que se describe con las siguientes reacciones [11]:



Otra forma de obtener este material es tratando el cloruro de magnesio con cal y sometiendo el sistema a calentamiento, proceso que se representa de la siguiente manera [11]:



La calcinación del sistema a diferentes temperaturas, permite obtener MgO con diferente reactividad, debida principalmente al tamaño de partícula y morfología que presentan los óxidos dependiendo de la temperatura de síntesis. Las propiedades del óxido de magnesio obtenido por calcinación son altamente dependientes de la temperatura al que se lleva a cabo el proceso [12]:

- Entre 700 °C y 1000 °C se obtiene un producto con una amplia variedad de aplicaciones industriales, tales como: pigmento para pintura, relleno para papel y otros materiales sintéticos. La magnesia obtenida es reactiva y se denomina magnesia cáustica.
- Entre 1000 °C y 1500 °C se obtiene un producto químicamente menos reactivo, muy adecuado para aplicaciones que requieren un lento deterioro, como por ejemplo, fertilizantes, suplementos alimenticios para el ganado, etc;
- Entre 1500 °C y 2000 °C la magnesia obtenida se denomina “sinterizada”, material que es muy estable, incluso a alta temperatura. Se utiliza, principalmente como material refractario: ladrillos para hornos, crisoles de

revestimiento interno utilizados en la metalurgia, retardante de llama para la industria de la construcción, entre otros.

El óxido de magnesio también se ha obtenido usando otros métodos, entre ellos: proceso sol-gel [13], deposición química en fase vapor [14], método hidrotermal [15] y los denominados métodos tensio-activos [16]. En un trabajo reciente, la síntesis de las nanopartículas de MgO se realizó usando irradiación con microondas [17] donde el $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ disuelto en etilenglicol, se descompuso obteniéndose nanopartículas amorfas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, las cuales fueron tratadas térmicamente a 600° C para generar el óxido.

2.1.4. Método de precipitación controlada (MPC)

En un proceso de precipitación la reacción entre dos o más reactivos lleva a la formación de un producto. En muchos casos, la solubilidad de este producto es muy baja y puede ocasionar una alta sobresaturación, propiciando la nucleación y crecimiento de cristales [18]. El número de núcleos formados, así como su crecimiento, determinan la distribución de tamaño de partícula del precipitado. Como acción habitual, el precipitado se puede separar de la solución madre por centrifugación, filtrado o calentamiento. El método de precipitación es un proceso que permite obtener grandes cantidades de polvos cerámicos, con propiedades reproducibles, para uso industrial. Con MPC se pueden obtener polvos con morfología, dimensiones y distribución de tamaño pre-determinados, garantizando un producto final con alta pureza química. La buena reproducibilidad del método radica en el control que se puede ejercer sobre los parámetros de síntesis relacionados con las variables involucradas en la reacción, que en últimas afectan las propiedades físicas y químicas de los polvos sintetizados [19]. El proceso se inicia disolviendo una sal del catión de interés (precursor) en un solvente, agua por ejemplo, para conformar una solución homogénea totalmente transparente. Posteriormente se adiciona al sistema de manera controlada un agente precipitante preferiblemente una base débil como el hidróxido de amonio, manteniendo el sistema en continua agitación. Durante la adición del agente precipitante se registran los cambios de pH, temperatura, color y las modificaciones morfológicas que pueda presentar el sistema, poniéndole especial atención a la variación del pH y de la conductividad específica; estos valores permiten obtener las curvas de valoración potenciométrica (pH en función del volumen de NH_4OH adicionado) y conductimétrica (conductividad en función del volumen de NH_4OH). El proceso de precipitación controlada involucra una serie de etapas, las cuales se indican en la figura 2.3; el intervalo de tiempo requerido para que se desarrollen las diferentes etapas del proceso de precipitación, puede variar desde unos pocos segundos, hasta días, meses o años [20].

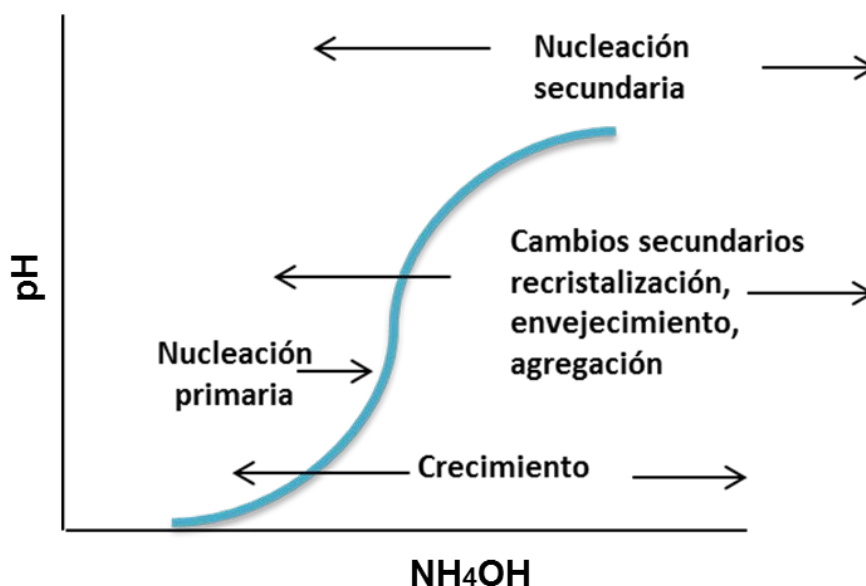


Figura 2.3. Procesos cinéticos involucrados en el método de precipitación [20].

El proceso de precipitación se inicia con la formación de especies químicas insolubles (moléculas, especies mononucleares, complejos hidroxilo y/o oxo, etc) que se asocian para dar origen a embriones (asociación poco estable carente de una estructura interna) que al alcanzar un tamaño crítico originan los núcleos de la fase sólida; a este proceso de formación de núcleos se le denomina nucleación homogénea [18]. Otro proceso de nucleación puede ocurrir sobre impurezas o semillas que estén presentes en el sistema y se denomina nucleación heterogénea [21]. Los núcleos crecen hasta formar las partículas primarias, constituida por cristalitos (áreas mínimas de difracción monocristalinas), que se pueden observar utilizando microscopía, normalmente electrónica. La etapa de crecimiento de los núcleos puede estar acompañada por la formación de nuevos núcleos, lo que ocasiona la conformación de partículas policristalinas de diferente tamaño. Al favorecer la formación de un sólido en un líquido es posible obtener una suspensión estable o un sedimento, con separación de fases sólido-líquido. Las propiedades del precipitado final estarán determinadas por la velocidad a la que se desarrollan las distintas etapas individuales del proceso (figura 2.3) la cual depende de las condiciones experimentales, tales como: concentración inicial de los reactivos, pH, intensidad o fuerza iónica, aditivos empleados, temperatura, naturaleza del solvente, etc.

2.1.5. Métodos de caracterización

2.1.5.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

Es una espectroscopía de tipo vibracional que emplea la zona infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más

común la espectroscopía de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar y cuantificar un compuesto a partir de los grupos funcionales presentes en la muestra, lo que permite determinar la composición química de la misma. El espectro infrarrojo de una muestra se presenta usualmente como absorción, o porcentaje de transmisión, como función de la longitud de onda (μm) o del número de onda (cm^{-1}); esta región del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12800 y los 10 cm^{-1} , lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y 1000 μm . La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias características a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares presentan unos modos normales rotacionales y vibracionales, característicos de cada grupo funcional, a los que se les puede asociar ciertos niveles discretos de energía. La frecuencia vibracional de los átomos en las moléculas de un cierto compuesto, tiene valores en la zona infrarroja del espectro electromagnético, por lo que cuando la frecuencia de la radiación que incide sobre una molécula coincide con el valor de uno de sus modos vibracionales, este modo se excita produciendo un cambio de momento dipolar eléctrico de la molécula; como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación se generará una serie de bandas características en el espectro IR [24].

2.1.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para determinar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en los polvos de MgO sintetizados, se utilizó difracción de rayos X. La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra normalmente sólida, y el posterior estudio de la dispersión que experimenta este haz debido a la disposición periódica de los átomos que conforman la muestra. La intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con el sólido, es función de la distancia entre los planos cristalinos que constituyen la estructura y del ángulo de difracción θ . Esta técnica permite identificar las fases cristalinas presentes en el sólido y cómo éstas evolucionan con los tratamientos químicos y térmicos que se le realizan a la misma [27].

2.1.5.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)

Las bandas de adsorción en las regiones ultravioleta y visible se asocian a transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos, como primera aproximación, a través de orbitales moleculares que se expresan como combinación lineal de orbitales atómicos de la capa de

valencia. Para la obtención de los espectros en el rango UV-Visible de un sólido, específicamente de nanopartículas, se hace uso de la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés). La técnica recibe este nombre porque la radiación, en el rango UV-Visible y que interactúa con una o más partículas, es reflejada en todas las direcciones y sus componentes ocasionan una “reflectancia difusa” [29].

2.1.5.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión permite estudiar la morfología, estructura cristalográfica, tamaño y distribución de tamaño de los sólidos. En esta técnica se emplea un cañón de electrones que produce un haz que es focalizado por lentes y aperturas electromagnéticas para producir un haz de electrones coherente y muy fino. Este haz electrónico puede interactuar con una muestra muy delgada, conformada y dispuesta para ello, atravesándola y propiciar la formación de una imagen focalizada que es magnificada por un sistema de lentes electrostáticos y electromagnéticos, que posteriormente es proyectada sobre una pantalla fluorescente. De los dos tipos posibles de interacción que ocurren entre el haz de electrones y el espécimen (la elástica y la inelástica), se aprovecha la primera en la cual no se genera transferencia de energía del haz hacia la muestra. El haz de electrones puede pasar a través de la muestra sin ninguna interacción (haz directo) o puede ser dispersado por el potencial positivo generado por la nube electrónica que existe en la muestra [36].

2.1.5.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica de microscopía electrónica permite obtener imágenes, en dos dimensiones a, partir de los electrones secundarios emitidos por la muestra analizada luego de ser bombardeada con un haz de electrones. Como los electrones secundarios son de baja energía (menos de 50 eV), se detectan los electrones más cercanos a la superficie. Por lo tanto, se producen zonas brillantes y sombras dependiendo de la topografía de la muestra, lo que se utiliza para la caracterización física de partículas y determinar: el tamaño, forma, características de los agregados de partículas etc. De este modo se han podido obtener imágenes de muestras con una resolución de tamaño de partícula de 1 a 10nm [37].

2.2. Aspectos experimentales

Para determinar el efecto de la naturaleza del solvente sobre las características fisicoquímicas del MgO sintetizado, en este trabajo se utilizaron cuatro solventes: agua, etanol, ácido acético y etilenglicol. Era de interés determinar el efecto que

tenía la naturaleza de estos solventes (tabla 2.1), sobre las características del producto final: morfología y tamaño de partícula, fases presentes y naturaleza química de las partículas.

Solvente	Densidad a 20 °C (g/cm ³)	Viscosidad a 20 °C (dina-s/cm ²)	Momento dipolar a 20°C (Debyes)	Tensión superficial a 20 °C (N/m)	Constante dieléctrica ϵ
Agua	0.98	1.00 x 10 ⁻²	1.83	7.28 x 10 ⁻²	78.5
Etanol	0.7893	1.20 x 10 ⁻²	1.699	2.23 x 10 ⁻²	25.7
Ácido acético	1.05	1.22 x 10 ⁻²	1.68	2.71 x 10 ⁻²	6.15
Etilenglicol	1.1	1.98 x 10 ⁻²	1.66	4.98 x 10 ⁻²	37,4

Tabla 2.1. Características de los solventes empleados en el proceso de síntesis¹

2.2.1. Curvas de valoración potenciométrica

Para determinar los cambios de pH que experimentan los diferentes sistemas, al adicionarle la base débil, NH₄OH, se registró la curva de valoración potenciométrica (pH vs volumen de NH₄OH adicionado) para cada solvente. Estas curvas permitieron conocer el comportamiento de los cuatro sistemas, durante la adición del agente precipitante, considerando que el comportamiento de las mismas daría información sobre las reacciones químicas que ocurren en el seno del sistema, relacionadas con el alto o bajo consumo de OH⁻ por ejemplo. Estas curvas, que indican cómo se desarrolla el proceso en cada solvente, se pueden usar como medio de control para garantizar que las características del producto final sean reproducibles. El precursor utilizado fue acetato de magnesio Mg(CH₃COO)₂ (grado analítico marca MERCK) y como solvente: H₂O, Etanol (grado analítico marca Mallinckrodt), Ácido acético (CH₃COOH, grado analítico marca Mallinckrodt) o etilenglicol (grado analítico marca Mallinckrodt), y como precipitante NH₄OH (marca Mallinckrodt 28-30%). Se disolvieron 0.53615 g de precursor en 25 mL de los diferentes solventes, se llevó a pH ácido (3-4) con

¹ METCALF & EDDY, INC. *Ingeniería de aguas residuales*. Mc Graw Hill. 3ª Edición (1995)

HNO₃ (marca Mallinckrodt 96%), y la precipitación se propició adicionando lentamente NH₄OH, hasta alcanzar el pH de saturación, teniendo en cuenta el comportamiento con cada solvente, registrado en las diferentes curvas potenciométricas, correspondientes a cada uno de los solventes utilizados. Posteriormente, la suspensión obtenida se calentó a una temperatura de 160°C, con el objetivo de evaporar el solvente y obtener la fase sólida del sistema.

2.2.2. Obtención de MgO nanoparticulado

La figura 2.4, evidencia los pasos realizados para la obtención del MgO nanoparticulado.

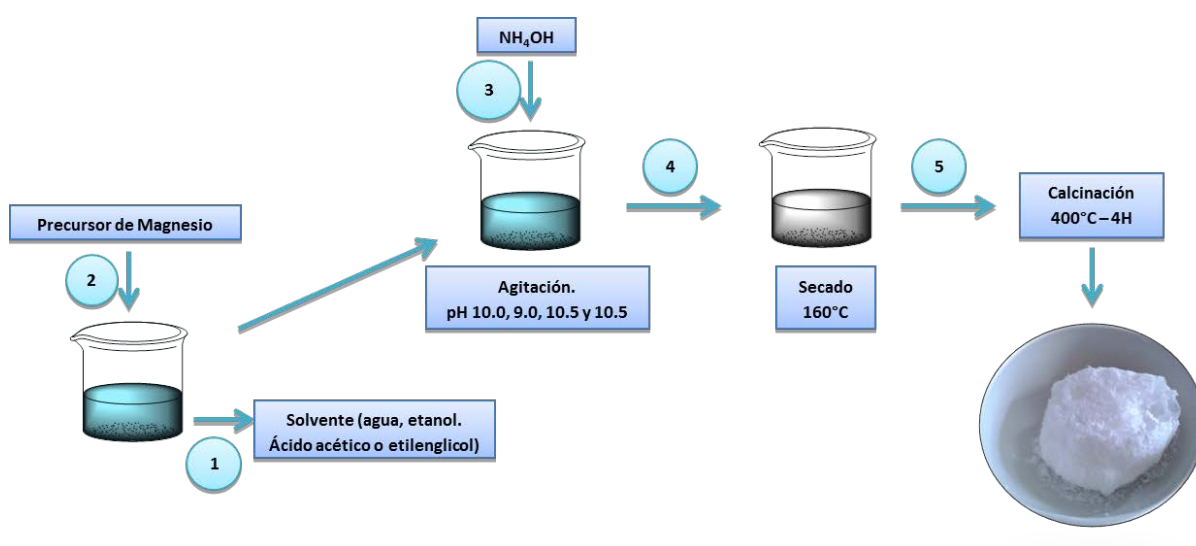


Figura 2.4. Esquema del proceso de síntesis empleado para obtener el óxido de magnesio, método denominado precipitación controlada.

Para sintetizar el óxido de magnesio se empleó como precursor del metal el acetato de magnesio tetrahidratado que se disolvió por separado en cada uno de los cuatro diferentes solventes de interés (agua destilada, etanol, ácido acético y etilenglicol), utilizando para ello una cantidad adecuada de solvente para obtener una solución con una concentración 0.1M. La mezcla se agitó hasta obtener una solución completamente transparente y luego se le adicionó hidróxido de amonio, manteniendo la mezcla en continua agitación. Durante la adición del hidróxido de amonio se registró la valoración de pH del sistema utilizando para ello un pH-metro (Metrohm 775), hasta obtener valores finales de pH; 10.0 para solvente H₂O, 9.0 para el caso del etanol y pH igual a 10.5 para solventes ácido acético y etilenglicol (valores determinados de las curvas de valoración correspondientes que se muestran más adelante en la figura 2.5). Para extraer el sólido que se formó en el seno de la solución después de adicionar el agente precipitante, se procedió a eliminar la fase líquida (agua, etanol, ácido acético o etilenglicol),

utilizando para ello una plancha de calentamiento (marca Corning) a una temperatura de 160°C. Para conocer la evolución de la fase sólida durante la síntesis, se tomaron muestras sólidas durante las diferentes etapas del proceso: precipitado y tratamiento térmico, principalmente. El producto sólido obtenido al pH de trabajo se maceró en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, polvo que se sometió a un tratamiento térmico a temperatura de 400°C durante 4 horas, usando un horno marca Termolyne. Después de realizado todo este proceso se obtuvo el óxido de magnesio

2.2.3. Métodos de caracterización

2.2.3.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

Para este análisis, el sólido de interés se homogenizó con bromuro de potasio (Fischer grado espectroscópico 99 %), en un mortero de ágata. La mezcla se sometió a presión mediante un troquel de acero inoxidable-318 hasta formar una pastilla translúcida. La muestra fue analizada empleando un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto del software EZOMINIC 32; el número de barridos fue de 32 a una resolución de 16 cm^{-1}/s . Dicho análisis fue realizado en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.

2.2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para realizar el análisis de difracción de rayos X a muestras de los polvos sintetizados, se empleó un difractómetro de rayos X Bruker D2- Phaser, con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ (10 mA, 30kV, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), equipo adscrito al grupo de investigación en Nanoquímica de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los patrones de difracción (PXRD) fueron registrados en el intervalo entre 10 y 90°, en 2θ , a una velocidad de barrido de 0.5°/min y a condiciones ambientales, y se determinaron las fases cristalinas presentes en los sólidos sintetizados haciendo uso de patrones almacenados en bancos de datos, con los cuales se compararon los difractogramas obtenidos experimentalmente.

2.2.3.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)

Los espectros de reflectancia difusa en el ultravioleta-visible, de los óxidos sintetizados, se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Cary-5E Varian UV-vis equipado con una esfera de integración que permitió la detección de la radiación difusa reflejada. Los espectros UV-Vis se registraron en el rango de 200-800 nm.

2.2.3.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

El estudio de las muestras de MgO sintetizadas en este trabajo se realizó utilizando el microscopio electrónico Jeol 1200 EX perteneciente a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca. La preparación de la muestra, consistió en impregnar individualmente una rejilla de 100 mesh de cobre, con partículas del sólido previamente dispersas en etanol (se dispersaron aproximada de 10 mg de cada uno de los sólidos sintetizados en etanol, haciendo uso de ultrasonido). Esta muestra seca se colocó en el porta-muestra del equipo y se observó aplicando un potencial eléctrico para acelerar el haz de electrones de 80 kV.

2.2.3.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las microfotografías de MEB de los sólidos de MgO nanoparticulados sintetizados en este trabajo, se obtuvieron usando con un microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM6490LV), con una sonda para microanálisis químico (INCAPenta FETx3). La muestra se preparó recubriéndola con oro, o carbono para evitar que esta adquiriera carga eléctrica, en platinas de calentamiento y de enfriamiento. Este equipo pertenece al laboratorio de microscopia electrónica de barrido, adscrito a la Escuela de Ingeniería Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Valle.

2.3. Resultados y discusión

2.3.1. Curvas de valoración potenciométrica

En la figura 2.5. se muestran las curvas de valoración potenciométricas obtenidas correspondientes a los sistemas de acetato de magnesio en los diferentes solventes (agua, etanol, ácido acético y etilenglicol), a una concentración molar de 0.1 M del precursor. Teniendo en cuenta los cambios de pendiente en las curvas de valoración, se definieron los diferentes valores de pH de síntesis, para obtener el MgO, así: al emplear el H₂O como solvente pH 10.0 (figura 2.5 (a)), para el etanol pH 9.0 (figura 2.5 (b)), ácido acético pH 10.5 (figura 2.5 (c)) y etilenglicol pH 10.5 (figura 2.5 (d))

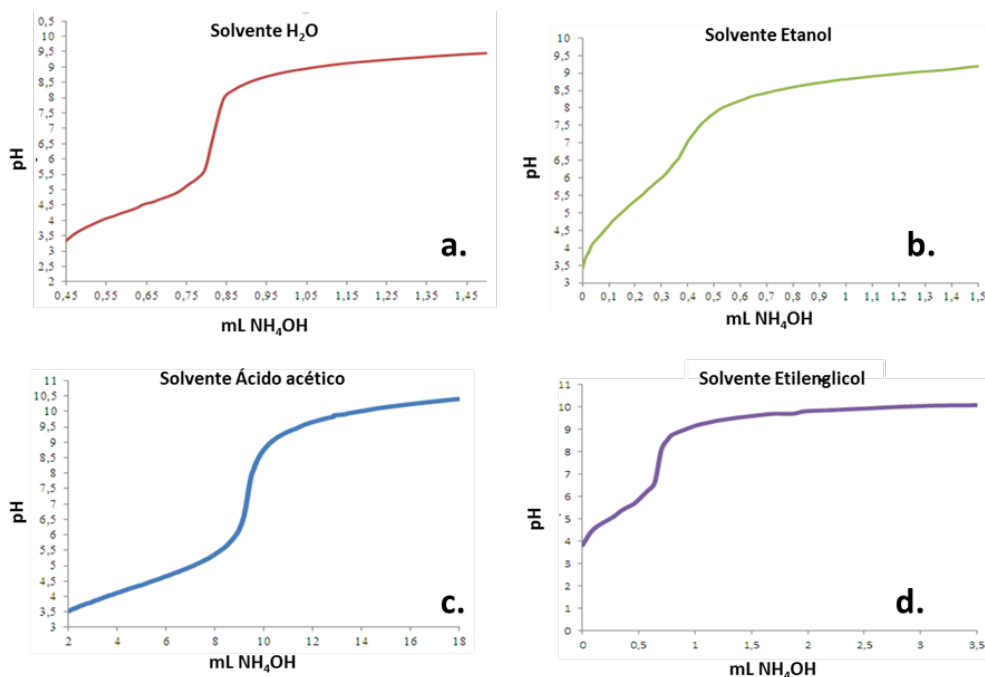
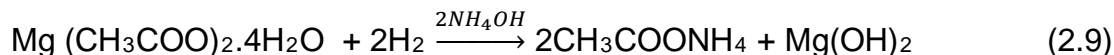


Figura 2.5. Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a soluciones de acetato de magnesio, a concentración 0.1M, para los diferentes solventes empleados **(a)** agua, **(b)** etanol, **(c)** ácido acético y **(d)** etilenglicol.

Las curvas de valoración potenciométrica de la figura 2.5 presentan comportamientos diferentes, dependiendo del solvente utilizado, y están constituidas por diferentes regiones o zonas, si se considera el cambio de pendiente de las curvas. En cada una de estas zonas deben ocurrir reacciones químicas que implican, principalmente, a los iones de Mg^{2+} , a los complejos de Mg y a los iones acetato del precursor de magnesio (soluto), así como a las moléculas del solvente, es decir implica en general, la interacción soluto - solvente. Un análisis de los procesos que podrían ocurrir en las diferentes regiones de las curvas de la figura 2.5., permitiría tener una primera aproximación para estructurar el posible mecanismo de formación de las partículas de óxido de magnesio en los diferentes sistemas. Ya que la formación del precipitado en el seno del solvente debe ser el resultado del desarrollo de una serie de reacciones químicas, principalmente precursor (soluto) – solvente, es necesario determinar cuáles son las reacciones más relevantes para cada solvente etanol características.

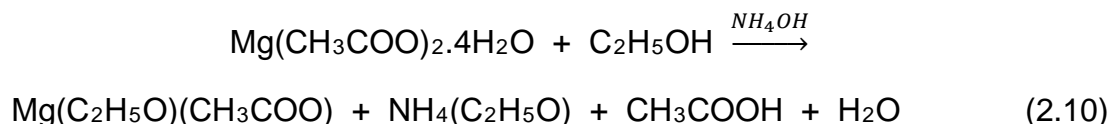
Al utilizar como solvente de síntesis agua es de esperar que, durante la formación de la fase sólida en el seno del líquido, ocurra una reacción entre el precursor y el solvente que propiciaría la formación de un compuesto intermedio de magnesio, donde, inicialmente, se produciría la adición de las moléculas de agua a los grupo carbonilo del acetato permitiendo la liberación del Mg^{2+} y su interacción con los

grupos hidroxilos presentes en el medio, así como la del ion amonio con los iones acetatos, tal como el siguiente:

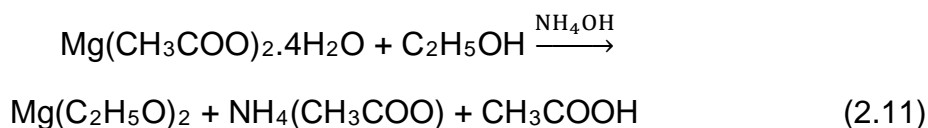


Esta reacción predominaría en la primera zona de la curva de valoración correspondiente al sistema con agua (figura 2.5 (a)). Posteriormente, cuando se incrementa abruptamente la pendiente de la curva (segunda zona con bajo consumo de grupos hidroxilos), el crecimiento de los núcleos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sería el proceso más importante.

El otro solvente empleado para la obtención de las nanopartículas de MgO fue el etanol. Una reacción entre el precursor y el solvente, que podría propiciar la formación de un compuesto intermedio de Mg, sería la siguiente:

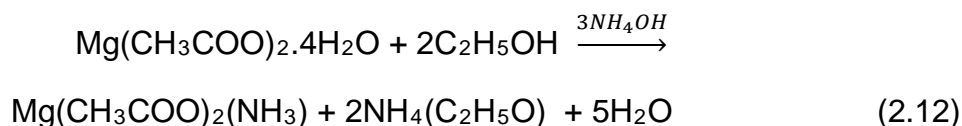


En esta reacción, el etanol podría perder uno de sus hidrógenos favoreciendo la formación del ion etóxido, ion que podría reaccionar con el Mg^{2+} disuelto, proveniente del precursor, favoreciendo la formación del intermediario $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})$ y/o del etóxido de magnesio, a través de una reacción de intercambio de ligandos. La reacción que permitiría la formación del etóxido del metal se vería favorecida por la capacidad que tiene el alcohol para reaccionar con los metales y formar alcóxidos, es decir la facilidad que tiene para perder el hidrogeno del grupo oxidrilo [22]. Esta reacción se puede expresar de la siguiente manera:

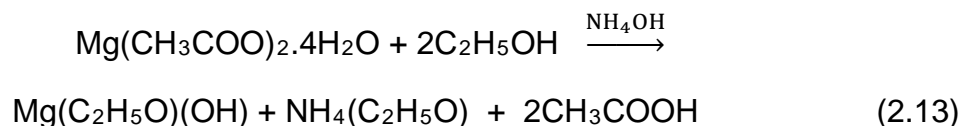


La formación del intermediario $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})$ y del etóxido sería el proceso que predominaría en la zonas iniciales de la curva de valoración potenciométrica correspondiente al sistema con etanol (figura 2.5 (b)).

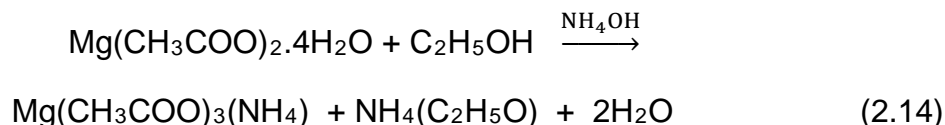
Otras posibles reacciones, que podrían ocurrir al interior del sistema, llevarían a la formación de otros intermediarios como los que se indican a continuación:



ó,

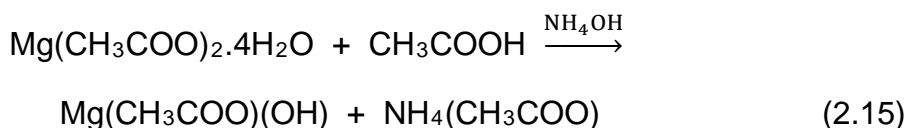


ó,



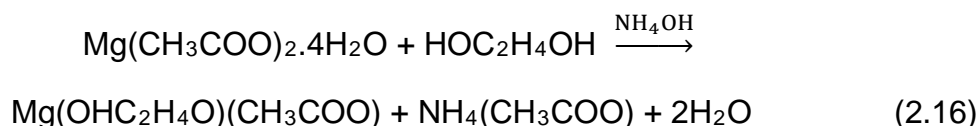
Estas reacciones se verían favorecidas cuando en el sistema existe una cantidad apreciable de NH_4OH , o sea en las zonas intermedia y final de la curva de valoración correspondiente al sistema con etanol (figura 2.5 (b)). Los compuestos intermedios de magnesio, productos de las reacciones anteriores, participarían en la formación de “embriones” y, posteriormente, de los núcleos de la fase sólida [21]. Los procesos de “embrionación” y de nucleación son muy dinámicos y pueden involucrar, además de otros fenómenos, la interacción de una gran cantidad de complejos o compuestos intermedios de magnesio, como los descritos anteriormente.

Para el sistema donde se empleó como solvente de síntesis ácido acético, debe existir una gran cantidad de iones acetato en solución y su neutralización se podría lograr considerando la formación de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), lo que exigiría la adición de una buena cantidad de NH_4OH a la solución en comparación con el volumen empleado para los otros sistemas, tal como lo muestra la curva de valoración potenciométrica obtenida para este sistema (figura 2.5 (c)). Además debería considerarse el intercambio de ligandos CH_3COO^- por OH^- , en la superficie de las partículas del precursor y/o en la de los núcleos formados por los complejos intermedios de Mg, donde el ión hidroxilo provendría del NH_4OH adicionado a la solución. Al diluirse el $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en el CH_3COOH , se debió de establecer una estabilidad química del precursor (efecto “buffer”) que sería perturbada por la adición del hidróxido de amonio al sistema. Otra reacción que podría ocurrir durante la incorporación del hidróxido de amonio, sería aquella que propiciara la formación de un acetato básico de magnesio, la cual se puede expresar de la siguiente manera:



donde se favorecería la formación de acetato de amonio como sub-producto.

Finalmente, se empleó como solvente de síntesis el etilenglicol. Considerando las características del solvente se plantea como posible reacción entre el etilenglicol y el acetato de magnesio, una reacción de intercambio de ligandos similar a la propuesta para la síntesis de MgO en etanol (Ec. 2.10), esto debido a que el etilenglicol o etanodiol es también un alcohol, solo que éste es clasificado como un Diol.



El empleo del etilenglicol (un poliol) como solvente permite además, que este actúe como agente estabilizante para controlar el crecimiento de las partículas y reducir su aglomeración [23].

En ninguno de los cuatro sistemas fue evidente, visualmente, la formación de un precipitado, esto puede llevar a considerar que no se habría alcanzado la condición de sobresaturación y que lo que existiría en el seno del solvente serían complejos químicos de magnesio disueltos que, a lo sumo, pudieron formar “embriones” que no habrían alcanzado el tamaño crítico para consolidar los núcleos de la fase sólida. Otra posibilidad es que sí se hubieran formado los núcleos pero que estos eran tan pequeños, menores a los 100 nm, que no propiciaron fenómenos de dispersión de la luz y que por esto no se podían observar en suspensión, y mucho menos que formaran un sedimento en el fondo del reactor. Tanto una situación como la otra favorecerían la formación de nanopartículas sólidas. Esto debió de ocurrir en los sistemas estudiados en este trabajo y fue por ello que, al tratarlos térmicamente a 160°C, las partículas que se formaron fueron del orden de unos pocos nanómetros, condición que se evidenciará más adelante cuando se indiquen los resultados de la observación de los óxidos sintetizados usando, microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB).

2.3.2. Caracterización de los polvos de MgO sintetizados

El óxido de magnesio obtenido, utilizando los cuatro solventes (agua, etanol, ácido acético y etilenglicol), se caracterizó por medio de espectroscopía IR, para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras; microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) para observar el tamaño y morfología de las partículas, difracción de rayos X (DRX), para conocer las fases cristalinas existentes en el sólido, y espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-vis) para conocer las transiciones electrónica y determinar el valor de la banda prohibida de energía (“gap” de energía).

2.3.2.1. Espectroscopia infrarroja (IR)

Los espectros IR que se muestran en la figura 2.6 corresponden a muestras sólidas, en polvo, secadas a 160°C (a) y tratadas térmicamente a 400°C (b). En los espectros de la figura 2.6(a) son evidentes las bandas que se asocian al agua, alrededor de 3400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , y del grupo funcional C-H entre 2800 y 2950 cm^{-1} . En la figura 2.6 (b), los espectros IR de los sólidos calcinados a 400°C presentan las bandas entre 3500 y 3800 cm^{-1} atribuidas a vibraciones de estiramiento de grupos O-H superficiales, puenteados, del MgO; las que se encuentran entre 400 y 1000 cm^{-1} que se pueden asociar a vibraciones Mg-O y las ubicadas entre los 1450 y 1500 cm^{-1} correspondientes al estiramiento Mg-O y deformaciones Mg-O-Mg.

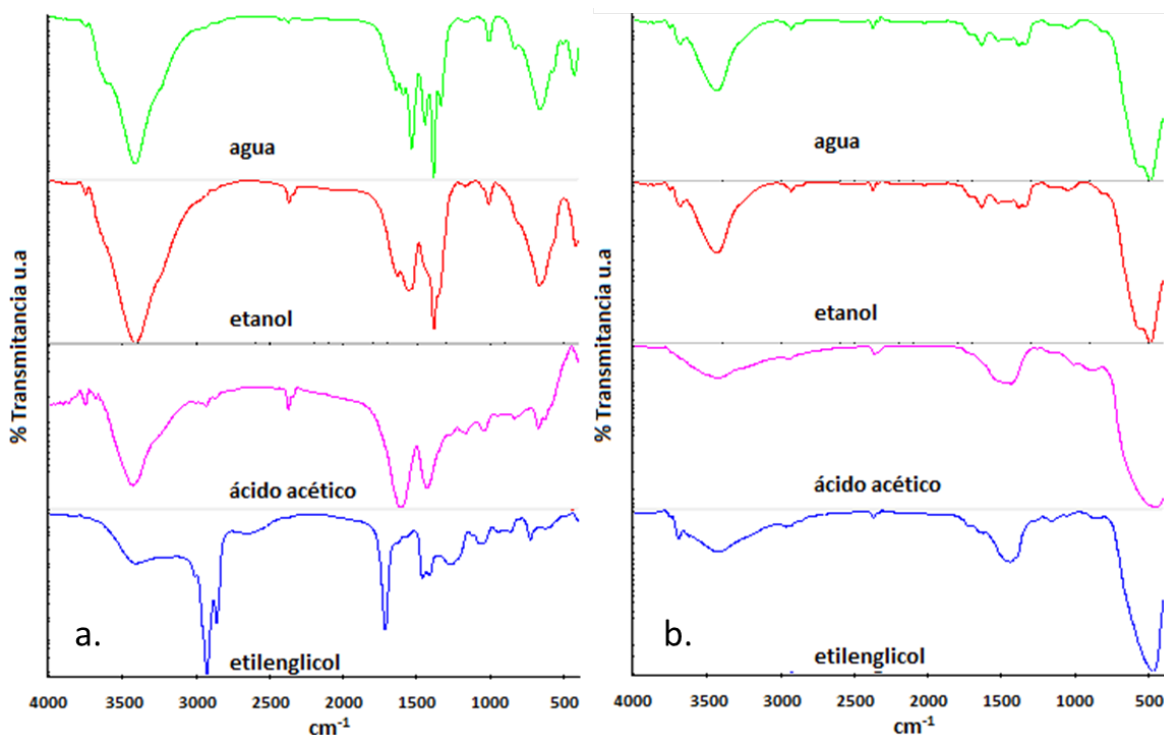


Figura 2.6. Espectros IR correspondientes a sólidos obtenidos por el método de precipitación controlada en diferentes solventes **(a)** secadas a 160°C y **(b)** tratadas térmicamente a 400°C.

Observando los espectros IR de la figura 2.6 es evidente que la naturaleza del solvente de síntesis afecta la estructura de los sólidos obtenidos, ya que se observan desplazamientos y cambios en la forma de las bandas. Esto indicaría que en cada sistema se tendrían diferentes grupos funcionales, diferentes compuestos o complejos de Mg dependiendo de la naturaleza del solvente, condición que es más evidente en las muestras tratadas a 160°C (figura 2.6(a)).

Esto valida las reacciones químicas propuestas (ecuaciones 2.9 a 2.16), entre el precursor de Mg (soluto) y las moléculas del solvente, que ponen en evidencia la presencia en los sistemas estudiados de diferentes complejos intermediarios de Mg, entre ellos los que allí se indican.

Para tener una información más precisa sobre la evolución de los grupos funcionales asociados a los diferentes sólidos obtenidos, se realizó la deconvolución del espectro IR, concretamente de la zona entre 400 y 1000 cm^{-1} donde se ubican las bandas más representativas del enlace Mg-O [25]; esta metodología permitió obtener información del centro, área, ancho y altura de las bandas. La figura 2.7 ilustra la evolución de las bandas fundamentales en dicha zona, es decir, aquellas que se atribuyen a grupos funcionales que contienen magnesio.

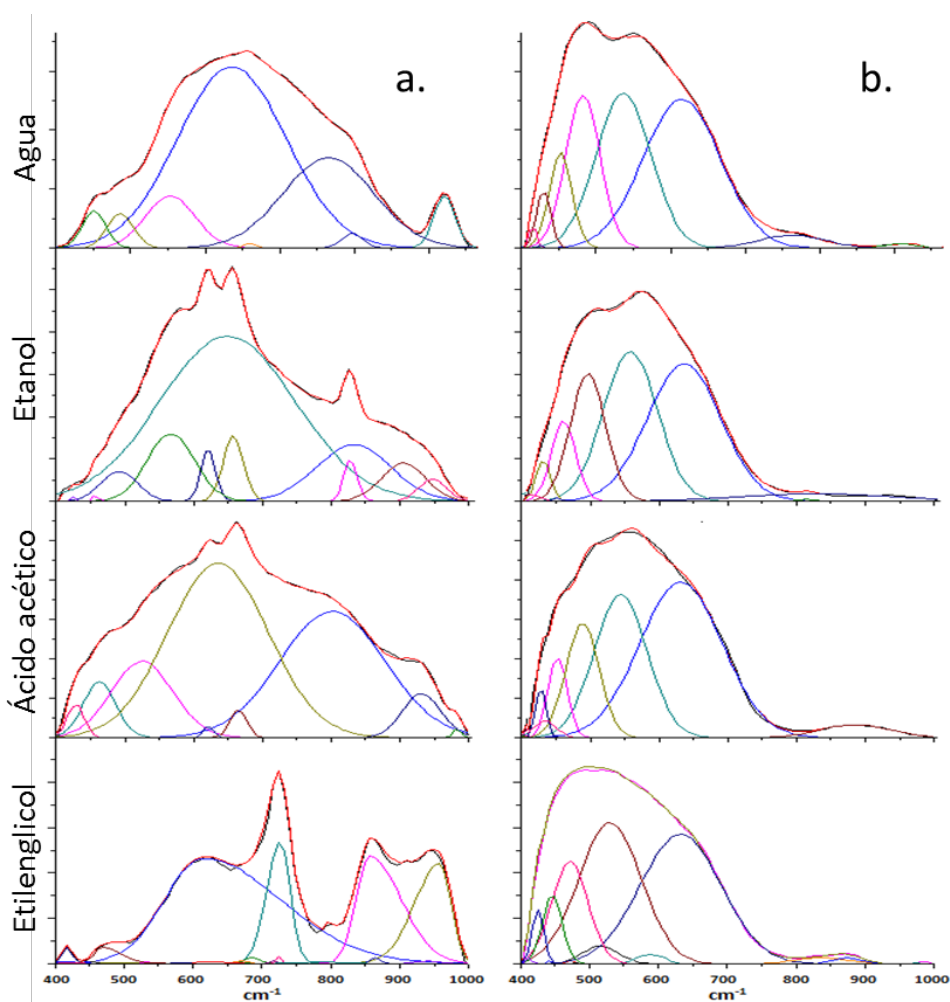


Figura 2.7. Deconvolución de los espectros IR, entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas tratadas a (a) 160 °C y (b) 400 °C.

Para las muestras tratadas a 400 °C, figura 2.6(b), se aprecian bandas comunes como las que se ubican alrededor de 650 cm^{-1} , entre 500 y 550 cm^{-1} , 450 cm^{-1} y entre 420 y 425 cm^{-1} . Las absorciones cercanas a 800 cm^{-1} , bandas de poca intensidad, se podrían asociar a grupos $\text{Mg}(\text{OH})_2$, las bandas entre 420 y 425 cm^{-1} son debidas a vibraciones de grupos Mg-O. [25] [26].

2.3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción indican que en los difractogramas de la figura 2.8 se presenta la fase cristalina del MgO (sistema cubico centrado en las caras) tipo periclase, con PDF [96-901-3247] (base de datos del programa MATCH! Version 2.1.3), altamente cristalina.

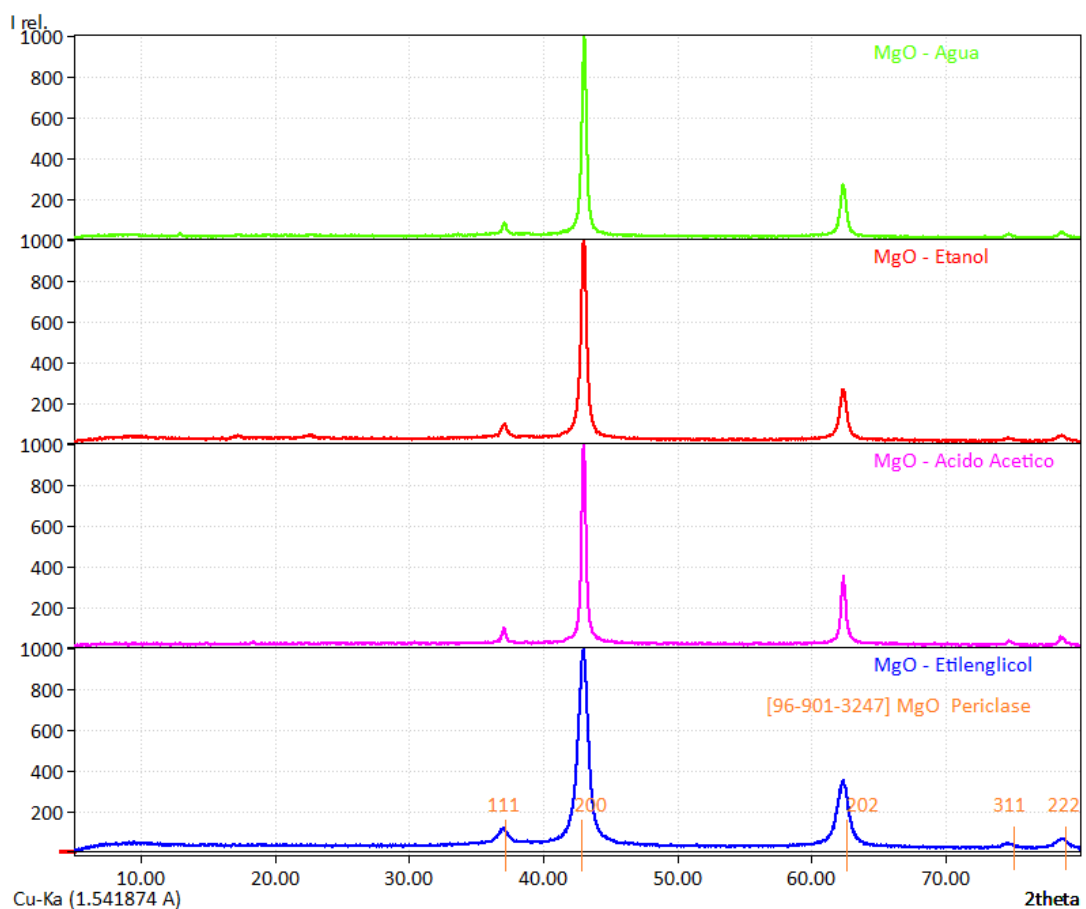


Figura 2.8. Difractogramas de rayos x correspondientes a sólidos sintetizados en los cuatro solventes de interés, tratados térmicamente a 400°C.

Los cuatro polvos sintetizados presentaron el difractograma de rayos X característico del MgO periclase, el cual contiene 5 picos, a ángulos intermedios, como se puede observar en la figura 2.8. El primero de ellos es un pico poco

intenso cerca a $2\theta=37.15^\circ$, que se asocia a los planos con índices de Miller (111), otro más intenso ubicado alrededor de $2\theta=43^\circ$, asociado a la familia de planos (200), uno de mediana intensidad que aparece cerca a $2\theta=62^\circ$, relacionado con los planos (202), y, finalmente, dos picos de menor intensidad entre $75^\circ < 2\theta < 80^\circ$ que corresponden a planos con índices de Miller (311) y (222). En los difractogramas de la figura 2.7 no se evidencian diferencias apreciables que permitan vislumbrar el efecto de la naturaleza del solvente de síntesis, sobre las características de las partículas de MgO obtenidas. Observando con cuidado los difractogramas se observa una pequeña diferencia en el ancho de los picos, lo que indica que el tamaño de cristalito es diferente: mientras más estrecho el pico, más grande el tamaño del cristalito [28]. Los picos que aparecen en el difractograma correspondiente al óxido sintetizado en etilenglicol presentan un mayor ancho a la altura media de los mismos, o sea un menor tamaño de cristalito, al compararlos con los de los otros tres sólidos obtenidos.

En conclusión, los resultados de DRX indican que los óxidos sintetizados utilizando los diferentes solventes, eran del tipo periclasa, sin presencia aparente de fases secundarias y con un menor tamaño de cristalito para la muestra obtenida usando etilenglicol.

2.3.2.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)

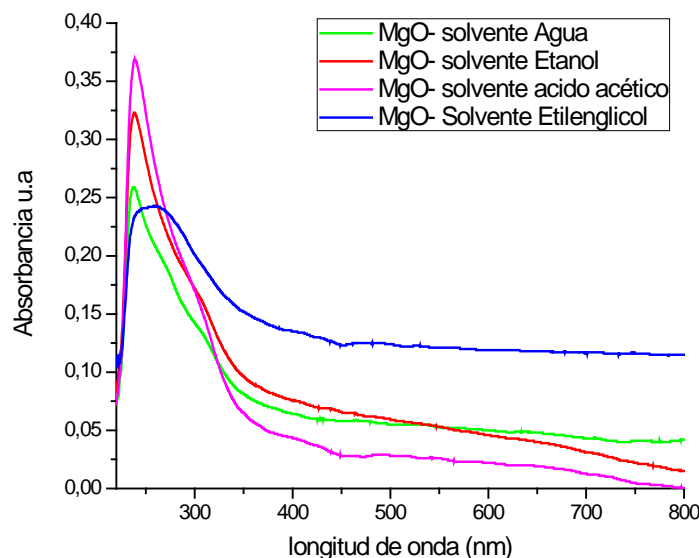


Figura 2.9. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis correspondientes a los sólidos de MgO sintetizados, usando diferentes solventes de síntesis.

En la figura 2.9 se muestran los resultados de espectroscopia de reflectancia difusa, en el rango UV-visible, obtenidos para las muestras de MgO nanoparticulado sintetizados en diferentes solventes. Los resultados muestran que todos los sólidos sintetizados de MgO presentan una fuerte absorción de la radiación con longitud de onda menor a 400 nm, comportamiento característico de los sólidos semiconductores de banda ancha; es evidente la presencia de una banda alrededor de los 240 nm característica de MgO [30]. Además, las cuatro muestras de óxido de magnesio presentaron diferencias en sus espectros por encima de 350 nm, debido a la variación en la estructura de bandas de las partículas de MgO sintetizadas, propiciada principalmente por la naturaleza y concentración de los defectos generados durante la obtención de las partículas de MgO en los diferentes solventes. Esta condición hace presagiar que los óxidos sintetizados en este trabajo deben presentar diferentes propiedades de absorción en el rango UV-Vis del espectro de radiación.

Al realizar la deconvolución de estos espectros de reflectancia difusa, figura 2.10, se hace más evidente la banda a 240 nm, característica del MgO, y que es consecuencia de la coordinación de O^{2-} superficial. Además se observan otras dos bandas alrededor de los 260 nm asociadas, posiblemente, a transiciones excitónicas, y otras tres por encima de 300 nm que darían información sobre procesos adicionales que contribuirían, o mediarían, en la excitación de electrones de la valencia del MgO, y que involucrarían a los defectos que podrían existir en este óxido[30].

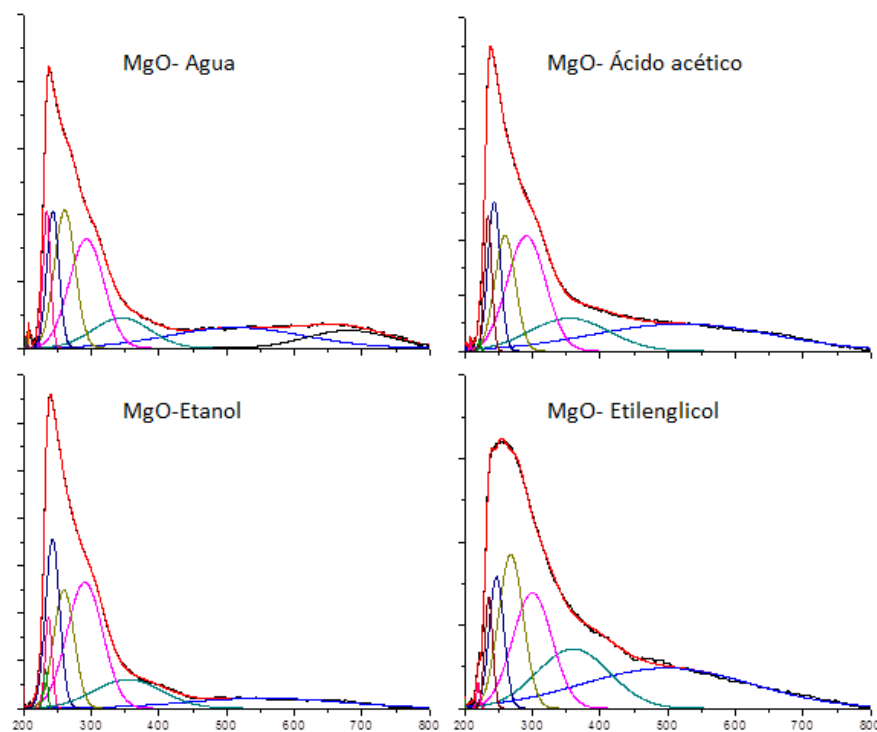


Figura 2.10. Deconvolución de los espectros de reflectancia difusa UV-Vis correspondientes a los sólidos de MgO sintetizados en diferentes solventes.

Una forma muy utilizada para determinar el “ancho” de la brecha de energía o “band gap” de un semiconductor, a partir de los espectros de absorción UV – Vis, es haciendo uso de la denominada relación de Tauc, la cual se obtiene suponiendo que la parte central, en los bordes de las bandas de conducción y la de valencia, presentan una forma parabólica, por lo que para un “gap” directo (sin participación de fonones) se tendría [31]

$$\omega^2 \varepsilon_2(\omega) = B(\hbar\omega - E_g)^2 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

siendo E_g el valor de la brecha de energía (“gap”). Haciendo un cambio de variable de ω por E , considerando que $E = \hbar\omega$, la ecuación 2.1., toma la forma:

$$\sqrt{\alpha E} = \beta(E - E_g) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde β es una constante de proporcionalidad y el coeficiente de absorción α está definido por la ley de Lambert-Beer y se relaciona con la absorbancia A del material. Al graficar $\sqrt{\alpha E}$ vs E se puede calcular la brecha de energía E_g encontrando el punto de intersección de la línea recta, tangente a la curva, con el eje de energías del fotón incidente. En el caso concreto de superficies rugosas y muestras en polvo, la ley de Lambert – Beer no es muy útil debido a que la longitud del camino óptico no es muy largo, dadas las múltiples dispersiones que experimenta el haz de radiación, y que la respuesta óptica no está determinada por “ k ” sino por $\bar{n} = n - ik$ [32], por lo que se debería utilizar la teoría de Kubelka-Munk para ser más rigurosos con el tratamiento teórico del problema de reflectancia difusa. Haciendo uso de este modelo se obtiene la siguiente expresión:

$$[F(R_\infty) h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

donde $F(R_\infty) \equiv K/S = (1 - R_\infty)^2/2 R_\infty$, es la denominada función de Kubelka-Munk, con $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{referencia}}$, siendo R el valor de la reflectancia y S y K los coeficientes de dispersión y absorción de K-M [33] Obteniendo los valores de $F(R_\infty)$ de los datos experimentales de la espectroscopia DRS, haciendo uso de la definición dada anteriormente, y graficando $[F(R_\infty) h\nu]^2$ en términos de $h\nu$ se determinaron los valores del “gap” de energía (ancho del “band gap”) para los polvos de MgO sintetizados en este trabajo. En la figura 2.11 se muestran las gráficas de $F(R_\infty) h\nu]^2$ en función de E , para las cuatro muestras de MgO sintetizadas en este trabajo, curvas que se obtuvieron usando los datos de espectroscopia UV-Vis experimentales (figura 2.9.). El valor del gap se determinó, después de graficar $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía, extrapolarlo la parte lineal

del gráfico y definiendo el punto donde corta esta línea recta al eje E, tal como se ilustra en la figura 2.11.

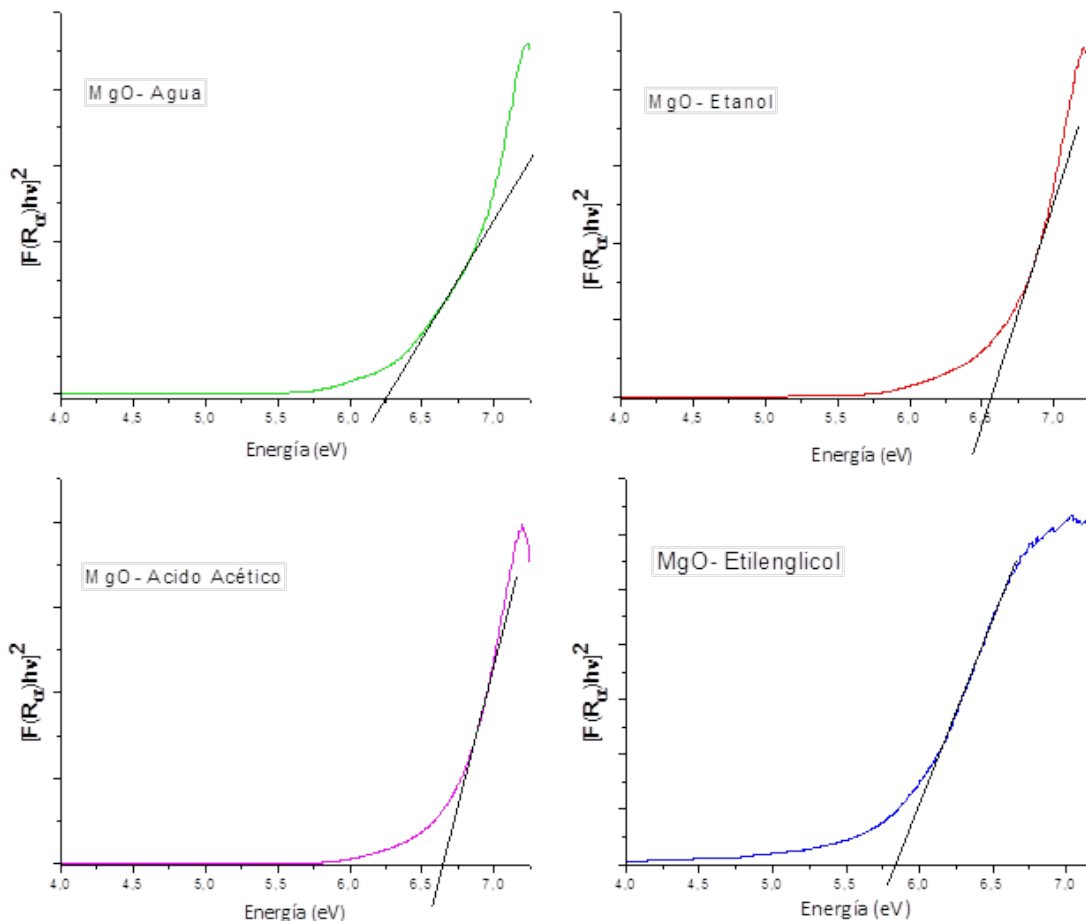


Figura 2.11. Gráficos obtenidos de los datos de espectroscopia UV-Vis para determinar la brecha de energía (ancho del “band gap”) para las muestras sólidas sintetizadas en diferentes solventes, mediante el método de precipitación controlada

Los valores del “gap” determinados para los sólidos sintetizados en los solventes: agua, etanol, ácido acético y etilenglicol, fueron de 6.25, 6.5, 6.53 y 5.85 eV respectivamente, valores muy próximos a los reportados en la literatura [34] [35], solo se presenta una diferencia con el valor del “gap” para la muestra de MgO sintetizada en etilenglicol, lo que está de acuerdo con lo observado en el espectro de la figura 2.9.

2.3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la figura 2.12., se muestran las micrografías obtenidas con MET de los cuatro sólidos sintetizados en este trabajo usando el método de precipitación controlada.

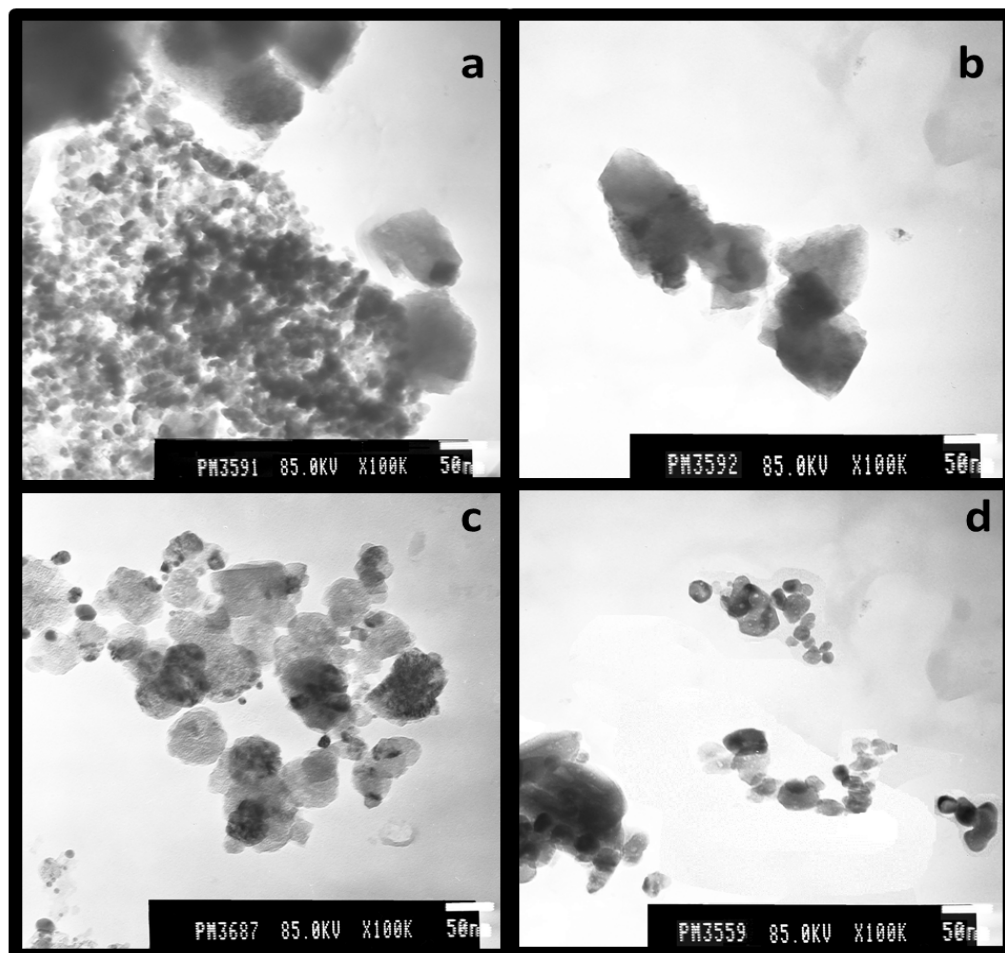


Figura 2.12. Micrografías obtenidas con MET correspondientes a muestras de MgO sintetizadas en diferentes solventes: **(a)** agua, **(b)** etanol, **(c)** ácido acético y **(d)** etilenglicol.

Se observa que las partículas presentan un alto grado de aglomeración y no muestran una forma definida. La aglomeración se podría justificar considerando el pequeño tamaño de las partículas (< 50 nm) que alcanzarían su estado de mayor equilibrio aglomerándose, condición más estable desde el punto de vista energético. A simple vista se aprecia que los aglomerados presentan tamaños de unos cuantos cientos de nanómetros. Lo que daría una idea de que las partículas individuales presentarían tamaños de partículas muy pequeños. De los aglomerados observados en la figura 2.12, se aprecia que los correspondientes a la muestra sintetizada con etilenglicol figura 2.12 (d), son los que presentan menor tamaño.

2.3.2.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 2.13., se observan las micrografías de los polvos de MgO sintetizados. Las partículas primarias se aglomeran en grupos con morfología escamosa, tipo plato. El tamaño de las partículas secundarias, para los cuatro sólidos de MgO, se encuentra por debajo de los 100nm, confirmando que las primarias eran nanopartículas, con un tamaño menor a los 50 nm, dependiendo del solvente empleado. De lo que se observa en la figura 2.13., se puede concluir que las partículas secundarias de mayor tamaño corresponden a los polvos sintetizados en los solventes agua y etanol. Se aprecia, también, que aunque se utilice el máximo aumento del microscopio electrónico de barrido, no es suficiente para detallar las características de forma y tamaño de los sólidos sintetizados en etilenglicol, aunque se alcanza a apreciar que para este caso las partículas se agrupan en forma aleatoria, (no ordenada), diferente a lo que ocurre con las partículas de los otros tres sistemas.

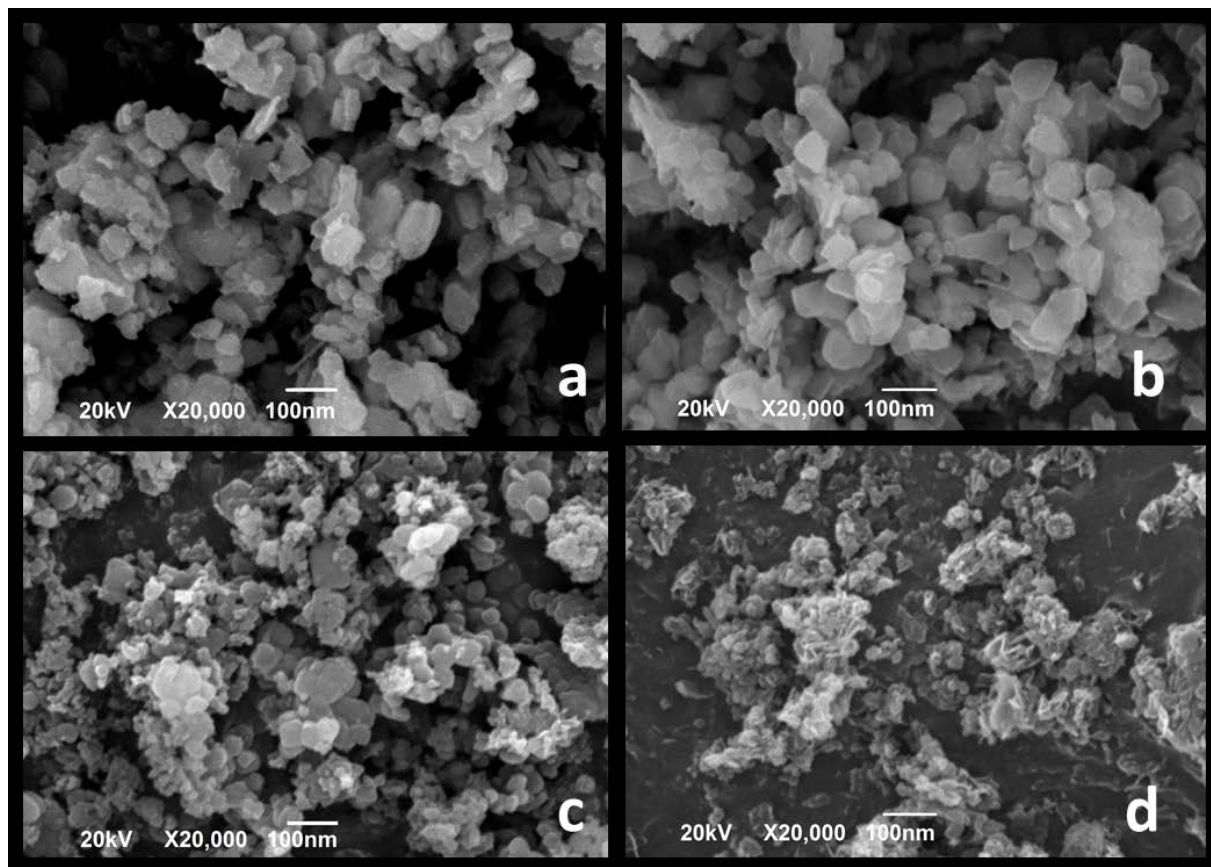


Figura 2.13. Micrografías obtenidas con MEB correspondientes a las muestras de MgO sintetizadas en diferentes solventes: (a) agua, (b) etanol, (c) ácido acético y (d) etilenglicol.

2.4. Conclusión

Haciendo uso de la metodología propuesta se obtuvieron nanopartículas de MgO de manera controlada, con un tamaño menor a los 50 nm tal como se pudo corroborar al observar los polvos sintetizados con microscopia electrónica de transmisión y de barrido, siendo más pequeñas las partículas del óxido que se obtuvo en etilenglicol. Estas partículas presentaron como única fase cristalina la periclasa, tal como se evidencio en los difractogramas de rayos X correspondientes a los diferentes sólidos sintetizados. Aunque no es muy evidente el efecto de los diferentes solventes sobre la morfología y el tamaño de partícula, donde los menores tamaños lo presentaron las partículas obtenidas en ácido acético y etilenglicol, los resultados de las espectroscopias IR y reflectancia difusa (DRS) sí muestra diferencias apreciables al usar uno u otro solvente para sintetizar el MgO. Al variar la naturaleza del solvente, los complejos y compuestos intermedios de magnesio que se forman en el seno del sistema son diferentes, tal como se indicó en las reacciones propuestas, lo que ocasionaría modificaciones en su estructura local, principalmente en la naturaleza y concentración de los defectos estructurales, lo que se ve reflejado en las diferencias que presentan los espectros de IR y DRS correspondientes a las diferentes muestras de MgO analizadas.

2.5. Bibliografía

- [1] M. A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley & Sons, Inc. HOBOKEN, New Jersey. 2006. Cap 8.
- [2] M.A. Blesa, P.J. Morando, A.E. Regazzoni, *Chemical Disoluttion of Metal Oxides*, CRC Press: Boca Raton, FL, 1993.
- [3] X. Peng, M. A. Barteau. Characterization of oxide layers on Mg(0001) and comparison of H₂O adsorption on surface and bulk oxides. *Surf. Sci.*, 233, (1990), pp. 283-292
- [4] D. Ochs, M. Brause, B. Braun, V. Kempter. CO₂ chemisorption at Mg and MgO surfaces: a study with MIES and UPS (He I) *Surf. Sci.* 397, 1998, 101-107.
- [5] S. H. Liang, I. D. Gay. A ¹³C solid-state NMR study of the chemisorption and decomposition of ethanol on MgO *J. Catal.* 101, (1986), pp. 293
- [6] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita. Self-Condensation of n-Butyraldehyde over Solid Base Catalysts. *J. Catal.* 148, (1994), pp. 759-770.

- [7] C. Dishovsky. Medical Treatment of Intoxications and Decontamination of Chemical Agents in the Area of Terrorist Attack. Springer Press, Netherlands (2006), pp. 153-163.
- [8] A. Brhargava, J. A. Alarco, I. D. Marckinnon, D. Page, A. Ilyushechkin. Synthesis and characterization of nanoscale magnesium oxide powders and their application in thick films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Mater. Lett. 34, (1998), pp. 133-142.
- [9] H. D. Gesser, P. C. Goswami. Aerogels and related porous materials Chem. Rev. 89, (1989), pp. 765-788.
- [10] J. G. Ekerdt, K. J. Klabunde, J. R. Shapley, J. M. White, J. T. Yates Jr. Surface chemistry of organophosphorus compounds. J. Phys. Chem., 92 (22), (1988), pp. 6182–6188.
- [11] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Química inorgánica. Pearson. Pp. 279-290.
- [12] R C Ropp Elsevier. Encyclopedia of the alkaline earth compounds. Elsevier. Pp. 109
- [13] B. Q. Xu, J.M. Weii, H. Y. Wang, K.Q. Sun. Nano-MgO: novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane Catal. Today. 68, (2001), pp. 217-225.
- [14] Y. Hao, G. Meng, C. Ye, X. Zhang, L. Zhang, Kinetics-driven growth of orthogonally branched single-crystalline magnesium oxide nanostructures, J. Phys. Chem. B, 109 (2005), pp. 11204–11208.
- [15] L. Kumari, W.Z. Li, C.H. Vannoy, R.M. Leblanc, D.Z. Wang, Synthesis, characterization and optical properties of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ micro-/nanosstructure and its conversion to MgO. Ceram. Int., 35 (2009), pp. 3355–3364.
- [16] P. Ouraipryvan, T. Sreethawong, S. Chavadej, Synthesis of crystalline MgO nanoparticle with mesoporous-assembled structure via a surfactant-modified sol-gel process, Mater. Lett., 63 (2009), pp. 1862–1865
- [17] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating Chem. Soc. Rev. 27, (1998), pp. 213-224.
- [18] J. E. Rodríguez-Páez, Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación, BOL. SOC. ESP. CERÁM. VIDRIO, 40 (3), (2001), pp.173-184.
- [19] H. Qian, G. Lin, Y. Zhang, P. Gunawan, R. Xu, A new approach to synthesis uniform metal oxide hollow nanospheres via controlled precipitation. Nanotechnology, 18, (2007), pp. 355602.

- [20] E., R.P.J., Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensiones obtenidas por el método de precipitación controlada. . Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. , 1999 . España.
- [21] Hsin-Yu Lin, H.-C.Y., Wei-Lin Wang. Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting Catalysis Today (2011) 174 pp. 106–113.
- [22] J.C. Autino, G. Romanelli, D.M. Ruiz, Introducción a la Química Orgánica; Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata, (2013), pp. 181-182.
- [23] F. Fiévet, R. Brayner, “The polyol process”, in “Nanomaterials: a danger or a promise?”, R. Brayner, F. Fiévet, Th. Coradin (Eds), chapter 1, Springer Science + Business Media, London, (2013), pp 1–25.
- [24] D. SKOOG, H. NIEMAN, Principios de análisis instrumental, Quinta edición, 2001, Madrid: Editorial MacGraw Hill. Cap. 6.
- [25] A. M. Hofmeister, E. Keppel, A. K. Speck. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. Mon. Not. R. Astron. Soc. 345, (2003), pp.16–38.
- [26] C. Chizallet, G. Costentin, M.I Che, F. Delbecq, P. Sautet. Infrared Characterization of Hydroxyl Groups on MgO: A Periodic and Cluster Density Functional Theory Study. J. Am. Chem. Soc., 129 (20), (2007), pp 6442–6452
- [27] C. Hammond, The Basics of Crystallography and Diffraction, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 2000.
- [28] R. A. Young, The Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 2002.
- [29] Z. M. Khoshhesab, Reflectance IR Spectroscopy. Materials Science Engineering and Technology, 13 (2012)
- [30] J. Mcaloren. A Reproducible Magnesium Oxide Standard for Reflectance Measurement from 0.3 to 2.6 μ . Nature.195, (1962), pp. 797
- [31] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. physica status solidi b. Vol. 15, Issue 2, (1966), pp. 627–637.

- [32] M. Bizarro, S. E. Rodil, “Physicochemical characterization of photocatalytic materials” en Photocatalytic semiconductors (A. Hernández- Ramírez, I. Medina – ramírez (Eds)), Springer International Publishing, Switzerland, (2015), pp 134-145
- [33] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, and U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Física S.* 53 (5), (2007), pp.18–22.
- [34] R. Pandey, J.E. Jaffe, A.B. Kunz. Ab initio band-structure calculations for alkaline-earth oxides and sulfides. *Phys. Rev. B*, 43 (1991), pp. 9228–9237.
- [35] U. Schomberger, F. Aryasetiawan. Bulk and surface electronic structures of MgO *Phys. Rev. B*, 52 (1995), pp. 8788–8793.
- [36] Z. L. Wang. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *J. Phys. Chem. B*, 104 (6), (2000), pp 1153–1175.

En este capítulo, se describirá la síntesis y caracterización de un material mesoporoso de MgO

Capítulo 3.

Mesoporoso de
MgO

3.1. Marco teórico

3.1.1. Materiales mesoporosos

Los materiales porosos se definen como sólidos que contienen poros, cavidades o canales disponibles para la difusión de sustratos. Usualmente, estos materiales presentan una superficie específica elevada por lo que se pueden utilizar como adsorbentes, catalizadores o soportes. Una forma de definir la porosidad de un material es considerando la razón entre el volumen de los poros en el mismo y su volumen total. De acuerdo a la definición de la IUPAC [1], los sólidos porosos se pueden dividir en: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (> 50 nm) [2].

3.1.2. Usos de los materiales mesoporosos

Durante los últimos años se ha generado una gran motivación por el estudio de los materiales mesoporosos debido al elevado interés tecnológico que han despertado sus potenciales aplicaciones como soportes de fases activas, catalizadores heterogéneos o adsorbentes [3]. Los materiales mesoporosos son excelentes candidatos para la inmovilización de enzimas cuando el tamaño de los mesoporos coincide con el tamaño de la enzima [4]. De hecho, el desarrollo de materiales mesoporosos se inició hace poco más de dos décadas con el deseo de abordar aplicaciones relacionadas con el tratamiento de moléculas de gran volumen, para superar la limitación que se presentaba con el relativamente reducido tamaño de poro de las zeolitas y de los materiales microporosos relacionados [5]. Debido a que muchos de estos materiales presentan una estructura de poro bien definida, esto permite potencializar su empleo como un catalizador selectivo, o soporte de catalizadores, para la producción de químicos a gran escala [6]. Cuando algunos de los mesoporosos, como es el caso de la sílice MCM-41 son modificados por la incorporación de diferentes metales, ellos presentan una buena estabilidad térmica e hidrotérmica convirtiéndolos en un buen soporte para diversos catalizadores, sobretodo en reacciones de oxidación [7]. Además, existen reportes donde estos materiales se utilizan como soporte de semiconductores para mejorar la actividad fotocatalítica de los mismos [8], debido a su gran área superficial.

3.1.3. Métodos de obtención de mesoporosos

La síntesis de un material mesoporoso requiere del uso de una plantilla o moldeante para la formación de la estructura de poros. Para ello se puede utilizar un surfactante que, a condiciones definidas, ayuda a formar tubos micelares en el sistema tal que en su superficie se pueda propiciar la polimerización de un precursor metálico. Posteriormente, el surfactante normalmente orgánico se elimina, a través de un proceso de calcinación, obteniéndose una estructura

porosa con el apoyo de un marco inorgánico duro (figura 3.1). Mediante el control de los parámetros de síntesis, la estructura de la plantilla se podría diseñar para que estos materiales puedan contener muchas partículas, de naturaleza diferente, y que presenten diferentes estructuras de poros. Por lo mencionado, la síntesis de óxidos mesoporosos combina el auto-ensamblado de las moléculas del surfactante y reacciones tipo sol-gel (polimerización del precursor metálico) para la conformación de los mismos (figura 3.1) [9].

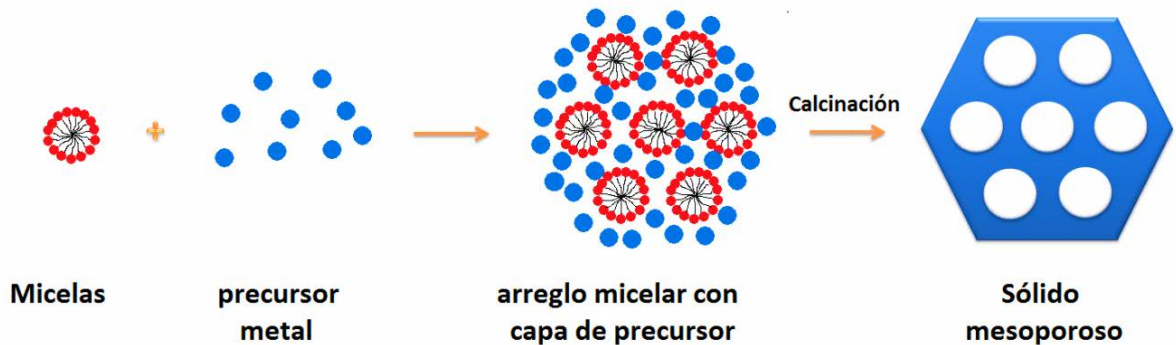


Figura 3.1. Esquema que ilustra el mecanismo general para la formación de una estructura mesoporosa.

3.1.3.1. Tipos de surfactante

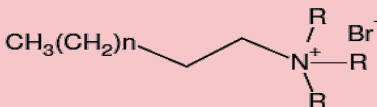
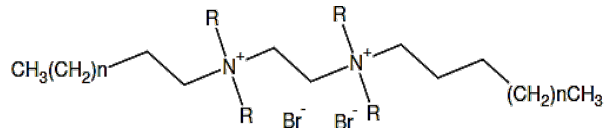
Los ingleses utilizan la palabra “surfactante” (agente activo de superficie) para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial, debido a que las molécula que lo constituyen poseen propiedades relativamente equilibradas, es decir que no son ni demasiado hidrófilas ni demasiado hidrófobas. En general, están constituidos por una “cabeza” (un grupo funcional) y una “cola” (de naturaleza orgánica). La palabra “surfactant” no tiene una traducción exacta en español siendo usado más el término genérico de “tensoactivo”, haciendo alusión a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial, o sea sobre la energía libre de Gibbs de esta zona del sistema. Este término es equivalente a surfactante solo si se supone que la actividad superficial o interfacial sólo está ligada a un descenso de la tensión, lo cual es cierto en la mayor parte de los casos que tienen un interés práctico. Desde el punto de vista comercial, los surfactantes se clasifican según su aplicación, pero ocurre que muchos surfactantes pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones, lo que provoca confusiones. Por lo tanto, se prefiere clasificarlos de acuerdo con la estructura de su molécula o, más exactamente, según la forma como se disocia en el agua [10], así:

- **Los surfactantes aniónicos:** se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos, como los alquil benceno sulfonatos, los

jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc. La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo.

- Los surfactantes no iónicos:** están en el segundo rango, por orden de importancia, con un poco menos del 40% de la producción total. En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es, generalmente, un radical alquilo o alquil benceno y a veces presenta una estructura tipo ácido graso.
- Los surfactantes catiónicos:** se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. La fabricación de estos surfactantes es mucho más cara que la de los anteriores y es por esta razón que no se les utiliza, salvo en caso de aplicación particular, como cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión, y pueden ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico.

En la tabla 3.1, se muestran las familias de surfactantes más empleados en procesos de síntesis de materiales mesoporosos [11]:

Nombre (Nombre comercial)	Estructura
Sales de alquil amonio cuaternarias	
Surfactantes Gemini	

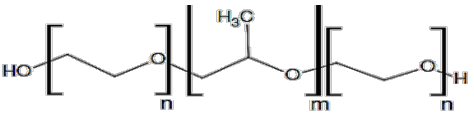
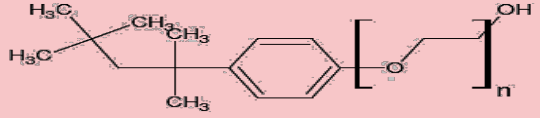
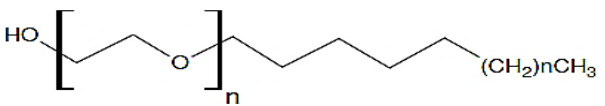
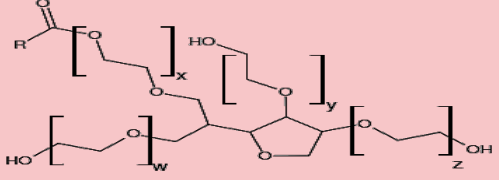
Surfactantes aniónicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n \text{---} \text{A} \text{---} \text{B}$ $\text{A} = \text{COO}^-, \text{OSO}_3^-, \text{SO}_3^-$ $\text{B} = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$
Copolímero tribloque (Pluronic y otros)	
Polialquil fenoles (Triton)	
Alquilpoli(óxidos de etileno) (Brij)	
Esteres de sorbitano (Tween)	

Tabla 3.1. Principales familias de agentes moldeantes utilizadas para la obtención de óxidos mesoporosos [11].

Todas las moléculas mostradas en la Tabla 3.1 son anfifílicas, es decir presentan uno o más dominios hidrofóbicos y uno o más dominios hidrofílicos. En una condición de baja concentración, estos compuestos se solubilizan en el medio sin presentar interacción entre ellos. En un medio polar al aumentar su concentración, cada parte de la molécula comienza a interactuar buscando formas más estables en la nueva condición de mayor concentración: las secciones hidrofóbicas se repliegan entre sí, solubilizándose mutuamente, quedando expuestas las secciones hidrofílicas. La nueva configuración que se conforma se denomina micela y la concentración a la cual comienzan a aparecer estas estructuras se conoce con el nombre de concentración micelar crítica (CMC). A medida que se incrementa la concentración, estas micelas comienzan a interactuar entre sí dando lugar a uno o más arreglos regulares, conocidos como cristales líquidos liotrópicos, a este proceso se le denomina auto-ensamblado y puede definirse como un ordenamiento de las moléculas sin influencia externa [9].

3.1.4. Método sol-gel

Una definición corriente establece que sol-gel es la preparación de materiales cerámicos a partir de un sol que se transforma en un gel, del cual se extraen luego los solventes. Un sol es una dispersión de partículas sólidas en un líquido con tamaño suficientemente pequeño (1-100 nm) para permanecer en suspensión. Un gel es un sólido consistente en al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida (un sol concentrado) [12]. Para sintetizar sólidos a partir del método sol-gel, se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para: (1) eliminar el disolvente, (2) descomponer aniones precursores y (3) permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización. Las ventajas del procedimiento sol-gel son:

- Control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas).
- La posibilidad de fabricación en formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas.
- Otra importante innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar, a temperaturas bajas, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

Las posibilidades tecnológicas son inmensas, pero se requiere más estudio básico del fenómeno, especialmente en lo que se refiere a la transición sol-gel. Algunos de los temas de estudio son típicamente del área química, mientras que otros lo son del ámbito de la física. Las características suaves ofrecidas por el proceso sol-gel permiten la introducción de moléculas orgánicas en una red inorgánica. Los componentes inorgánicos y orgánicos se pueden mezclar a escala nanométrica en, virtualmente, cualquier relación que conduzca a los así llamados nanocompuestos híbridos inorgánico-orgánico. Estos híbridos son extremadamente versátiles en su composición, procesamiento y propiedades ópticas y mecánicas [12]. Por este método se preparan: niobatos de litio, dopado de óxido de estaño SnO₂, biosensores, etc.

3.1.5. Métodos de caracterización

3.1.5.1. Isotermas de adsorción y área superficial (BET)

Cuando un material poroso, que puede cumplir con una función de adsorbente, es puesto en contacto con un gas o vapor (que se puede denominar adsorbato), en

un espacio cerrado y a ciertas condiciones de temperatura y presión, el vapor se adsorberá sobre la superficie del sólido debido a la existencia de fuerzas de atracción, principalmente del tipo Van der Waals, entre las moléculas del vapor y el conjunto de átomos o iones que componen la matriz sólida [19]. El proceso de adsorción continúa hasta que el sistema alcanza un estado de equilibrio, condición en la cual tanto la presión del vapor (P) como la cantidad adsorbida permanecen constantes, cumpliendo con el equilibrio cinético establecido. Este comportamiento del sistema, (adsorción del sólido en presencia de moléculas de gas a un temperatura dada) se registra obteniéndose la curva denominada *isoterma de adsorción*, la cual se completará permitiendo que la presión del vapor continúe incrementándose hasta obtener la presión de saturación del vapor (P_0), punto en el cual toda la cantidad de vapor condensaría sobre la superficie del adsorbente [19].

Por tanto, las isotermas de adsorción proporcionan, la relación entre la cantidad adsorbida de gas, expresada en unidades de masa o volumen de vapor, y la presión relativa de equilibrio del vapor (P/P_0) del sistema de adsorción, a temperatura constante. El proceso descrito se conoce también como fisisorción de vapores y es ampliamente utilizado en la caracterización de los materiales porosos [22].

En la literatura científica se referencia una gran cantidad de isotermas de adsorción obtenidas para una amplia variedad de sólidos porosos [23]. A pesar de tal diversidad, la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, se pueden agrupar de manera conveniente en seis clases, según la clasificación de la IUPAC (Figura 3.2) [23]

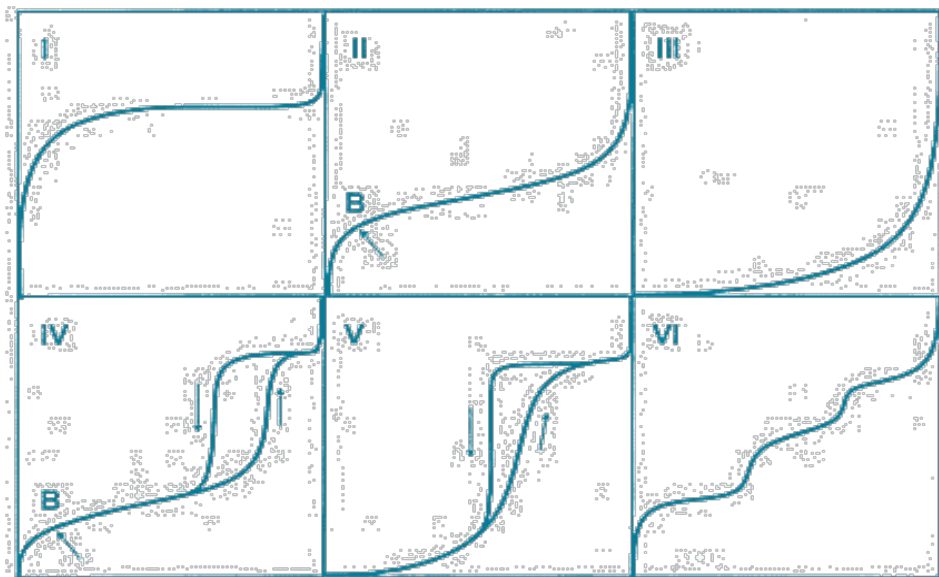


Figura 3.2. Clasificación adoptada por la IUPAC para los seis principales tipos de isotermas de adsorción [23].

- **Isotermas tipo I:** son características de los sólidos microporosos. Debido a las dimensiones tan pequeñas de los poros presentes en estos materiales, los potenciales de interacción adsorbente-adsorbato son muy fuertes ocasionando que, a muy bajas presiones, prácticamente todos los poros se encuentran llenos de gas condensado capilarmente; generalmente un incremento posterior de la presión no causa un incremento apreciable en la cantidad adsorbida de gas.
- **Isotermas tipo II:** reversibles con respecto a los procesos de adsorción y desorción, y están asociadas a materiales no porosos o macroporosos. La característica principal de este tipo de isotermas es la formación de una monocapa, estructura que se obtiene cuando se presenta un recubrimiento completo de la superficie del adsorbente con una sola capa de adsorbato; el incremento posterior de la presión de vapor llevaría a la formación de lo que se denomina multicapa. Se admite, frecuentemente, que el punto B, al principio de la parte central de la isoterma (parte lineal de la curva figura 3.10), señalaría el momento aproximado en que el recubrimiento de la monocapa es completo y comenzaría la formación de la multicapa.
- **Isotermas del tipo III:** su característica principal está relacionada con las interacciones adsorbente-adsorbato débiles, del tipo liofóbicas.
- **Isotermas tipo IV:** están asociadas con los materiales mesoporosos, de interés para el presente trabajo, y su característica principal es la presencia de un ciclo de histéresis generado por los fenómenos irreversibles de condensación - evaporación capilares, dentro de los poros del adsorbato. Además, la parte inicial de este tipo de isotermas estaría relacionada con los procesos de adsorción monocapa-multicapa, ya que tiene la misma forma que la isoterma del Tipo II.
- **Isoterma tipo V:** es poco frecuente y se asemeja a la del Tipo IV en que la interacción adsorbente/adsorbato es débil.
- **Isoterma de tipo VI:** En las isotermas Tipo VI aparecen escalones ocasionados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbatos del tipo gas noble. La adsorción escalonada, sobre una superficie uniforme no porosa, permite ver la formación secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores.

3.1.5.2. Clasificación de los ciclos de histéresis.

Un sólido mesoporoso real está compuesto por una colección interconectada de poros, de diferentes formas y tamaños, de modo que ninguno de los ciclos de histéresis ideales que se han presentado se observa en la práctica; este es un sistema complejo cuya descripción precisa es inviable hasta el momento [24]. Sin embargo, la mayoría de las isothermas que se han registrado para los materiales mesoporosos, con ciclo de histéresis, se pueden referenciar según la clasificación de la IUPAC (Figura 3.3). Las isothermas tipo H₁, H₂ y H₃ fueron propuestas por primera vez por de Boer como isothermas tipo A, E y B, respectivamente [24]. La H₁ presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, la tipo H₂ se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que ocasiona un “plateau” (tramo plano de la curva) pronunciado. Los tipos H₃ y H₄ no presentan un “plateau”, a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción.

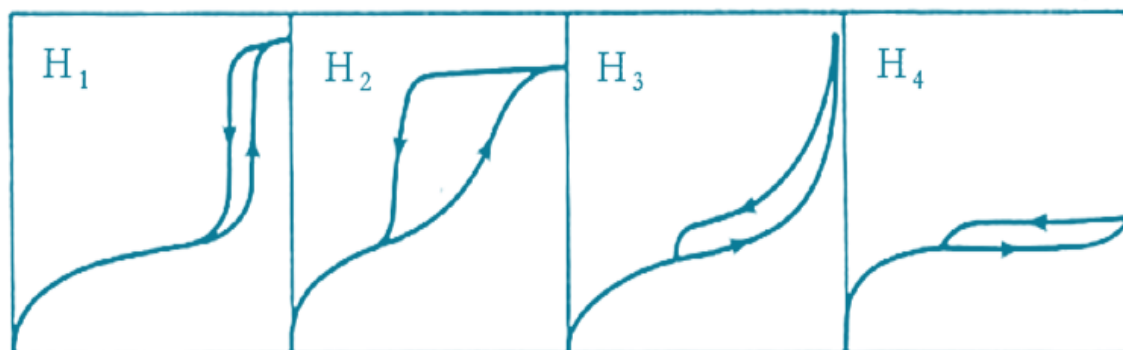


Figura 3.3. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC.

Cada una de las isothermas de la figura 3.3 está asociada con una, o varias, estructuras porosas. Así, por ejemplo, la isoterma H₁ la pueden presentar adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados), o aglomerados de partículas esféricas con tamaños y distribución aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos, por ejemplo los geles de sílice, presentan isothermas del tipo H₂ que, por cierto, son las más comunes.

Los lazos del tipo H₃ y H₄ se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como ocurre con las arcillas pilarizadas. La isoterma del tipo H₄ también es característica de los carbones activados pero, en este caso, la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos. Como se ha indicado, la geometría y el tamaño de los poros afectarían la forma de la isoterma por lo que, en general, se podría clasificar un material dado con base en

la isoterma de adsorción que él presente. Por lo tanto, para el material sintetizado de MgO usando el método sol-gel con surfactante y considerando su potencial uso, es posible determinar la distribución de tamaños de poros en el mismo, a partir de su isoterma de adsorción-desorción [24].

3.2. Aspectos experimentales

3.2.1. Determinación de la concentración crítica micelar

Para determinar la concentración crítica micelar se empleó el método conductimétrico, graficando la variación de la conductividad (μS) del sistema con el aumento de la concentración de surfactante (mM), en el mismo.

A partir de una solución madre de surfactante, que para el presente trabajo fue bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB – Merck) 50 mM, se prepararon 10 disoluciones de concentraciones: 0.0 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.6 mM, 0.8 mM, 1.0 mM, 2.0 mM, 3.0 mM, 5.0 mM y 10 mM. Experimentalmente fue necesario determinar la CMC para las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo (100 mL de agua y $\text{pH}=11.5$), con el objetivo de obtener los materiales de interés.

3.2.2. Síntesis del MgO mesoporoso

Determinado el valor de la concentración crítica micelar, se procedió a sintetizar el mesoporoso de MgO mediante un proceso tipo sol-gel. En la figura 3.4 se aprecia un esquema del proceso de síntesis empleado para obtener el mesoporoso de MgO.

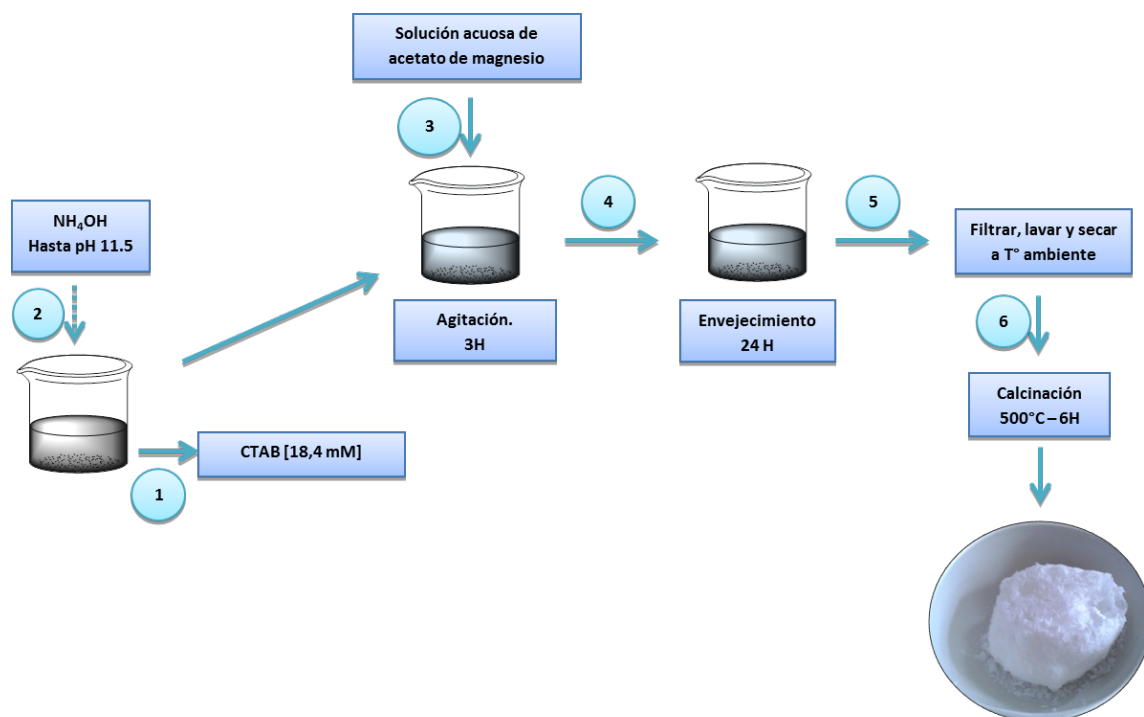


Figura 3.4. Esquema del proceso de síntesis utilizado para obtener el óxido de magnesio mesoporoso.

Una cantidad de surfactante (0.2915 g) se disolvió en agua desionizada (33.12 mL) y el pH del sistema se ajustó a un valor de 11.5, usando una solución acuosa de hidróxido de amonio. A esta solución clara se le adicionó una solución acuosa de acetato de magnesio, de manera lenta y bajo agitación. Después de agitar por tres horas, el gel se envejeció a temperatura ambiente, durante 24 horas, en un recipiente cerrado. El producto que se obtuvo, después de filtrar el gel, se lavó con 100 mL de agua desionizada y se secó al aire, a temperatura ambiente. Posteriormente, para eliminar la materia orgánica que contenía el sólido, éste se calcinó a 500°C , durante 6 horas, para obtener óxido de magnesio como única fase.

Para controlar la cantidad de surfactante y de precursor metálico a utilizar, en el proceso de síntesis, se siguió la metodología descrita por Soler Illia y colaboradores [13], tomándose valores adecuados de los factores s y h que relacionan la concentración del surfactante y cantidad de agua a usar en el experimento, con la del precursor metálico respectivamente, y que se definen de la siguiente manera:

$$s = \frac{[\text{surfactante}]}{[\text{Mg}]} \quad h = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Mg}]} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

3.2.3. Métodos de caracterización

3.2.3.1. Espectroscopía infrarroja (IR)

Para este análisis, el sólido de interés se homogenizó con bromuro de potasio (Fischer grado espectroscópico 99 %), en un mortero de ágata. La mezcla se sometió a presión mediante un troquel de acero inoxidable-318 hasta formar una pastilla translúcida. La muestra fue analizada empleando un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto del software EZOMINIC 32; el número de barridos fue de 32 a una resolución de 16 cm⁻¹/s. Dicho análisis fue realizado en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.

3.2.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para realizar el análisis de difracción de rayos X, de la muestra de MgO mesoporosa sintetizada, se empleó el difractómetro X'Pert PRO MRD de PANalytical que está adscrito al departamento de Física de la Universidad del Valle, y se determinaron las fases cristalinas presentes en los sólidos sintetizados haciendo uso de patrones almacenados en bancos de datos, con los cuales se compararon los difractogramas obtenidos experimentalmente.

3.2.3.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)

El espectro de reflectancia difusa en el ultravioleta-visible, del óxido sintetizado, se obtuvo empleando un espectrofotómetro Cary-5E Varian UV-vis equipado con una esfera de integración que permitió la detección de la radiación difusa reflejada. Los espectros UV-Vis se registraron en el rango de 200-800 nm.

3.2.3.4. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

El estudio de la muestra de MgO mesoporoso sintetizada en este trabajo se realizó utilizando el microscopio electrónico Jeol 1200 EX perteneciente a la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca. La preparación de la muestra, consistió en impregnar individualmente una rejilla de 100 mesh de cobre, con partículas del sólido previamente dispersas en etanol (se dispersaron aproximada de 10 mg de cada uno de los sólidos sintetizados en etanol, haciendo uso de ultrasonido). Esta muestra seca se colocó en el porta-muestra del equipo y se observó aplicando un potencial eléctrico para acelerar el haz de electrones de 80 kV.

3.2.3.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las microfotografías de MEB del sólido de MgO mesoporoso sintetizado en este trabajo, se obtuvo usando con un microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM6490LV), con una sonda para microanálisis químico (INCAPenta FETx3). La muestra se preparó recubriéndola con oro, o carbono para evitar que esta adquiriera carga eléctrica, en platinas de calentamiento y de enfriamiento. Este equipo pertenece al laboratorio de microscopia electrónica de barrido, adscrito a la Escuela de Ingeniería Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Valle.

3.2.5.6. Isotherma de adsorción y área superficial de la muestra de MgO sintetizada.

Para la obtención de la isoterma de adsorción correspondiente al MgO sintetizado por sol-gel, se usó el equipo Micromeritics®. Modelo: ASAP 2020 y 2010 el cual está adscrito al laboratorio de grupo de investigación CIENMAT, del Instituto de Química de la Universidad de Antioquia.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Determinación de la concentración crítica micelar (CMC)

Como se mencionó anteriormente, para determinar la concentración crítica micelar se empleó el método conductimétrico, graficando la variación de la conductividad (μS) del sistema con el aumento de la concentración de surfactante (mM), en el mismo. Como se observa en la figura 3.5, la conductividad aumentó conforme se incrementó la concentración de surfactante, comportamiento que era de esperar debido a que, como el CTAB es un surfactante iónico, al adicionarlo al sistema se favoreció un aumento en la masa por unidad de carga de las especies conductoras. Una tendencia lineal de aumento se mantuvo hasta cuando la concentración se acercó a 1 mM, donde se presentó una variación en la pendiente de la curva. Este súbito cambio de la conductividad eléctrica se puede interpretar como un cambio significativo en la naturaleza de las especies del soluto (CTAB), poniendo en evidencia la formación de agregados o micelas en la solución. Observando la gráfica se puede concluir que el valor de la CMC, para el CTAB, fue de aproximadamente 1mM.

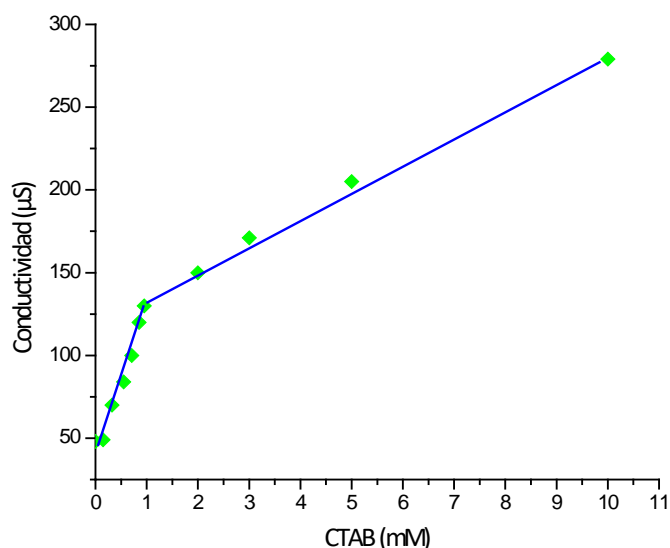


Figura 3.5 Gráfica de la determinación de la CMC del CTAB mediante medidas de conductividad eléctrica.

Determinado el valor de la concentración crítica micelar, se procedió a sintetizar el mesoporoso de MgO. Para ello se utilizó una concentración de surfactante de 18,4 mM, valor que se encontraba muy por encima del CMC, con lo que se busca favorecer algún tipo de asociación entre las micelas y de que ellas pudieran formar alguna estructura.

3.3.2. Caracterización del MgO mesoporoso sintetizado

Para determinar las características microestructurales de los sólidos sintetizados, se utilizaron las siguientes técnicas: espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X (DRX), reflectancia difusa UV-Vis, superficie específica (BET), microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

3.3.2.1. Espectroscopia infrarroja (IR)

Una vez obtenido el gel de CTAB- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}\cdot\text{H}_2\text{O}$, y después de 24 horas de envejecimiento, el producto fue secado a temperatura ambiente y se caracterizó usando espectroscopía infrarroja, obteniéndose el espectro que se observa en la figura 3.6(a). Como era de esperar, el espectro muestra la presencia del surfactante siendo evidentes las bandas características de sus cadenas alquílicas, ubicadas cerca a los 1442 cm^{-1} (enlaces simétricos $-\text{CH}_3$), así como las vibraciones de los enlaces $-\text{CH}_3$, en el plano simétrico del enlace con $-\text{CH}_2$, que se podrían asociar a la banda ubicada en 1536 cm^{-1} ; la banda cercana a 760 cm^{-1}

puede corresponder a la vibración de los enlaces $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}$ [14]. Las vibraciones simétricas y antisimétricas del $-\text{CH}_2-$ están en 2878 y 2930 cm^{-1} , respectivamente, y al enlace C-N le correspondería la banda alrededor de 935 cm^{-1} [14]. El espectro evidencia la formación de enlaces Mg-O en las bandas entre 800 y 500 cm^{-1} asociadas a modos vibracionales del enlace Mg-O [15].

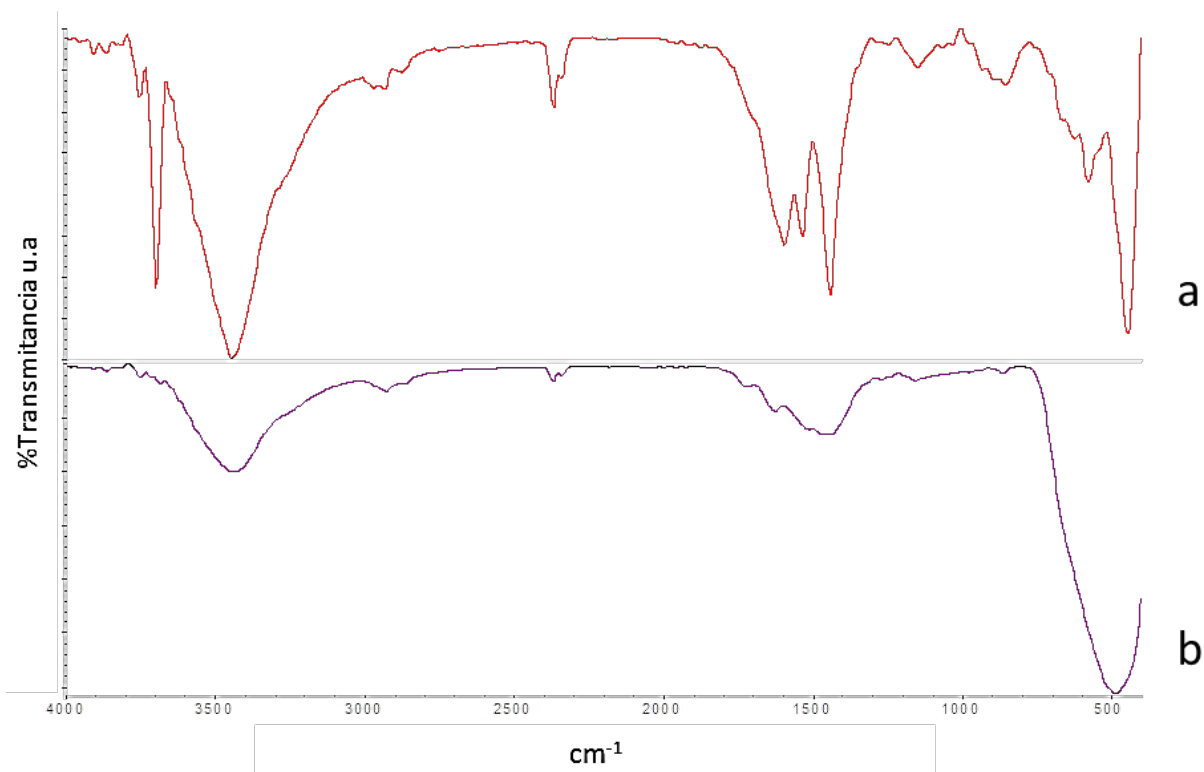


Figura 3.6. Espectros IR correspondientes a los sólidos mesoporosos de MgO obtenidos vía sol gel: (a) muestra envejecida y secada a temperatura ambiente y (b) Muestra tratada térmicamente a 500°C por 6 horas.

El espectro IR del sólido calcinado a 500°C durante 6h (figura 3.6 (b)), evidencia la consolidación del enlace Mg-O, tal como lo indican las bandas características de este enlace que aparecen en la región entre 400 y 800 cm^{-1} [14], las cuales presentan una mayor intensidad si se comparan con las del espectro antes del tratamiento térmico (figura 3.6(a)). Además, las bandas entre 3400 y 3800 cm^{-1} se pueden atribuir a las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H superficiales, puenteados con el MgO, y las bandas entre 1400 y 1550 cm^{-1} al estiramiento del grupo Mg-O y a las deformaciones del grupo Mg-O-Mg [14]. Los espectros IR de la figura 3.6 indican que la temperatura y el tiempo de tratamiento de la muestra fueron óptimos para eliminar completamente el surfactante.

Para tener una información más precisa sobre la evolución de los grupos funcionales asociados a los sólidos obtenidos, se realizó la deconvolución del espectro IR en una zona concreta del mismo, entre 400 y 1000 cm^{-1} , donde se ubican las bandas más representativas de los grupos funcionales del tipo Mg – O. La figura 3.7 muestra los resultados de la deconvolución de esta zona de los espectros IR que ilustra la evolución de las bandas fundamentales, aquellas que se atribuyen a grupos funcionales que contienen al magnesio.

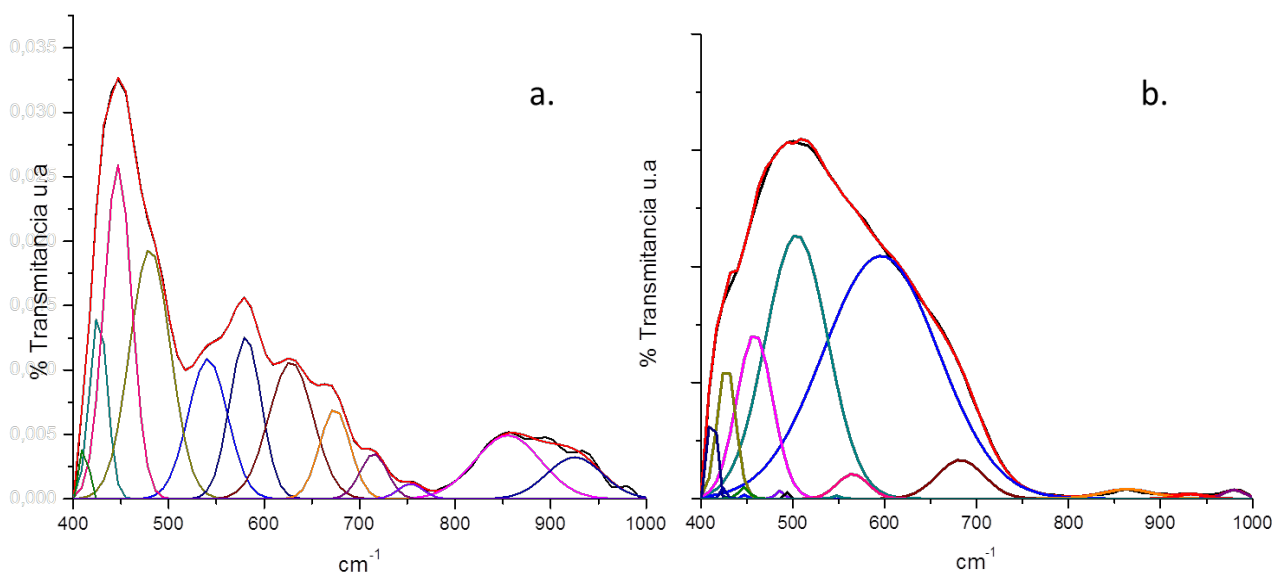


Figura 3.7. Deconvolución de los espectros IR, en el rango espectral entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondientes a muestras sólidas: **(a)** envejecida y secada a temperatura ambiente y **(b)** tratada térmicamente a 500°C por 6 horas.

En la figura 3.7 (a) se observan bandas características asociadas a los modos vibracionales de flexión de los enlaces C-C y C-N, propias del CTAB, ubicadas a 760 cm^{-1} y entre 900 y 800 cm^{-1} , y que desaparecen tras el tratamiento térmico. Además se evidencia la presencia de las bandas entre 547 y 650 cm^{-1} , propias de enlaces C-Mg-C, que desaparecen al calcinar la muestra. Las bandas asociadas a la deformación del enlace Mg-O-Mg, cercanas a 500 cm^{-1} [15], se hacen más evidentes después del tratamiento a 500°C y algo similar ocurre con las bandas ubicadas a 408, 421 y 455 cm^{-1} , correspondientes a las flexiones el enlace Mg-O.

3.3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

La figura 3.8 muestra el difractograma correspondiente al sólido tratado a 500 °C durante 6 horas y en él se observan los picos característicos del MgO tipo periclase, Isométrica cúbica - clase Hexoctahedral [ICSD 9863 PDF 43-1022], correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222).

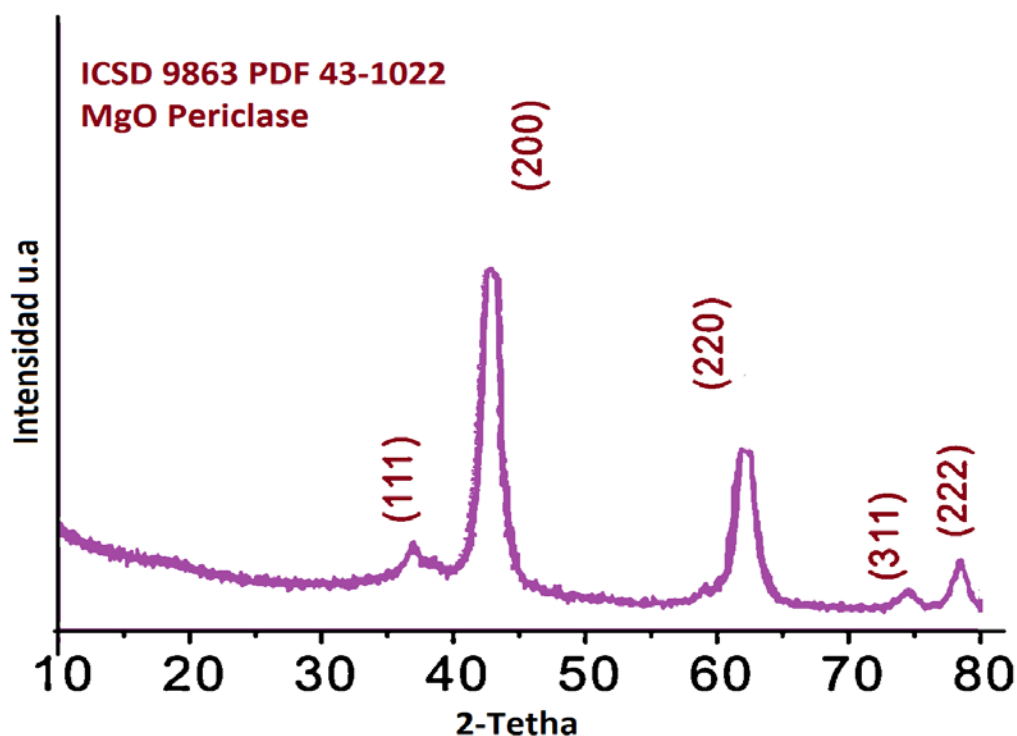


Figura 3.8. Difractograma de rayos x correspondiente al sólido sintetizado por el método sol-gel y tratado térmicamente a 500°C durante 6 horas.

3.3.2.3. Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)

En la figura 3.9 se muestran los resultados de espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa (DRS) obtenidos para la muestra de MgO sintetizada por el método sol-gel. Los resultados muestran que el sólido presenta una fuerte absorción de radiación UV en las longitudes de onda menores de 400 nm.

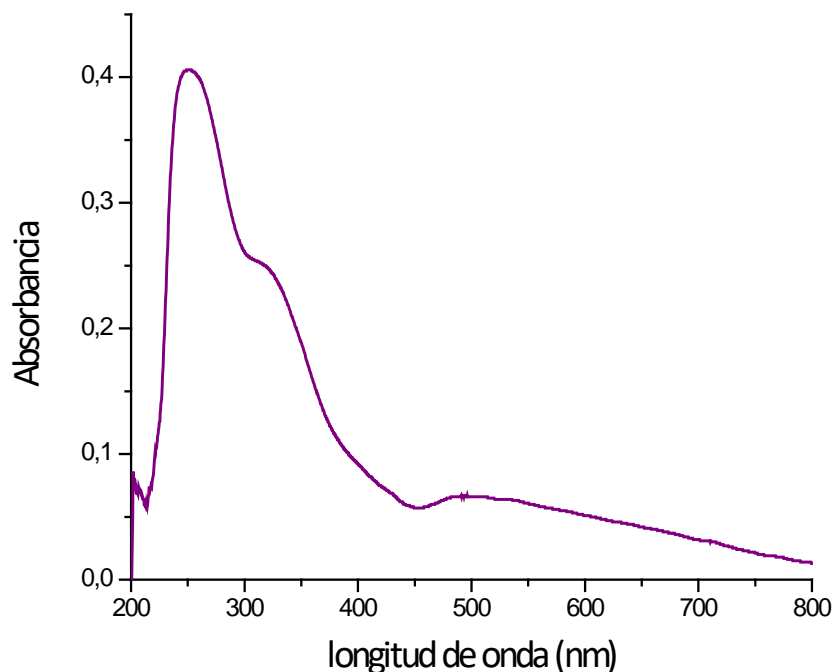


Figura 3.9. Espectro de absorción UV-Vis reflectancia difusa (DRS) correspondiente al sólido de MgO sintetizado usando el método sol-gel con surfactante.

El espectro de la figura 3.9 refleja de acuerdo a lo reportado en la literatura [16], las absorciones características del MgO, a 255 nm, la cual se asigna a iones O^{2-}_{LC} presentes en el MgO mesoporoso, más específicamente en los bordes (O^{2-}_{4C}) y esquinas (O^{2-}_{3C}). Al realizar la deconvolución del espectro de absorción UV-Vis – DRS en la figura 3.10 se observan aproximadamente seis bandas, entre ellas la banda más intensa aproximadamente a 257 nm, y que se puede asociar a las transiciones de los electrones a través de la banda prohibida, la banda a 320 nm se puede atribuir a iones O^{2-}_{5C} presentes en la estructura, y las bandas a 400 y 500 nm a iones O^{2-}_{3C} presentes en las esquinas del mesoporoso. Las otras bandas localizadas a longitudes de onda mayores se pueden asociar a defectos estructurales del MgO.

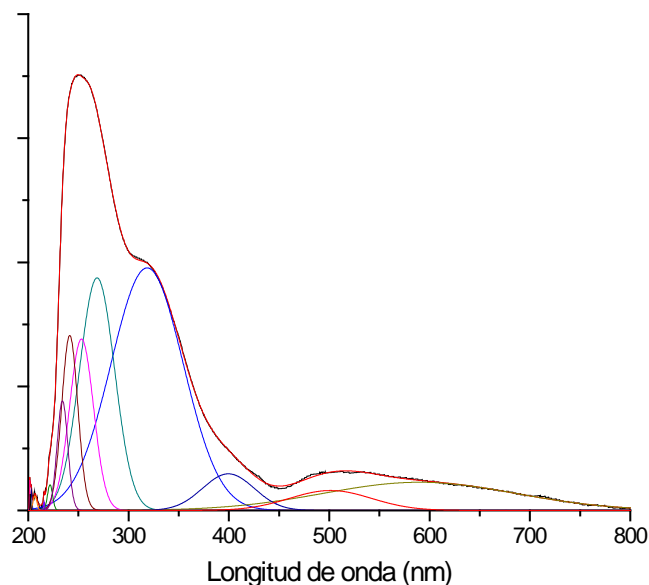


Figura 3.10. Deconvolución del espectro de absorción UV-Vis correspondientes al sólido mesoporoso de MgO sintetizado.

Se aplicó a los datos de espectroscopia UV-Vis obtenidos del MgO mesoporoso el modelo de Kubelka-Munk por ser más rigurosa con el tratamiento de estos datos [17], esto con el fin de determinar el valor del “gap” de energía (banda prohibida) para este sólido. En la figura 3.11 se muestra la gráfica de $[F(R_\infty)h\nu]^2$ en términos de $h\nu$, donde $F(R_\infty) \equiv K/S = (1 - R_\infty)^2/2R_\infty$ es la denominada función de Kubelka-Munk con $R_\infty = R_{\text{muestra}}/R_{\text{referencia}}$, siendo R el valor de la reflectancia y S y K los coeficientes de dispersión y absorción de K-M. Los valores de $F(R_\infty)$ se obtuvieron de los datos experimentales de la espectroscopia DRS realizada al MgO mesoporoso (figura 3.9). El valor de energía de “gap” encontrado fue de 6.24 eV, valor que concuerda con los obtenidos en otros trabajos [18, 19]. Este valor de “band gap” se desplaza hacia el rojo si se consideran los valores reportados que se encuentran entre 6.5 y 7.65 eV. Observando cuidadosamente la curva de la figura 3.11, es evidente un “falso” gap a ~ 5.5 eV que podría asociarse con los estados que generarían los defectos (tanto de la superficie con sub-superficie) en la banda prohibida y que propiciarían un “mid-gap”, fenómeno que ya ha sido reportado para otros sistemas [20, 21].

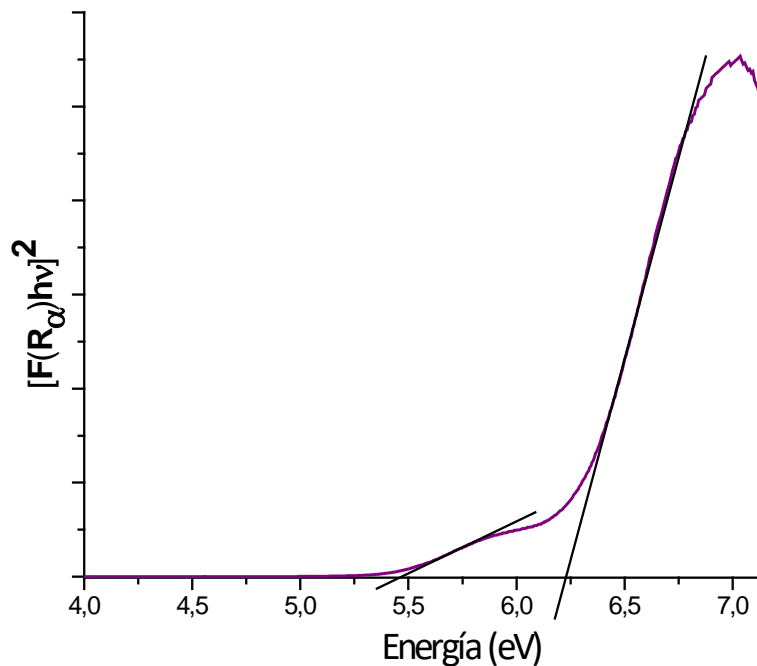


Figura 3.11. Gráfico utilizado para determinar el valor de la energía del “gap”, ancho de la banda prohibida, para las muestras de MgO obtenidos mediante el método sol-gel con surfactante.

3.3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La figura 3.12 muestra la micrografía obtenida con MET del MgO sintetizado por el método sol-gel. En esta fotografía se aprecia que las partículas son de tamaño nanométrico y que no presentan una forma definida; además, se hace evidente la presencia de gran cantidad de poros en la mayor parte de la superficie del material. Ampliando una zona de la imagen, se observa con mayor claridad la porosidad en el sólido, que no es uniforme, y que el tamaño de los poros se encuentra por debajo de los 50nm, evidenciándose la naturaleza mesoporosa del MgO sintetizado por el método sol-gel con surfactante (tamaño de poro entre 2 y 50nm [2]).

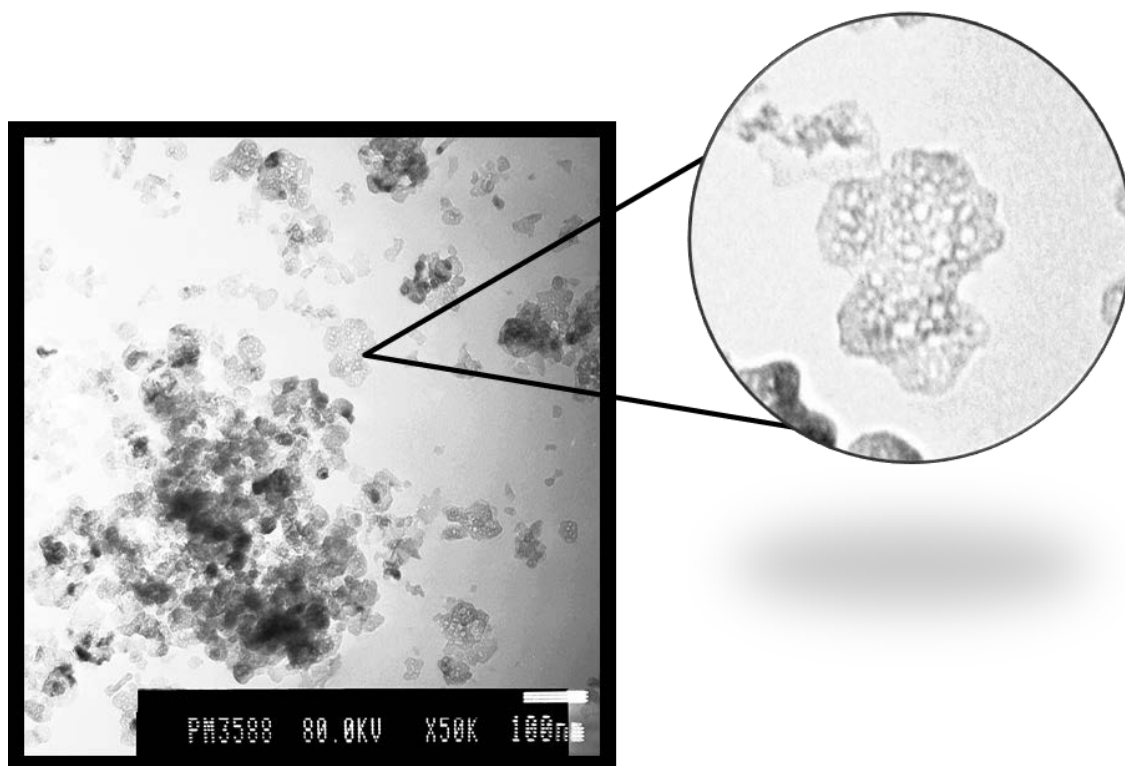


Figura 3.12. Micrografía obtenida con MET correspondientes a la muestra de MgO sintetizada en este trabajo usando el método sol-gel con surfactante.

3.3.2.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La figura 3.13 muestra que el material de MgO sintetizado presenta una estructura altamente porosa e interconectada tridimensional, con una distribución bimodal de poros, es decir, mesoporos y macroporos. Este tipo de estructura favorece los procesos de adsorción del MgO y sus aplicaciones donde se requiera esta estructura de poros, ya que los macroporos permitirían que grandes moléculas, por ejemplo del colorante, pudieran penetrar hacia la superficie interior del MgO [18]. Por otro lado, los mesoporos deberían aumentar la superficie específica del MgO tornándolo más reactivo. Se espera, entonces, un efecto conjunto de los macro y meso-poros existentes en el MgO (figura 3.13) que favorezca una mayor eficiencia en la remoción y eliminación de colorantes en una muestra de agua que los contenga.

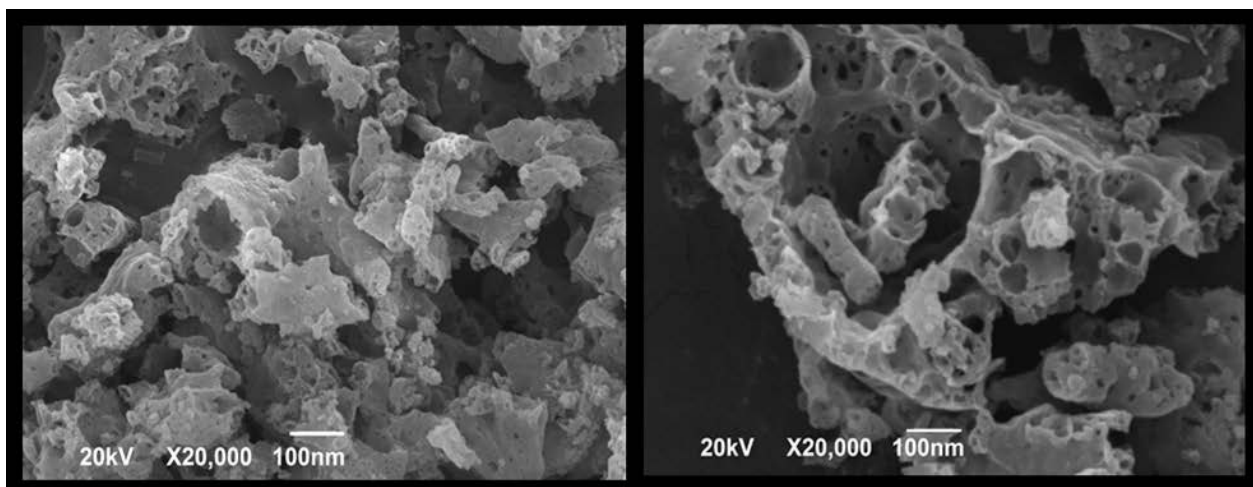


Figura 3.13. Micrografías obtenidas con MEB de dos regiones de una muestra de MgO sintetizada por el método sol-gel con surfactante

3.3.2.6. Isotermas de adsorción y área superficial (BET)

La isoterma de adsorción-desorción de N₂, correspondiente al MgO sintetizado, se muestra en la figura 3.14.

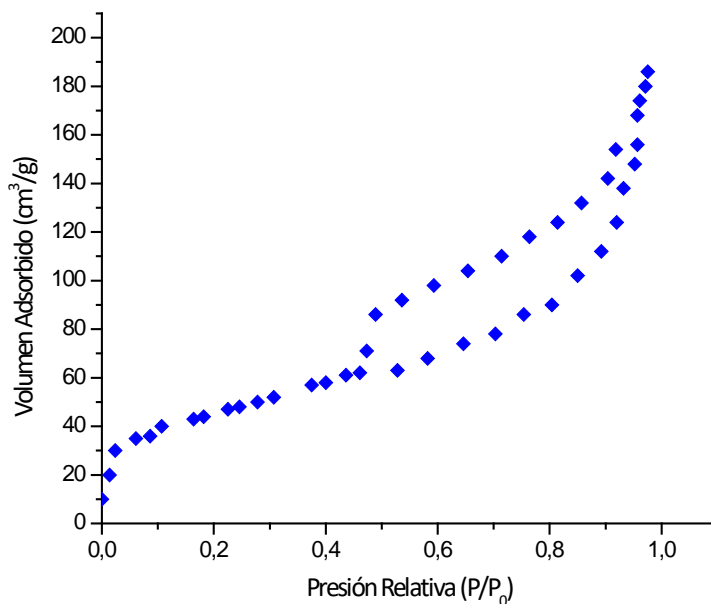


Figura 3.14. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de sólido de MgO obtenido por el método vía sol-gel con surfactante.

La curva de la figura 3.14 muestra que el MgO presenta una isoterma de tipo IV, según la clasificación IUPAC (figura 3.2), con un gran ciclo de histéresis de tipo H₃, clasificación IUPAC (figura 3.3), que puede estar relacionado con la formación de poros en forma de ranura en las partículas. La presencia de adsorciones a presiones relativas cercanas a la unidad en la isoterma de adsorción sugiere la presencia de macroporos, indicando que la distribución en los tamaños de poro se extiende hasta la gama de macroporos, mientras que el aspecto de la curva de histéresis ($P/P_0 = 0.5-1.0$), revela la presencia de mesoporos. Por otro lado, la distribución del tamaño de poro del MgO, como se muestra en la figura 3.15, presenta diámetros de poro que se encuentran, principalmente, en el intervalo de 20 a 25nm, rango que está incluido en los valores para sólidos mesoporosos (2-50nm), lo que reitera la predominante naturaleza mesoporosa de la estructura del MgO sintetizado por el método sol-gel con surfactante.

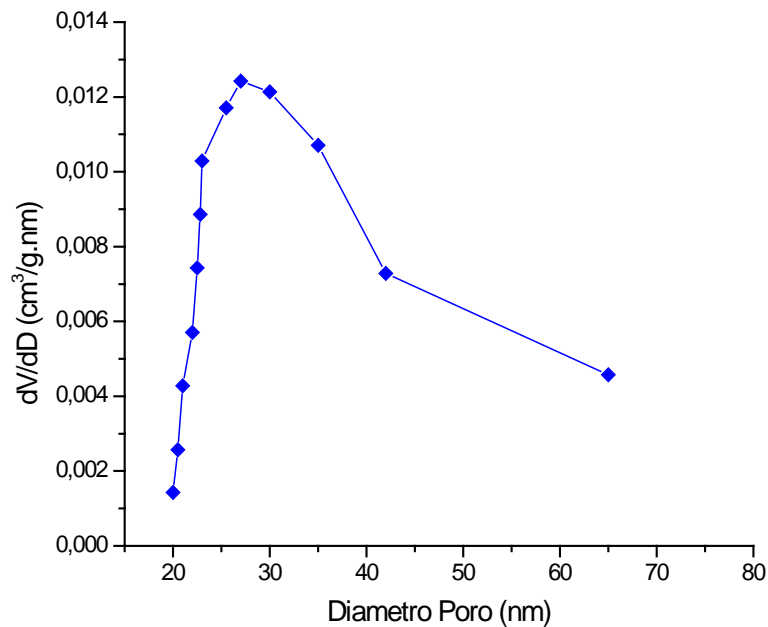


Figura 3.15. Curva de distribución de tamaño de poros del sólido MgO sintetizado por el método sol-gel.

En la tabla 3.2 se indican algunos valores característicos de la estructura mesoporosa del MgO sintetizado. En ellos se observa que el óxido posee un alta área superficial (171.06 m²/g), con un volumen de poros de 0.22 cm³/g y con un diámetro medio de poro de 26.2nm.

MgO Mesoporoso	Área Superficial [m ² /g]	Volumen Poro* [cm ³ /g]	Diámetro medio de Poro** [nm]
	171,06	0,22	26,2

*Volumen de poro total, obtenido a partir volumen de adsorción de N₂ a P/P₀=0.995

**Diámetro medio de poro se calcula usando la rama de desorción de la isoterma.

Tabla 3.2. Propiedades texturales del sólido mesoporoso de MgO.

3.4. Conclusión

Utilizando la metodología sol-gel, propuesta en este trabajo, se pudo obtener, de manera sencilla y reproducible usando como agente moldeante CTAB, MgO mesoporoso de tamaño nanométrico (<100 nm), con una estructura cristalina cúbica, clase Hexoctahedral. Los resultados de la caracterización de este óxido mostraron que la isoterma de adsorción-desorción de N₂ presentaba una histéresis característica de una estructura mesoporosa, condición que se corroboró con la micrografía MET del sólido; la superficie específica del MgO sintetizado fue de 171.06 m²/g. Además, observando las muestras con MEB se encontró que, adicionalmente a los mesoporos, también existían macroporos lo que podría favorecer el potencial uso de este óxido en la remoción y degradación de colorantes presentes en muestras de agua.

3.5. Bibliografía

[1] M. A. Shand, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley & Sons, Inc. HOBOKEN, New Jersey. 2006. Cap 8.

[2] M.A. Blesa, P.J. Morando, A.E. Regazzoni, Chemical Disolution of Metal Oxides, CRC Press: Boca Raton, FL, 1993.

- [3] X. Peng, M. A. Barteau. Characterization of oxide layers on Mg(0001) and comparison of H₂O adsorption on surface and bulk oxides. *Surf. Sci.*, 233, (1990), pp. 283-292
- [4] D. Ochs, M. Brause, B. Braun, V. Kempter. CO₂ chemisorption at Mg and MgO surfaces: a study with MIES and UPS (He I) *Surf. Sci.* 397, 1998, 101-107.
- [5] S. H. Liang, I. D. Gay. A ¹³C solid-state NMR study of the chemisorption and decomposition of ethanol on MgO *J. Catal.* 101, (1986), pp. 293
- [6] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita. Self-Condensation of n-Butyraldehyde over Solid Base Catalysts. *J. Catal.* 148, (1994), pp. 759-770.
- [7] C. Dishovsky. *Medical Treatment of Intoxications and Decontamination of Chemical Agents in the Area of Terrorist Attack*. Springer Press, Netherlands (2006), pp. 153-163.
- [8] A. Brhargava, J. A. Alarco, I. D. Marckinnon, D. Page, A. Ilyushechkin. Synthesis and characterization of nanoscale magnesium oxide powders and their application in thick films of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈. *Mater. Lett.* 34, (1998), pp. 133-142.
- [9] H. D. Gesser, P. C. Goswami. Aerogels and related porous materials *Chem. Rev.* 89, (1989), pp. 765-788.
- [10] J. G. Ekerdt, K. J. Klabunde, J. R. Shapley, J. M. White, J. T. Yates Jr. Surface chemistry of organophosphorus compounds. *J. Phys. Chem.*, 92 (22), (1988), pp 6182–6188.
- [11] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Química inorgánica*. Pearson. Pp. 279-290.
- [12] C. J. Binker, G. W. Scherer, *Sol-Gel: the physics and chemistry of sol-gel processing*. U. Kingstom: Academy Press, 1990.
- [13] R C Ropp Elsevier. *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. Elsevier. Pp. 109
- [14] B. Q. Xu, J.M. Weii, H. Y. Wang, K.Q. Sun. Nano-MgO: novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane *Catal. Today.* 68, (2001), pp. 217-225.
- [15] Y. Hao, G. Meng, C. Ye, X. Zhang, L. Zhang, Kinetics-driven growth of orthogonally branched single-crystalline magnesium oxide nanostructures, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), pp. 11204–11208.

- [16] L. Kumari, W.Z. Li, C.H. Vannoy, R.M. Leblanc, D.Z. Wang, Synthesis, characterization and optical properties of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ micro-/nanostructure and its conversion to MgO. *Ceram. Int.*, 35 (2009), pp. 3355–3364.
- [17] P. Ouraipryvan, T. Sreethawong, S. Chavadej, Synthesis of crystalline MgO nanoparticle with mesoporous-assembled structure via a surfactant-modified sol-gel process, *Mater. Lett.*, 63 (2009), pp. 1862–1865
- [18] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating *Chem. Soc. Rev.* 27, (1998), pp. 213-224.
- [19] J. E. Rodríguez-Páez, Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación, *BOL. SOC. ESP. CERÁM. VIDRIO*, 40 (3), (2001), pp.173-184.
- [20] H. Qian, G. Lin, Y. Zhang, P. Gunawan, R. Xu, A new approach to synthesis uniform metal oxide hollow nanospheres via controlled precipitation. *Nanotechnology*, 18, (2007), pp. 355602.
- [21] E., R.P.J., Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensiones obtenidas por el método de precipitación controlada. . Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. , 1999 . España.
- [22] Hsin-Yu Lin, H.-C.Y., Wei-Lin Wang. Synthesis of mesoporous Nb_2O_5 photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting *Catalysis Today* (2011) 174 pp. 106–113.
- [23] J.C. Autino, G. Romanelli, D.M. Ruiz, *Introducción a la Química Orgánica; Universidad Nacional de La Plata – Editorial de la Universidad de La Plata*, (2013), pp. 181-182.
- [24] F. Fiévet, R. Brayner, “The polyol process”, in “Nanomaterials: a danger or a promise?”, R. Brayner, F. Fiévet, Th. Coradin (Eds), chapter 1, Springer Science + Business Media, London, (2013), pp 1–25.
- [25] D. SKOOG, H. NIEMAN, *Principios de análisis instrumental*, Quinta edición, 2001, Madrid: Editorial MacGraw Hill. Cap. 6.
- [26] A. M. Hofmeister, E. Keppel, A. K. Speck. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 345, (2003), pp.16–38.
- [27] C. Chizallet, G. Costentin, M.I Che, F. Delbecq, P. Sautet. Infrared Characterization of Hydroxyl Groups on MgO: A Periodic and Cluster Density Functional Theory Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (20), (2007), pp 6442–6452

- [28] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 2000.
- [29] R. A. Young, *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 2002.
- [30] Z. M. Khoshhesab, *Reflectance IR Spectroscopy. Materials Science Engineering and Technology*, 13 (2012)
- [31] J. Mcaloren. A Reproducible Magnesium Oxide Standard for Reflectance Measurement from 0.3 to 2.6 μ . *Nature*.195, (1962), pp. 797
- [32] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanu. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi b*. Vol. 15, Issue 2, (1966), pp. 627–637.
- [33] M. Bizarro, S. E. Rodil, “Physicochemical characterization of photocatalytic materials” en *Photocatalytic semiconductors* (A. Hernández- Ramírez, I. Medina – ramírez (Eds)), Springer International Publishing, Switzerland, (2015), pp 134-145
- [34] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, and U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Física S*. 53 (5), (2007), pp.18–22.
- [35] R. Pandey, J.E. Jaffe, A.B. Kunz. Ab initio band-structure calculations for alkaline-earth oxides and sulfides. *Phys. Rev. B*, 43 (1991), pp. 9228–9237.
- [36] U. Schomberger, F. Aryasetiawan. Bulk and surface electronic structures of MgO *Phys. Rev. B*, 52 (1995), pp. 8788–8793.
- [37] Z. L. Wang. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *J. Phys. Chem. B*, 104 (6), (2000), pp 1153–1175.

En este capítulo, se describirá el efecto degradante de los sólidos obtenidos de MgO nanoparticulados y mesoporoso, y se propondrá el posible mecanismo que lleve a eliminación de la rodamina en solución

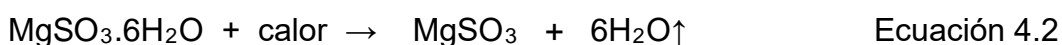
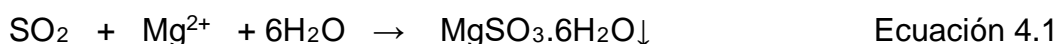
Capítulo 4.

Capacidad de remoción de nanoestructuras de MgO, considerando como tinte patrón la rodamina 6G

4.1. Marco teórico

4.1.1. Estudios preliminares del MgO para remediación medio ambiental

El óxido de magnesio (MgO) es ampliamente utilizado en la industria química como un depurador de gases contaminantes de la atmósfera (CO₂, NO_x, SO_x) [1]. Para el caso concreto del SO₂, las reacciones que rigen el proceso de depuración se indican a continuación donde, Inicialmente, se presenta la absorción del SO₂, con posterior precipitación del sulfito de magnesio (ecuación 4.1), seguido por un proceso de remoción del sólido mediante calentamiento (ecuación 4.2):



En la actualidad, las nanoestructuras de este material están siendo estudiadas con especial atención debido a sus importantes aplicaciones en remediación medioambiental. Todo esto como consecuencia de una ventaja económica, dada su disponibilidad a gran escala [2], baja energía en relación a su regeneración, efecto sinérgico en presencia de humedad [3], entre otras. Recientemente, se encontró que los nanocristales de MgO son catalizadores eficaces en la ozonización catalítica de colorantes [4], fenoles y formaldehído [5], [6]. En efecto, el MgO contiene sitios básicos en su superficie [7], propiciando una absorbancia destructiva [8] y [14], con una alta reactividad superficial, elevada capacidad de adsorción y alta superficie específica [9]. Por otro lado, este óxido es insoluble en agua, no es tóxico y no causa contaminación del agua. Estas propiedades hacen que el MgO sea considerado como un candidato adecuado y digno para ser usado en ozonización catalítica, particularmente en medios salinos, donde las especies radicales interfieren con la reacción de oxidación, compitiendo con los compuestos de interés en la utilización de los radicales oxidantes [10], [11] y [12]. El MgO también ha sido empleado en la descomposición de compuestos clorados y fluorados [13], [14] y [20]. Las nanopartículas del óxido de magnesio (MgO-NPs) se han utilizado con éxito como adsorbente destructivo de los agentes usados en la guerra química, a temperatura ambiente, y de los iones de metales pesados, así como de compuestos que contienen fósforo, en aguas residuales, [15] y [16]. Además, el MgO ha demostrado una gran potencialidad como un adsorbente para la eliminación de colorantes azoicos y de antraquinona de las aguas residuales [4], [17], [18], [19] y [20].

4.1.2. Degradación de tintas provenientes de empresas textiles

Dentro de las industrias que vierten residuos tóxicos al agua, la de los colorantes es una de las que más aporta, constituyéndose en una de las más contaminantes

porque genera en el agua características nocivas para la salud humana. Esto ha llevado a que la legislación mundial, afortunadamente, se torne más estricta con relación a las concentraciones mínimas permitidas de este tipo de contaminantes en el agua residual. Una alternativa que se viene utilizando, con el fin de solucionar problemas ambientales, es la nanotecnología, tecnología que busca sintetizar y conformar materiales, dispositivos y sistemas a nivel nanométrico, para emplearlos en el tratamiento y purificación del agua, entre otros posibles usos. Además, la nanotecnología combinada con las tecnologías convencionales: filtración, intercambio iónico, precipitación, adsorción sobre carbón activado, cloración, floculación, osmosis inversa, entre otras, propiciaría la eliminación del contaminante y no sólo su transferencia de una fase acuosa a otra, sin destruirlo.

4.1.2.1. Colorantes utilizados en la industria textil

En cada una de las etapas de transformación, las materias textiles se ven sometidas a una serie de tratamientos en los que se utilizan productos químicos, siendo el medio habitual de aplicación de estos compuestos a los textiles es el agua, donde se disuelven o se dispersan los reactivos a utilizar en cada caso; el agua es, por lo tanto, el medio de transporte del colorante a la fibra de algodón. Es por esta razón que a los procesos químico-textiles o de “ennoblecimiento” textil, se denominan habitualmente procesos húmedos (wet processes) y a las industrias del sector, industrias del “ramo del agua”.

Las familias de tintas más utilizadas, en el proceso para adecuar las fibras, son [21]:

- **Colorantes reactivos genéricos:** son importantes tanto para las tinturas como para los estampados, presentando una amplia gama de matices y gran versatilidad en cuanto a los procesos de aplicación.
- **Colorantes directos:** cuentan con una gama de matices amplia y procesos de aplicación más simple, presentan baja solidez frente a los tratamientos en húmedo, salvo algún tratamiento posterior, y su uso se limita a sectores en los que este factor es secundario; este tipo de colorantes combina, no obstante, un buen precio con buena solidez a la luz
- **Colorantes tipo tina:** tienen una excelente solidez a todos los agentes: agua, luz, etc, pero son los más caros y su aplicación es tan compleja como los sulfurosos. Por otro lado, los colorantes azoicos insolubles, aunque siguen teniendo cierta importancia en las tinturas y en los estampados, presentan limitaciones para su aplicación y su intensidad.

4.1.2.2. Métodos convencionales de degradación

Actualmente, no existen tecnologías económicamente atractivas para la eliminación de aguas que contengan colorantes. Se han desarrollado tecnologías de naturaleza fisicoquímica, tales como: la filtración con membranas o la adsorción en carbón activo, que son costosas y comercialmente poco atractivas. Además, estos procesos se limitan a transferir los contaminantes de una fase a otra en lugar de eliminarlos. Otras tecnologías convencionales usadas para el tratamiento de aguas que contienen colorantes son: intercambio iónico, precipitación, cloración, floculación, osmosis inversa, entre otras [22]. Además, se sigue investigando en la recuperación y reutilización de colorantes y reactivos que contienen los efluentes del proceso de tinturado, pero esto no es posible con algunas familias de colorantes, concretamente con los reactivos genéricos [21].

4.1.2.3. Procesos avanzados de oxidación

Los tratamientos convencionales ya mencionados, para la descontaminación de aguas, son procedimientos que resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza exigido por la ley o considerando el posterior uso del efluente tratado. Es por esto que cada vez es más frecuentemente que se recurra a las denominadas tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs) que no son tan ampliamente aplicados como debería ser y, peor aún, no tienen amplia difusión en los países de economías emergentes, como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y eliminación de contaminantes de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados, entre si o con métodos convencionales, y pueden aplicarse, también, a contaminantes en aire y suelos permitiendo, incluso, la desinfección por inactivación de bacterias y virus [23].

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias altamente oxidantes, como es el caso del radical hidroxilo ($\text{HO}\bullet$) que puede ser generado, principalmente, por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y que posee una alta capacidad para oxidar materia orgánica. Algunos PAOs, como: la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que propician transformaciones a contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

En la tabla 4.1 se da un listado de los PAOs, clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O₃/OH[*]) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) • Procesos Fenton (Fe⁺²/H₂O₂) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica-Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en ultravioleta y vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O₃ • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

Tabla 4.1. Lista de algunos procesos avanzados de oxidación [23].

4.2. Aspectos experimentales

4.2.1. Determinación de la capacidad de las nanopartículas de MgO para remover rodamina 6G

Con el objetivo de determinar la capacidad de los polvos sintetizados de MgO, tanto el nanoparticulado como el mesoporoso, en la remoción y/o degradación de moléculas orgánicas, se estudió su capacidad como adsorbente y/o degradante de la Rodamina 6G (molécula orgánica tomada como un referente de las tintas), en soluciones acuosas. El efecto de la presencia del MgO en la disolución de Rodamina 6G se registró utilizando espectroscopía UV-visible, considerando la variación de la intensidad de la banda de absorción característica de la tinta (527 nm), la cual se correlacionó con la variación de la concentración de la rodamina, en la solución. El estudio se realizó a los diferentes sistemas, considerando las diferentes presentaciones del MgO (Nanopartículas obtenidas en diferentes solventes y el material mesoporoso) en soluciones con 20 ppm de Rodamina 6G,

sin irradiar e irradiando con UV el sistema. También se realizó el ensayo utilizando MgO comercial (Aldrich), para tomarlo como referente.

4.2.1.1. Adsorción de la rodamina sobre las partículas de MgO

Con el fin de determinar las características del equilibrio de adsorción del colorante sobre el óxido de magnesio nanoparticulado y mesoporoso, se realizó el estudio de su cinética de adsorción. Para ello se tomaron 25 mg de cada uno de los sólidos sintetizados y se dispersaron en 50 mL de una solución de rodamina 6G, con una concentración de 20 ppm, en continua agitación y a temperatura ambiente, y completa oscuridad. Es necesario comentar que la mayoría de ensayos para degradación de colorantes con MgO comúnmente realizados, en otros trabajos [17][18] y [20], utilizan concentraciones bajas de rodamina 6G, desde 3 y 10 ppm hasta 50 ppm, utilizando volúmenes de máximo 50 mL, con dosis de MgO entre 0.5 y 1g, por lo tanto en este trabajo se realizaron ensayos con concentraciones mayores a las reportadas en literatura.

Obtenida la dispersión se extrajeron alícuotas de esta suspensión y se tomaron los espectros de las mismas cada 5 min, hasta completar la media hora, luego cada 10 min, hasta completar la hora, y finalmente cada 20 min hasta completar las dos horas, considerando la absorbancia máxima que presenta la R6G a los 527 nm. Para ello se empleó un espectrofotómetro UV-Visible (Spectronic Genesys 6) tal como se indica en la figura 4.1.

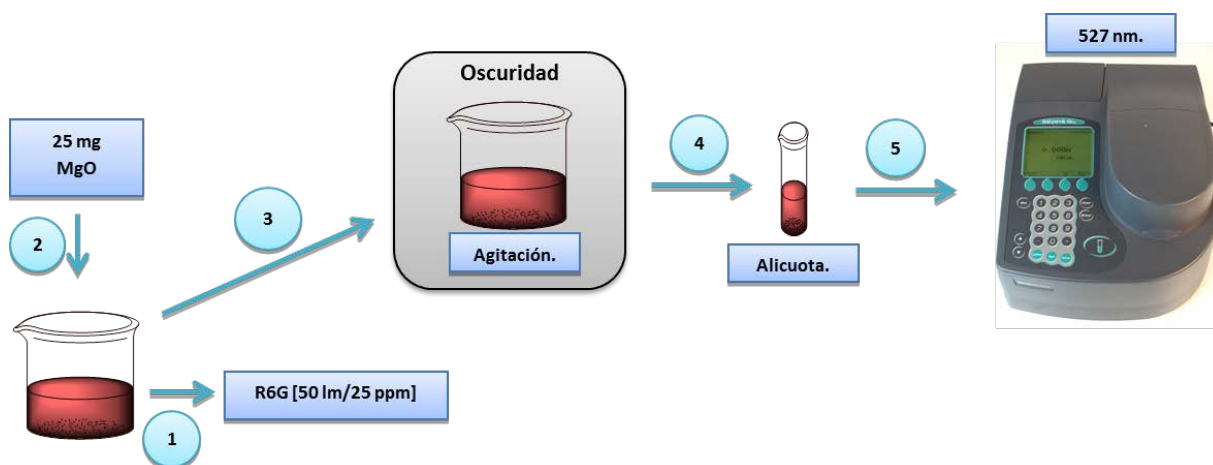


Figura 4.1 Esquema del desarrollo experimental realizado durante el proceso de remoción de la rodamina 6G haciendo uso de los sólidos sintetizados.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Adsorción de la rodamina sobre las partículas de MgO

Mediante cálculos matemáticos, y utilizando el método de curva de calibración (figura 4.2), se determinó la cantidad de R6G adsorbida por los sólidos.

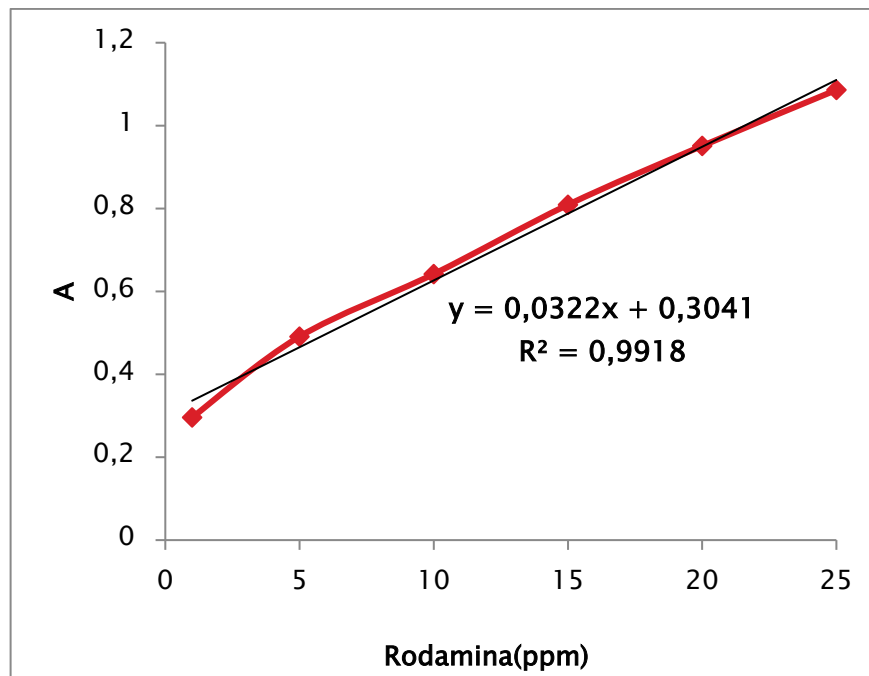


Figura 4.2. Curva de calibración para la Rodamina 6G.

Los datos de cantidad de rodamina adsorbida [ppm], en función del tiempo para los diferentes sólidos sintetizados así como para la muestra del óxido comercial, se graficaron obteniéndose la figura 4.3.

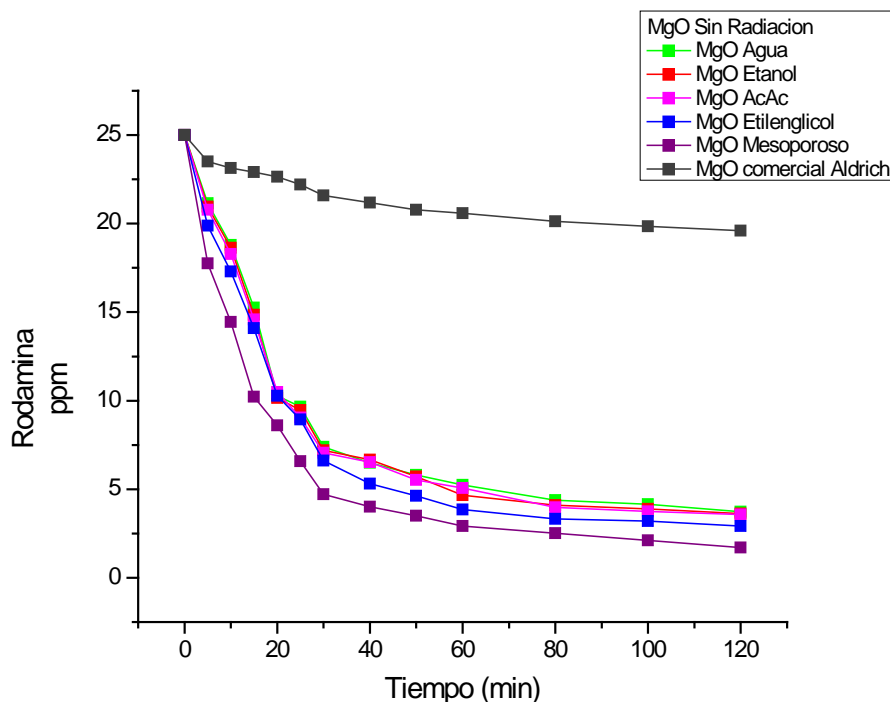


Figura 4.3. Adsorción de los sólidos de MgO sintetizados por el método de precipitación controlada y sol-gel, así como para el MgO comercial.

Como se observa en la figura 4.3, la concentración de colorante en la solución disminuyó apreciablemente a medida que transcurrió el tiempo de interacción con los diferentes sólidos, excepto para el MgO comercial que presentó un leve efecto sobre la concentración de la R6G en la solución. Tanto los sólidos sintetizados por precipitación controlada, empleando diferentes solventes (agua, etanol, ácido acético y etilenglicol) y para los que se obtuvieron nanopartículas, como el sintetizado por sol-gel (mesoporoso), presentaron una alta capacidad de adsorción, comportamiento que se puede justificar por su pequeño tamaño de partícula (figuras 2.12, 2.13, 3.12 y 3.13), que propició una alta área superficial (tabla 3.2), favoreciendo que más cantidad de colorante se adhiriera al sólido. Por otro lado, los sólidos, excepto el óxido comercial, mostraron una rápida adsorción, durante los primeros 20 minutos del ensayo, donde más del 50% del colorante fue removido de la solución. Los porcentajes de remoción, a las dos horas de desarrollo del ensayo para los diferentes sólidos, fueron de: 21.62% (MgO comercial), 85.10% (sintetizado en agua), 85.47% (sintetizado en etanol), 85.72% (sintetizado en ácido acético), 88.33% (sintetizado en etilenglicol) y 93.18% (mesoporoso) (figura 4.4). Considerando los datos obtenidos para los sólidos sintetizados por el proceso de precipitación controlada, en diferentes solventes, el que dio mejor respuesta fue el sintetizado en etilenglicol, sólido que presentó un menor tamaño de cristalito (picos más anchos a la altura media en el

difractograma de rayos x, como se puede ver en la figura 2.7) y menor tamaño de partícula (figuras 2.12 y 2.13). Al comparar el comportamiento de las Nanopartículas de MgO con el del MgO mesoporoso, este último fue más eficiente en la remoción de rodamina 6G, resultado que se puede justificar si se considera su naturaleza mesoporosa, que le confiere una alta área superficial (~171 m²/g (tabla 3.2)) y por lo tanto una mayor capacidad de absorción. Estos resultados indican que, dependiendo del proceso de síntesis, se pueden obtener solidos con mejores condiciones estructurales que permitan mayor capacidad de adsorción y remoción de moléculas orgánicas, en el presente caso de rodamina 6G.

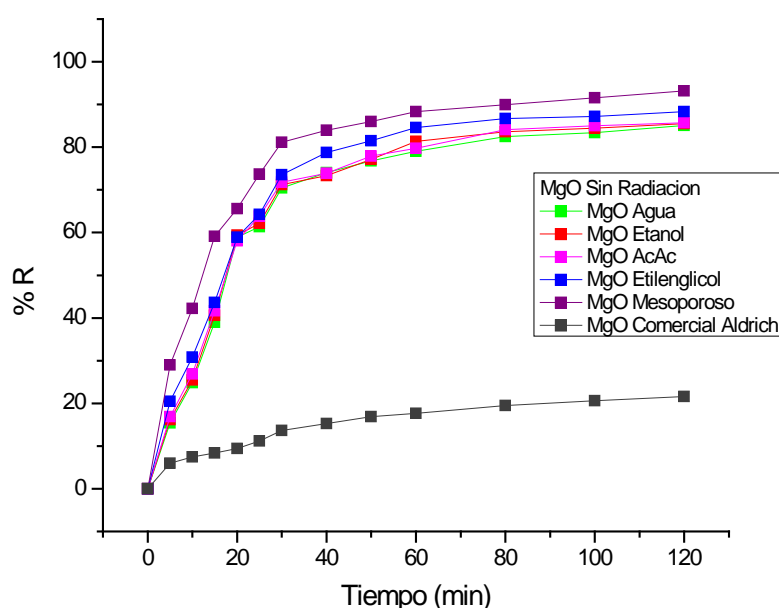


Figura 4.4. Eficiencia de los diferentes solidos de MgO sintetizados con relación al óxido comercial.

4.3.2. Fotólisis

Para determinar la influencia de la luz ultravioleta sobre la rodamina 6G se realizó el ensayo denominado fotólisis, irradiando la solución que contenía el colorante, sin sólidos de MgO en ella, con radiación UV. Los resultados mostraron que la cantidad de rodamina presente en la solución se mantuvo prácticamente constante en el tiempo, figura 4.5, lo que indica que la radiación UV no elimino ninguna fracción apreciable del contaminante orgánico.

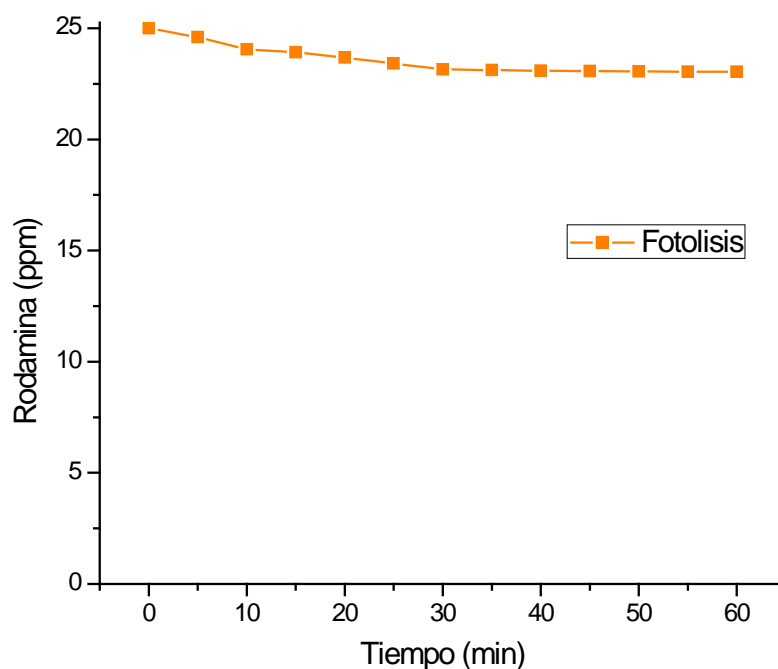


Figura 4.5. Variación de la concentración de rodamina 6G en la solución considerando la acción de la radiación UV incidente sobre ella, en agitación constante y en ausencia de nano-estructuras de MgO.

4.3.3. Efecto de la irradiación UV en la eficiencia de eliminación de la R6G

Para determinar si la irradiación con luz UV afectaba la remoción del colorante propiciada por las nano-estructuras de MgO sintetizadas o generaba algún efecto adicional de naturaleza “fotodegradante”, se utilizó la misma metodología empleada en los ensayos de adsorción, solo que se mantuvo la suspensión bajo continua irradiación UV, usando para ello un fotorreactor elaborado en el laboratorio del grupo de investigación CYTEMAC. Los resultados obtenidos de este ensayo, registrando la variación de la concentración del colorante en la solución con el tiempo, se indican en la figura 4.6.

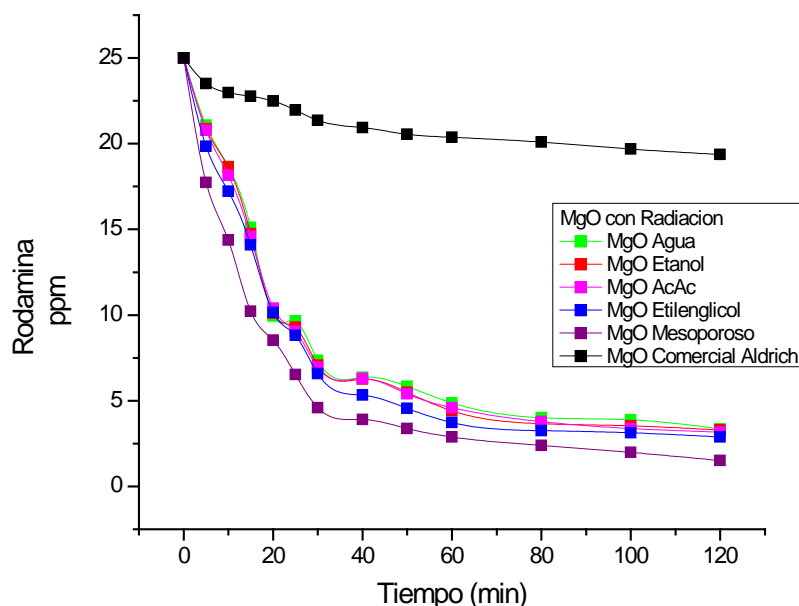


Figura 4.6. Variación de la concentración de rodamina 6G en la suspensión, con respecto al tiempo, irradiándola con radiación UV, en agitación constante y en presencia de las nano-estructuras de MgO sintetizadas..

Comparando la figura 4.3 con la figura 4.6 no se evidencia ningún cambio significativo en el comportamiento de las curvas cuando los diferentes sistemas fueron sometidos a la irradiación UV, tal que los porcentajes de rodamina removidos, al cabo de las dos horas en constante agitación y en presencia de los sólidos MgO, fueron de: 22.49%, (MgO comercial), 85.59% (sintetizado en agua), 86.84% (sintetizado en etanol), 87.34% (sintetizado en ácido acético), 88.45% (sintetizado en etilenglicol) y 93.92% (mesoporoso) (figura 4.7). La pequeña variación en los porcentajes de remoción de rodamina 6G al comparar las curvas de la figura 4.4 (sin irradiación UV) con los de la figura 4.7 (irradiados con UV), se puede justificar considerando el pequeño efecto de la radiación sobre el colorante más que por algún efecto de naturaleza “fotodegradante” originado en el MgO. Por lo tanto, la remoción de la rodamina 6G, en un sistema que contiene nano-estructuras de MgO, se debe principalmente a la acción del sólido por su naturaleza, favorecido por su pequeño tamaño de partícula y estructura mesoporosa, características que propician una mayor área superficial en las muestras. La incidencia de radiación sobre las nano-estructuras de MgO no generó ningún efecto “fotodegradante” adicional que incrementara la acción de remoción de rodamina por parte de las nano-estructuras de MgO.

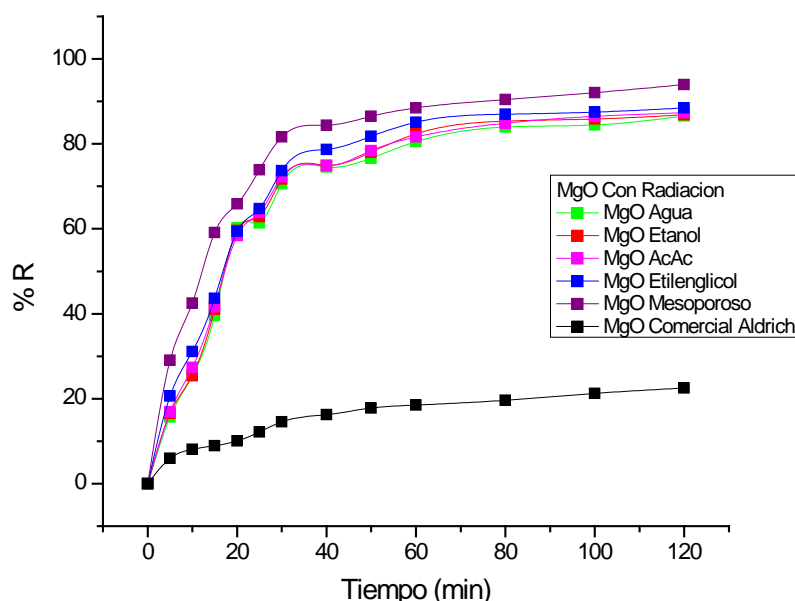


Figura 4.7. Eficiencia en la remoción de rodamina 6G por parte de los diferentes sólidos de MgO sintetizados y la muestra de óxido comercial, sometidos a irradiación con radiación UV.

4.3.4. Determinación de la capacidad de las nanopartículas de MgO para degradar rodamina 6G

Los resultados de los ensayos realizados anteriormente indican que la capacidad de adsorción que presentaron los óxidos de magnesio sintetizados, tanto como nanopartícula como mesoporoso, fue alta. Por otro lado, algunos estudios reportan la capacidad del MgO como agente degradante de compuestos orgánicos [14] [16] y [20] por lo que surge la inquietud sobre si las nano-estructuras de MgO sintetizadas en este trabajo solo adsorben la rodamina 6G o si además la degradan. Dar respuesta a esta pregunta es importante ya que, aunque el remover el colorante y atraparlo es un proceso importante, el que las nano-estructuras de MgO pudieran también degradar este tipo de compuestos, el impacto de este comportamiento a nivel de remediación medioambiental sería muy importante; como se ha mencionado, la obtención de este material es de bajo costo y no se generan desechos tóxicos que puedan afectar el medio ambiente, lo que hace que el MgO sea muy atractivo tecnológicamente.

Para dar respuesta a esta inquietud se analizaron muestras de MgO mesoporoso, sintetizado mediante el método sol-gel, y del sólido sintetizado en etilenglicol ya que fueron ellas la que presentaron mayor eficiencia en la remoción de colorante

en el sistema (ver figura 4.4). Para realizar este estudio se volvió a realizar el procedimiento indicado en el esquema de la figura 4.1, tomándose residuos sólidos (MgO-R6G) del sistema a los 5, 15, 25, 40, 60 y 120 min de iniciado el ensayo; estos residuos se secaron a temperatura ambiente y luego se tomaron sus espectros IR para determinar los grupos funcionales presentes en ellos, principalmente en su superficie.

Para analizar los residuos sólidos obtenidos en diferentes momentos del ensayo de remoción de la rodamina 6G (muestras MgO-R6G), se tomaron como referentes los espectros IR tanto de los óxidos en su estado puro, antes que entraran en contacto con el colorante, como el de la rodamina (figura 4.8).

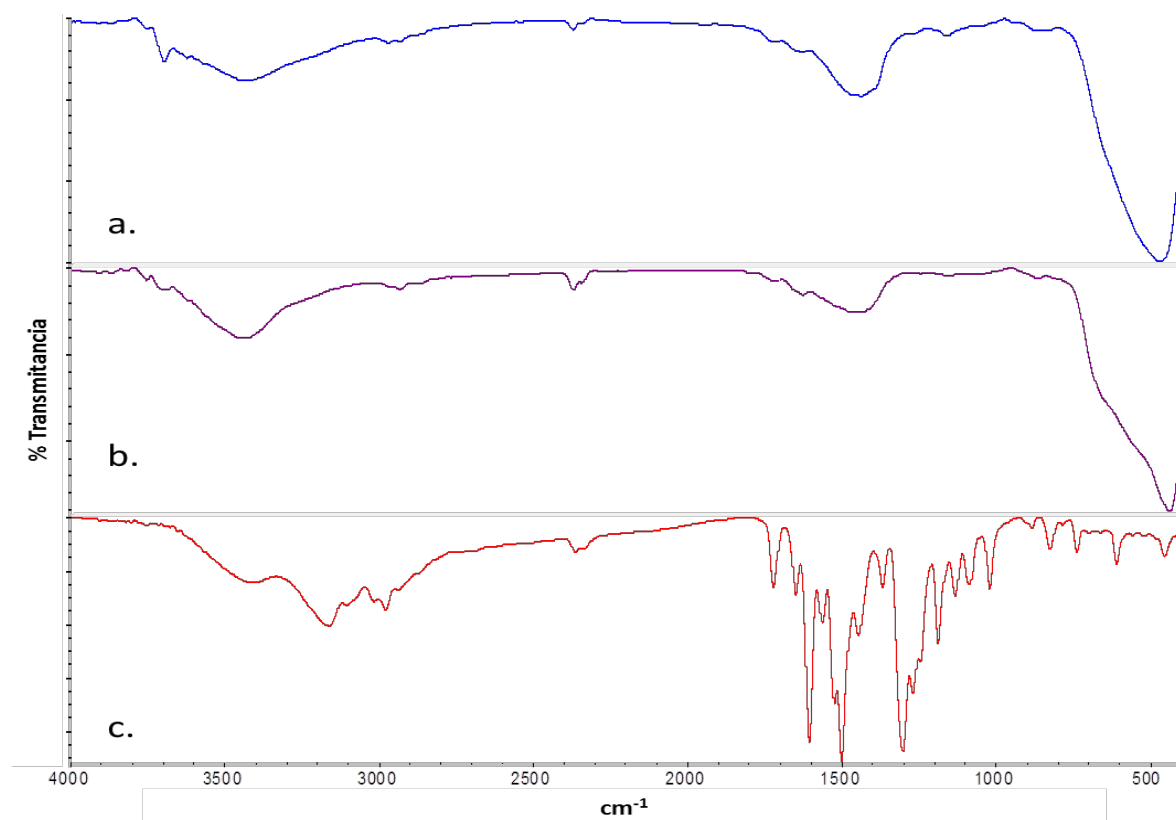


Figura 4.8. Espectros IR correspondientes a: **(a)** MgO sintetizado por precipitación controlada usando como solvente etilenglicol, **(b)** MgO mesoporoso obtenido vía sol-gel y **(c)** rodamina 6G.

En los espectros IR (a) y (b) de la figura 4.8 se observan las bandas características de los sólidos de MgO ya descritas en los capítulos 2 (figura 2.6) y 3 (figura 3.6). En el espectro correspondiente a la rodamina 6G (figura 4.8.c), las bandas ubicadas en la zona de 500 a 800 cm^{-1} se pueden asociar a los modos normales de vibración de los enlaces C-N, C-C y C-O. Las bandas entre 1000 y

1200 cm^{-1} corresponderían a estiramientos asimétricos del enlace C-O-C mientras que la banda ubicada a, aproximadamente, 1300 cm^{-1} sería producida por estiramientos del N-H. La banda cercana a los 1600 cm^{-1} correspondería a vibraciones C=O, las ubicadas entre 2900 y 3000 cm^{-1} se pueden asociar al grupo funcional =C-H y las que se encuentran entre 3300 y 3500 cm^{-1} corresponderían a vibraciones de tensión de los enlaces N-H [24].

Con base en los espectros IR de la figura 4.8 y comparándolos con ellos los espectros obtenidos para las muestras sólidas extraídas del sistema acuoso MgO – rodamina 6G, en diferentes instantes del ensayo (muestras MgO – R6G figura 4.9), se analizó cómo evolucionaban las bandas en cada residuo sólido para determinar si sobre la superficie del sólido solo se adsorbía la rodamina (espectro de la rodamina 6G superpuesto al del MgO) o si, además, se presentaba alguna reacción de la rodamina con la superficie de la nano-estructura de MgO (nuevas bandas distintas a las que presentaban los espectros base de la rodamina 6G y del MgO por separado).

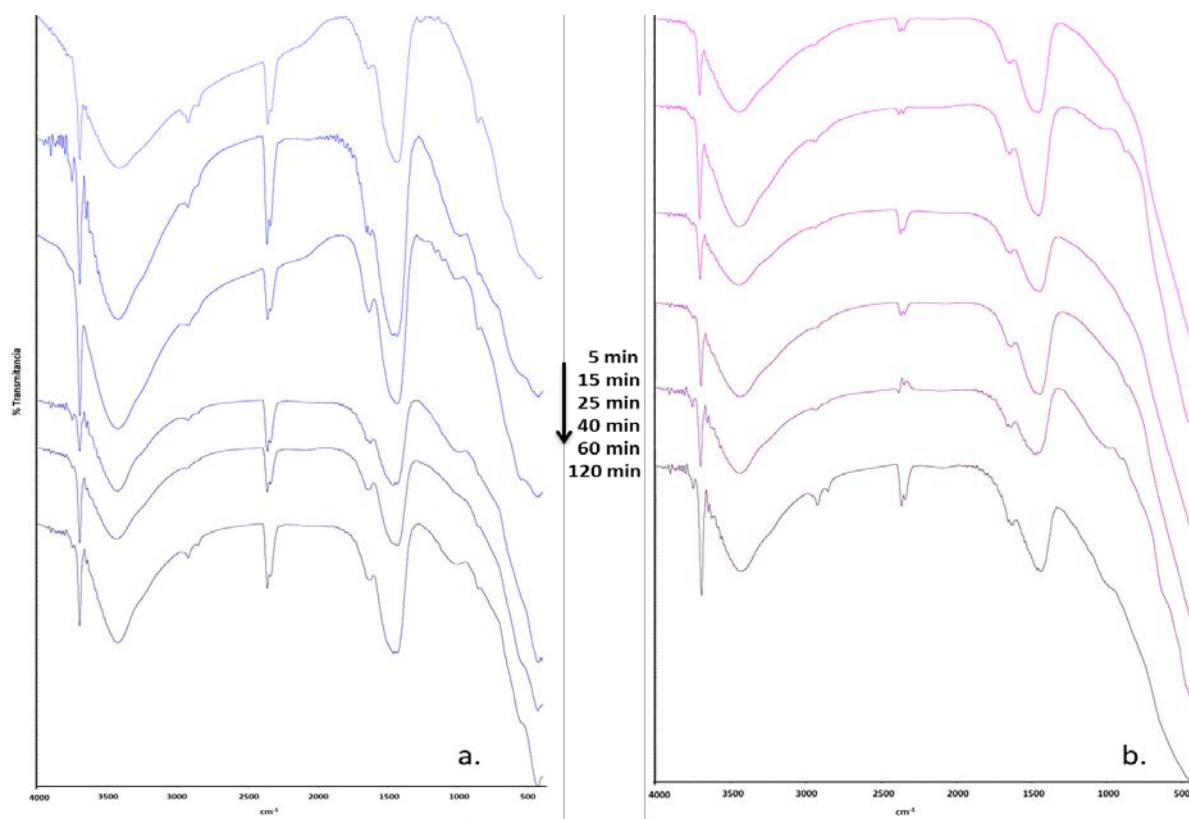


Figura 4.9. Espectros IR correspondientes residuos sólidos MgO-R6G extraídos del sistema MgO – rodamina 6G en diferentes instantes del ensayo de remoción del colorante, usando como sólido: **(a)** MgO nanoparticulado y **(b)** MgO mesoporoso.

Observando los espectros de la figura 4.9, y comparándolos con los espectros IR del MgO sintetizados y la rodamina (figura 4.8), es evidente la presencia de nuevas bandas en los primeros: una banda aproximadamente a 3800 cm^{-1} , que correspondería a OH intramoleculares, y otras bandas alrededor de 1500 cm^{-1} , además se incrementó la intensidad de la banda asociada al CO_2 (2480 cm^{-1}) y la banda asociada a los enlaces Mg - O y Mg - OH, entre 400 y 1000 cm^{-1} , se desplazó ligeramente hacia bajos números de onda. Las bandas que predominan en los espectros de las muestras MgO - R6G son las asociadas a los modos vibracionales del óxido, lo que indica que no se presentaría solamente adsorción del colorante, sobre la superficie de los óxidos de MgO, ya que si fuera solo este proceso el que ocurriera se esperaría predominancia de las bandas correspondientes a la rodamina 6G (figura 4.8 (c)), pero no fue así (figura 4.9); además se evidencia un cambio representativo en los espectros de las muestras MgO - R6G en las zona comprendida entre los 1200 y los 1800 cm^{-1} , poniendo en evidencia la formación de nuevos grupos funcionales que serían el resultado de la reacción de la rodamina con la superficie de las nano-estructuras de MgO.

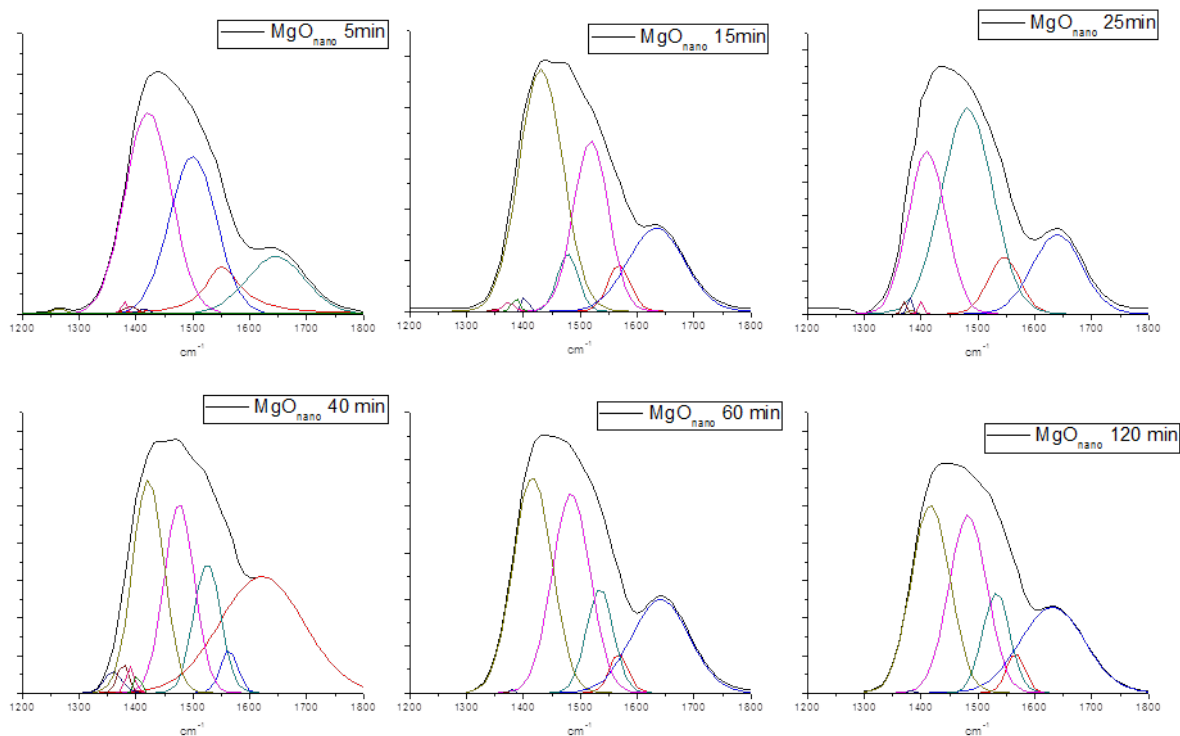


Figura 4.10. Deconvolución de los espectros IR, entre 1200 y 1800 cm^{-1} , correspondientes a residuos sólidos MgO - R6G del sistema MgO nanoparticulado - rodamina 6G extraídos en diferentes instantes del ensayo de remoción de rodamina.

Para analizar mejor la región del espectro IR entre 1200 – 1800 cm^{-1} , figura 4.9, y determinar qué posibles nuevos grupos funcionales se generarían por la interacción entre la rodamina 6G y la superficie de las nano-estructuras de MgO sintetizadas, se realizó la deconvolución de esta para ambos sólidos, MgO nanoparticulado (figura 4.10) y MgO mesoporoso (figura 4.11).

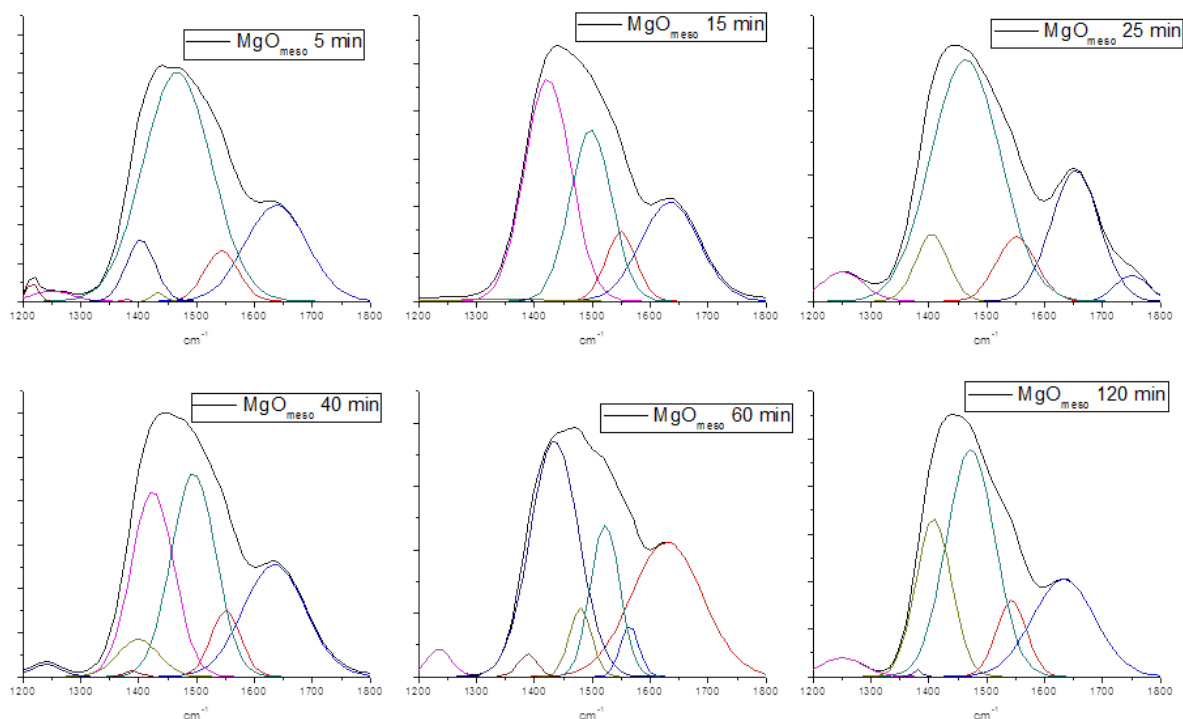


Figura 4.11. Deconvolución de los espectros IR, entre 1200 y 1800 cm^{-1} , correspondientes a residuos sólidos MgO – R6G del sistema MgO mesoporoso - rodamina 6G extraídos en diferentes instantes del ensayo de remoción de rodamina.

Para ambos casos, figuras 4.10 y 4.11, se evidenciaron cuatro bandas representativas: una entre 1405 y 1415 cm^{-1} , que podría corresponder a vibraciones de flexión del enlace carbono-hidrogeno ($\text{H}_2\text{C-N}^+$); otra alrededor de los 1475 y 1500 cm^{-1} generada, posiblemente, por vibraciones del enlace C-H de los grupos metilo; la banda próxima a los 1650 cm^{-1} que podría ser originada por el estiramiento del enlace C=C correspondiente a grupos vinilo, y, finalmente, la banda cercana a 1550 cm^{-1} que se podría asociar a las vibraciones de un núcleo bencénico [24]. Para determinar de manera más precisa las especies químicas que se generarían por la reacción entre la rodamina 6G y la superficie del MgO nano-estructurado, se requiere de un estudio más detallado, por ejemplo con XPS,

pero es de esperar que los posibles intermediarios, en el proceso de degradación de la rodamina 6G, presente los grupos funcionales indicados anteriormente.

4.3.4.1. Generación de iones hidroxilo y radicales hidroxilo en la superficie de las partículas de MgO como especies importantes para el mecanismo de degradación.

Aunque no hay un consenso sobre el mecanismo exacto que genera la degradación inducida por las partículas de MgO, lo más aceptado es que este tipo de efecto este mediado por las especies reactivas de oxígeno (ROS) que se generarían en la superficie de la partícula. Estas especies se podrían generar por la mediación de los defectos más comunes que se presentan en el MgO (figura 4.12) [25].

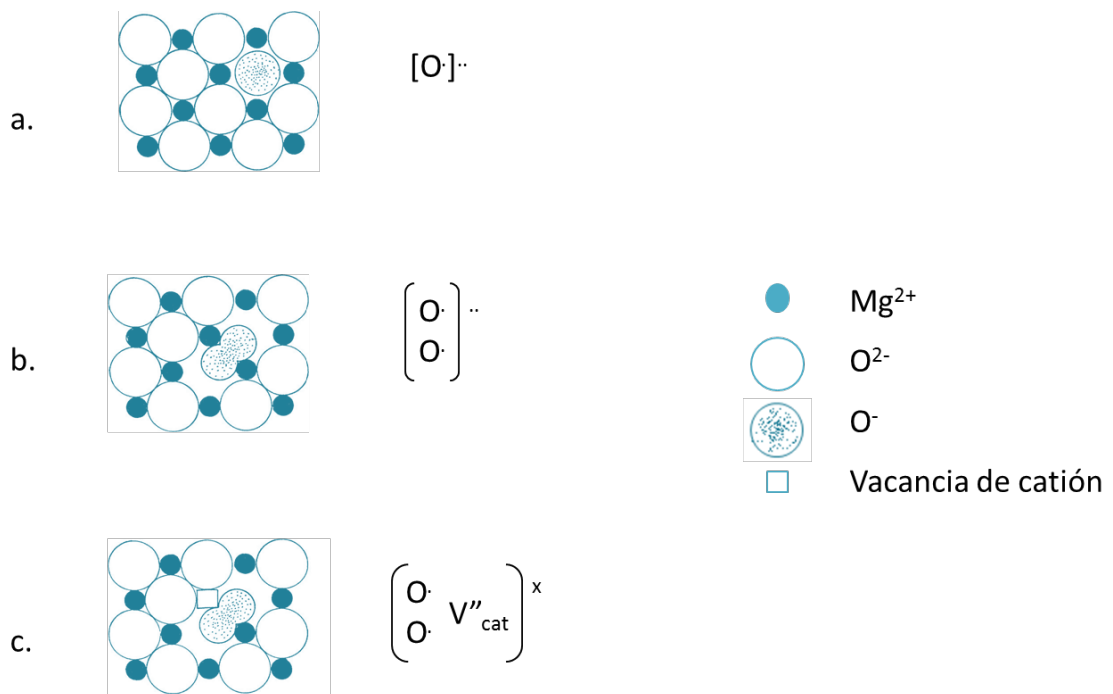
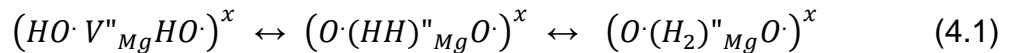


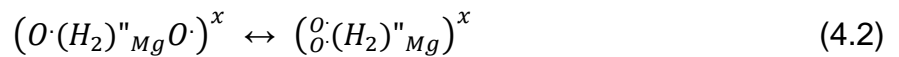
Figura 4.12. Tipos de defectos que pueden existir en el plano (100) del MgO correspondientes a centros de huecos positivos O^{\cdot} (hueco asociado a un O^{2-} reticular que también se denota como O^{\cdot}): **(a)** un solo hueco positivo asociado al estado O^{\cdot} (paramagnético), **(b)** par de agujeros positivos (diamagnético) correspondiente a un anión peróxido O_2^{2-} , sin vacancia de catión adyacente, y **(c)** similar pero con vacancia de catión adyacente [25]

Los cristales de MgO que contienen trazas de H_2O pueden adquirir un exceso de contenido de oxígeno, $MgO_{1+\delta}$, tal que el oxígeno adicionado propiciaría la generación de una vacancia de catión V''_{Mg} cuya carga sería compensada, preferencialmente, por dos protones provenientes de aniones OH^- que existen en

la superficie y que son el resultado de la quimisorción disociativa del agua, dando como resultado un defecto lineal neutro $(OH \cdot V''_{Mg} OH \cdot)^x$ [25]; por lo tanto, el par de $OH \cdot$ se convertiría en H_2 molecular y aniones peroxi, O_2^{2-} (figura 4.12). En resumen, este defecto lineal, que se puede denominar centro V, estaría constituido por dos estados eparados $O \cdot$ asociados a una vacancia de Mg^{2+} y a una molécula de H_2 quimisorbida tal que esta última podría salir del cristal y el anión peroxi O_2^{2-} quedaría ligado a la vacancia de catión con el spin apareado, conformando una estructura de huecos positivos auto-atrapados [25]. Según Pope y colaboradores [26] la reacción que superficialmente podría ocurrir es la siguiente:



Pero como el centro V estaría caracterizado por dos estados paramagnéticos $O \cdot$, estos se podrían convertir en un anión peroxi diamagnético tal que el apareamiento de los espines le permitiría ganar energía al sistema; este proceso se podría expresar así [25]:



En la figura 4.13 se representa el esquema, a nivel de superficie, del proceso anteriormente descrito.

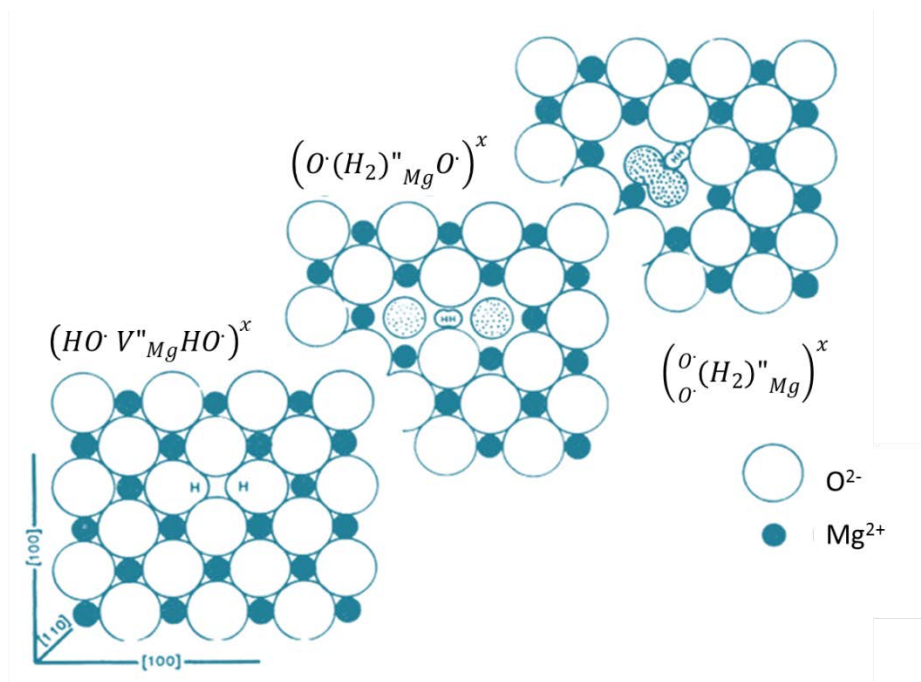
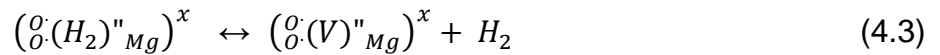


Figura 4.13. Esquema donde se ilustra el par $OH \cdot$ asociado con una vacante de cationes en el plano (100) de MgO , así como la evolución de la configuración

desde el defecto lineal predominante $(\text{OH} \cdot \text{V}''_{\text{Mg}} \text{OH} \cdot)^x$ y su conversión en una molécula de H_2 y un anión O^{2-} [25].

Debido a que el H_2 es una especie molecular neutra, y no experimenta un enlace fuerte al sitio, esta molécula podría abandonarlo sin afectar el equilibrio del sistema:



quedando un anión peroxi ligado a la vacancia de Mg^{2+} ; es de esperar que los aniones peroxi ligados a la red no tengan una estabilidad indefinida y que ellos puedan decaer, ya sea por interacción con otras moléculas o por la acción de la temperatura.

Por otro lado, en los óxidos predominantemente iónicos, como el MgO, los iones reticulares O^{2-} son estabilizados únicamente por la interacción Coulombica con los cationes cargados positivamente, $\text{O}^{2-} \cdots \text{Mg}^{2+}$. Si este potencial es perturbado, localmente se favorecería la conversión O^{2-} a $\text{O} \cdot$, especie que sería más estable [25]. Esta perturbación puede ser ocasionada por defectos mayores como las superficies, bordes de grano o dislocaciones y, también, por defectos puntuales como vacancias de cationes. En el caso de los óxidos alcalinos térreos, el balance de la energía libre empleada en la formación de la vacancia de catión podría compensarse con la energía empleada en la conversión O^{2-} a $\text{O} \cdot$, formación de un defecto electrónico, transformación energéticamente favorable. Considerando la existencia, a nivel superficial, de estados $\text{O} \cdot$ no ligados provenientes de la conversión del O^{2-} , estos se pueden recombinar propiciando la siguiente reacción [25]:



generándose aniones peroxi superficiales transitorios que pueden propiciar reacciones de oxidación. Es de esperar, por lo tanto, que los peroxi ligados (Ec. 4.3) y/o los transitorios (Ec. 4.4) participen en reacciones redox que propicien la degradación de la molécula de Rodamina 6G.

Adicionalmente, si se tuvieran electrones libres en la superficie del material, estos podrían reaccionar con el oxígeno del ambiente para formar el radical superóxido (4.4), el cual, en presencia de agua, se solvataría formando radicales hidroperoxilo (4.5). Estos radicales hidroperoxilo podrían recombinarse para formar H_2O_2 (4.6) y el H_2O_2 y reaccionar con el radical superóxido para formar iones hidroxilo y radicales hidroxilo (4.7) [27]:

hidroxilo y radicales hidroxilo (4.9) [26]:



4.3.4.2. Degradación de la rodamina 6G por nanopartículas de MgO mediada por radicales hidroxilo.

Como se mencionó anteriormente aún no hay consenso sobre el mecanismo que permita explicar la degradación de la rodamina 6G por parte de MgO, pero si existen en el sistema radicales OH^\cdot , por ejemplo generados a través de la reacción 4.7, ellos podrían atacar el anillo aromático generando una reacción en cadena hasta llegar a la producción de CO_2 y H_2O . El mecanismo propuesto, con participación de los radicales hidroxilo y que llevaría a la degradación de la rodamina, se indica en la figura 4.14.

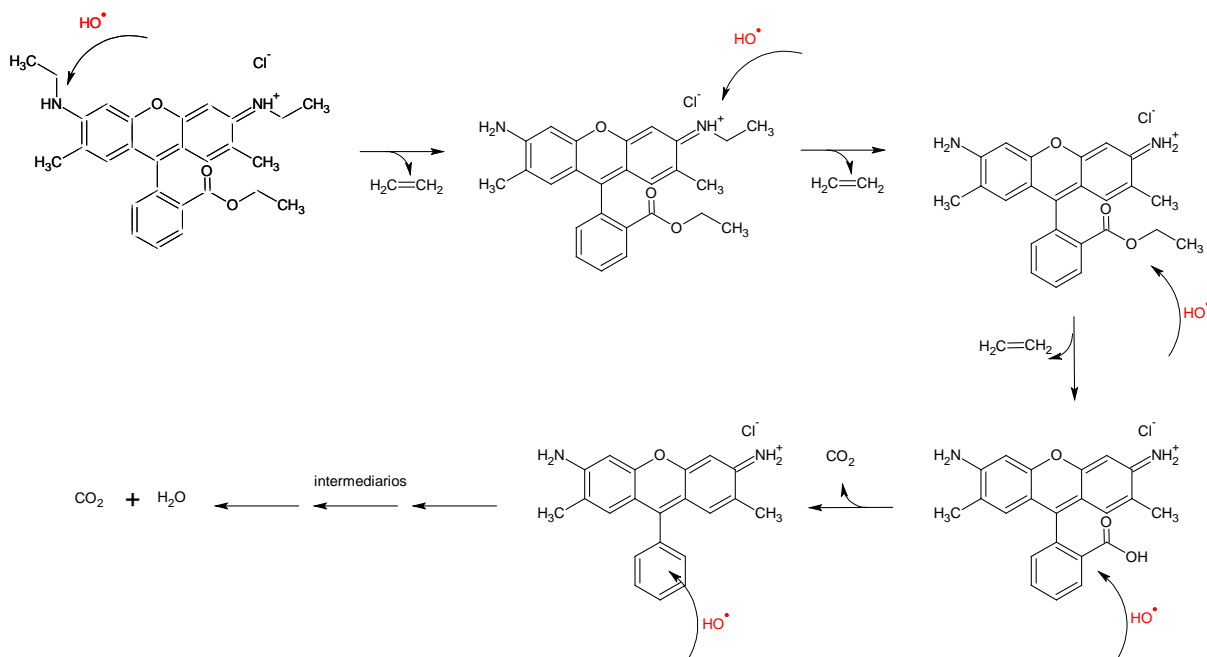


Figura 4.14. Mecanismo propuesto para la degradación de la rodamina 6G por el MgO mediado por los radicales OH^\cdot .

Este mecanismo se puede sustentar parcialmente tomando como base las bandas que aparecen en los espectros IR de los residuos MgO-R6G analizados (figura 4.9) y de los que se deconvolucionó la región más relevante (figuras 4.10 y 4.11). En estos espectros aparecen bandas en la región próxima a los 1650 cm^{-1} que se pueden asociar al estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ correspondientes a grupos

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$, uno de los intermediarios del proceso de degradación esquematizado en la figura 4.14. Esto indica que es posible la mineralización de R6G por acción de los radicales hidroxilos, generados por la mediación de los defectos presentes en la superficie del MgO, tal como ocurre en otros sistemas [27].

Aunque no se ha planteado un esquema de degradación de la rodamina 6G mediada por los aniones peroxi, ligados y/o transitorios, ellos deberían propiciar la oxidación de las moléculas de la tinta.

Es necesario destacar que, debido al alto valor del coeficiente de extinción molar de la rodamina 6G a 530nm ($8.8 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [28], bastan pequeñas cantidades del colorante para disueltas en agua para producir una marcada coloración. Por esta razón es común que concentraciones del orden de 5mg/L, o menos, sean utilizadas en procesos de tinción de productos industriales. Por tal motivo, la concentración de rodamina 6G utilizada en los ensayos realizados en este trabajo (25mg/L), que es mineralizada por el MgO nanoparticulado o por el mesoporoso, permite presagiar una remoción eficiente de este colorante de los efluentes industriales.

4.4. Conclusión

En este capítulo se describieron los ensayos y se enunciaron los resultados obtenidos sobre el estudio de la capacidad degradante de muestras de MgO sintetizadas tanto por el método de precipitación controlada como por el proceso sol-gel. Del análisis de estos resultados se pueden concluir que las muestras estudiadas propiciaron la degradación de la rodamina 6G. Los resultados de adsorción mostraron que tanto los cuatro óxido sintetizados por MPC como el sólido mesoporoso, propiciaron una eficiente remoción de la molécula del colorante patrón. El análisis con espectroscopia IR realizado a las muestras sólidas utilizadas en los ensayos de remoción del rodamina 6G mostraron que el MgO, en sus diferentes nano-estructuras, realmente degradaron el colorante. Además, se evidencio que los procesos de fotólisis así como la irradiación con UV de las nano-estructuras, no aportaron significativamente a la eliminación de la rodamina, es decir que los MgO sintetizados no presentaron efectos fotoactivos ni del "bulk" ni de la superficie, comportamiento que era de esperar debido al valor de energía de la banda prohibida (6.5-7.65 eV) que presenta este óxido. Por lo tanto, los resultados obtenidos llevan a concluir que la eliminación del colorante sería propiciada por la naturaleza tanto nano de las partículas como mesoporosa del MgO, lo que favorece una alta área superficial de las muestras, así como los defectos que presenta este óxido. Considerando la existencia de electrones en la superficie del MgO, se propuso un mecanismo de degradación de la rodamina 6G mediado por los radicales hidroxilos generados por las nano-estructuras de MgO,

los cuales atacarían inicialmente a los nitrógenos presentes en la molécula orgánica del colorante, continuando con la apertura de los anillos aromáticos. Por otro lado, dada la naturaleza del MgO, se pueden formar sobre la superficie del óxido aniones peroxi, ligados a vacancias de cationes o transitorios, que contribuirían a la oxidación de la molécula del colorante y por lo tanto a su degradación. La acción de estos dos mecanismos llevó a una degradación de hasta un 94% del colorante, en menos de 2 horas.

Los materiales obtenidos del desarrollo de este proyecto requieren de un estudio más cuidadoso dada su potencial uso en otros campos, por ejemplo en la remediación medioambiental, no solo para eliminar moléculas orgánicas contaminantes, sino como bactericida y/o fungicida, considerando su capacidad de adsorción y degradación. Esto abre la posibilidad de aplicar estos materiales a contaminantes más recalcitrantes, y en aplicaciones más específicas, como la producción de hidrógeno, entre otras. Además, hay que resaltar otra ventaja que permite el uso de estas nano-estructuras de MgO y es la relacionada con la cantidad requerida de mismo para el proceso: mientras que en este trabajo se utilizaron del orden de 25 mg, en otras investigaciones se han usado desde 0.5 mg hasta 1 g de MgO, con la misma cantidad de colorante.

4.5. Bibliografía

- [1] M. A. Shand. *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley & Sons, Inc. HOBOKEN, New Jersey. (2006). Cap 12.
- [2] L.W. Mo, M. Deng, M.S. Tang, A. Al-Tabbaa. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future. *Cement and Concrete. Res*, 57 (2014), pp. 1–12.
- [3] L.K.G. Bhatta, S. Subramanyam, M.D. Chengala, S. Olivera, K. Venkatesh. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review *J Clean Prod*, 103 (2015), pp. 171–196.
- [4] G. Moussavi, M. Mahmoudi. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*. Volume 152, Issue 1, (2009), pp. 1–7.
- [5] G. Moussavi, A. khavanin, R. Alizadeh. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 97, Issues 1–2, (2010), pp. 160–167.

- [6] M. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. Marinas, J. Ruiz, F. Urbano. Magnesium oxide prepared via metal–chitosan complexation method: Application as catalyst for transesterification of soybean oil and catalyst deactivation studies. *Applied Catalysis A*, 244 (2003), pp. 207-215.
- [7] I. Mishakov, A. Bedilo, R. Richards, V. Chesnokov, A. Volodin, V. Zaikovskii, R. Buyanov, K. Klabunde. Nanocrystalline MgO as a Dehydrohalogenation Catalyst. *J. Catal.*, 206 (2002), pp. 40-48.
- [8] R. Richards, R. Mulukutla, I. Mishakov, V. Chesnokov, A. Volodin, V. Zaikovski, N. Sun, KJ Klabunde. Nanocrystalline ultra high surface area magnesium oxide as a selective base catalyst. *Scripta Mater.*, 44 (2001), pp. 1663-1666.
- [9] E. Siedlecka, P. Stepnowski. Decomposition rates of methyl tert butyl ether and its by-products by the Fenton system in saline wastewaters. *Sep. Purif. Technol.*, 52 (2006), pp. 317–324.
- [10] R. Maciel, G.L. Sant'Anna Jr., M. Dezotti. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 57 (2004), pp. 711–719.
- [11] E. Azevedo, F. Neto, M. Dezotti. Lumped kinetics and acute toxicity of intermediates in the ozonation of phenol in saline media. *J. Hazard. Mater.* 128 (2006), pp. 182–191.
- [12] K. He, Y. Dong, Z. Li, L. Yin, A. Zhang, Y.C. Zheng. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite. *J. Hazard. Mater.*, 159 (2008), pp. 587–592.
- [13] G. Duan, X. Yang, J. Chen, G. Huang, L. Lu, X. Wang. The Catalytic Effect of Nanosized MgO on the decomposition of Ammonium Perchlorate. *Powder Technology*. 172 (2007), pp. 27–29.
- [14] B. Nagappa, G.T. Chandrappa. Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials* 106 (2007) 212–218.
- [15] J. Zhou, S. Yang, J. Yu. Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemi. Eng. Aspects*. 379 (2011), pp. 102–108.
- [16] S.I. Kim, T. Yamamoto, A. Endo, T. Ohmori, M. Nakaiwa. Adsorption of phenol and reactive dyes from aqueous solution on carbon cryogel microspheres with controlled porous structure. *Micropor. Mesopor. Mater.* 96 (2006), pp. 191–196.

- [17] G. Moussavi, M. Mahmoudi. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009), pp. 806–812.
- [18] X. Li, W. Xiaoa, G. Hea, W. Zhenga, N. Yub, M. Tana. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 408 (2012), pp. 79–86
- [19] T. Venkatesha, Y. Nayaka, B. Chethana. Adsorption of Ponceau S from aqueous solution by MgO nanoparticles. *Applied Surface Science* 276 (2013), pp. 620– 627.
- [20] J. Bandara, R. Ranasinghe. The effect of MgO coating on photocatalytic activity of SnO₂ for the degradation of chlorophenol and textile colorants; the correlation between the photocatalytic activity and the negative shift of flatband potential of SnO₂. *Pages 58-63. Applied Catalysis A: General* 319 (2007), pp. 58–63.
- [21] J.P. Clemente. *Aplicación De Procesos De Oxidación Avanzada (Fotocatálisis Solar) Para Tratamiento Y Reutilización De Efluentes Textiles*. Universidad Politécnica De Valencia.
- [22] I. Juárez, A. Cruz, L. Garza. *Nanopartículas semiconductoras: Una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua residual y la generación de energía de manera sustentable*. Universidad Autónoma de Nuevo León, 2008.
- [23] X. Domènech, W. Jardim, M. Litter. Libro: “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminante”. 2004.
- [24] R. Morrison, R. Boyd. *Química Orgánica*. 5ta edición. Addison - Wesley Iberoamericana. 1998.
- [25] B. King, F. Freund, Surface charges and subsurface space-charge distribution in magnesium oxides containing dissolved traces of water. *Physical Reviewer B*. volume 29, number 10. 1984.
- [26] S. A. Pope, M. F. Guest, I. H. Hillier, E. A. Colbourn, W. C. Mackrodt, J. Kendrick, “Ab initio study of the symmetric reaction path of H₂ with a surface V center in magnesium oxide”, *Phys. Rev. B* 28, 2191- 2198 (1983)
- [27] V. L. Prasanna, R. Vijayaraghavan, Insight Into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO – Surface Defects mediated Reactive Oxygen Species even in Dark. *Langmuir* 31 (33), (2015), pp. 9155–9162.

[28] M.N. Ghazzal, H. Kebaili, M. Joseph, D.P. Debecker, P. Eloy, J. De Coninck, E.M. Gaigneaux. Photocatalytic degradation of Rhodamine 6G on mesoporous titania films: Combined effect of texture and dye aggregation forms. *Applied Catalysis B: Environmental* 115–116 (2012), pp. 276–284