

**Obtención de polvos cerámicos de óxido de calcio (CaO) por dos
rutas químicas y estudio de su actividad degradante sobre rodamina
B disuelta en agua**



Maidy Lucila Cabrera Penna

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2019**

**Obtención de polvos cerámicos de óxido de calcio (CaO) por
dos rutas químicas y estudio de su actividad degradante
sobre rodamina B disuelta en agua**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Física

Maidy Lucila Cabrera Penna

Director

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

Grupo de Investigación en Ciencias y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC)

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POPAYÁN

2019

Nota de aceptación

Director: _____
Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado: _____
Dr. Carlos Alberto Rincón López

Jurado: _____
MSc. Carol Julieth Aguilar Paz

Lugar y fecha de sustentación: Popayán, 27 de Junio de 2019

Dedicatoria

A Dios, por concederme la vida y permitirme llegar hasta este momento tan importante de mi formación profesional.

A mis padres y hermano, por ser el pilar fundamental de mi vida, por su apoyo incondicional y su inmenso amor desinteresado.

Agradecimientos

A la vida por permitirme llegar a este punto, fin de una etapa más pero comienzo de otra nueva que viviré con mayor intensidad.

A mis padres y hermano, que gracias a su esfuerzo y dedicación me ayudaron a culminar mi carrera universitaria, brindándome el apoyo y amor suficiente para continuar siempre.

A mi director de tesis, por sus consejos y apreciaciones, que gracias a él hoy puedo concluir este trabajo.

A todos mis amigos, compañeros y personas cercanas, que han compartido junto a mí sus enseñanzas y mis logros en estos años, así como quienes han estado para darme una voz de aliento en los momentos difíciles, especialmente a Juan Carlos, a quien la vida no le alcanzó para ver terminada esta etapa de mi vida.

Tabla de contenido

Resumen	10
1. Capítulo 1. Aspectos generales del proyecto	12
1.1 Introducción	13
1.2 Planteamiento del problema.....	15
1.3 Justificación	17
1.4 Objetivos	18
Objetivo General.....	18
Objetivos Específicos	18
1.5 Referencias.....	19
2. Capítulo 2. Síntesis y caracterización nanopartículas de CaO	20
2.1 Aspectos generales del óxido de Calcio	21
2.1.1 Características fisicoquímicas del CaO	21
2.1.2 Usos del CaO	22
2.1.3 Métodos utilizados para Obtener CaO.....	23
2.1.4 Aspectos generales del método de precipitación controlada (MPC).....	24
2.1.5 Aspectos generales del método de complejo polimérico (Pechini).....	26
2.1.6 Métodos de caracterización normalmente utilizados para determinar las propiedades de los óxidos sintetizados.....	27
2.2 Aspectos experimentales: síntesis y caracterización de las partículas de óxido de calcio 33	
2.2.1 Curvas de valoración potenciométrica	33
2.2.2 Obtención de las nanopartículas de CaO.....	33
2.2.3 Métodos utilizados para caracterizar los polvos cerámicos sintetizados.....	37
2.3 Resultados y discusión de la síntesis y caracterización de las partículas de óxido de calcio 39	
2.3.1 Curvas de valoración potenciométrica	39
2.3.2 Caracterización de los polvos sintetizados	40
2.4 Conclusión	60
2.5 Referencias.....	61
3. Capítulo 3. Capacidad de remoción y/o degradación de nanoestructuras de CaO/Ca(OH) ₂	65

3.1	Aspectos generales.....	66
3.1.1	Estudios preliminares del calcio para remediación medioambiental.....	66
3.1.2	Características y uso de las tintas	66
3.1.3	Métodos convencionales de remoción de tintas	69
3.1.4	Uso de la nanotecnología para remover tintas.....	70
3.1.5	Características generales del herbicida Glifosato.....	71
3.1.6	Usos y toxicidad del glifosato	72
3.1.7	Mecanismos de remoción del glifosato	74
3.2	Aspectos experimentales.....	75
3.2.1	Caracterización del colorante de interés: rodamina B	75
3.2.2	Determinación de la capacidad de las nanopartículas de CaO/Ca(OH) ₂ para remover y/o degradar rodamina B	76
3.2.3	Evaluación de la remoción de Glifosato por los compuestos de CaO/Ca(OH) ₂ . 81	
3.2.4	Determinación de la capacidad de las nanopartículas de CaO/Ca(OH) ₂ para remover y/o degradar glifosato.....	81
3.3	Resultados y discusión.....	83
3.3.1	Caracterización del colorante: rodamina B	83
3.3.2	Determinación de la capacidad de las nanopartículas de CaO/Ca(OH) ₂ para remover y/o degradar rodamina B	84
3.4	Conclusión	102
3.5	Referencias.....	104

Resumen

En el presente trabajo de investigación se evaluó la capacidad degradante que presentan las nanopartículas de óxido de calcio (CaO), con moléculas orgánicas, específicamente la rodamina B, colorante tomado como referente. Adicionalmente, se realizó un estudio preliminar sobre su efecto en otras moléculas de este mismo tipo, como es el caso de los herbicidas, y concretamente el Glifosato, que son de interés actual, debido a su efecto dañino sobre la población y a la problemática que están ocasionando en el medio ambiente con el que tiene contacto.

Los polvos cerámicos de óxido de calcio se obtuvieron por dos rutas químicas: precipitación controlada y complejo polimérico (Pechini). Las nanopartículas del óxido de interés obtenidas se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas espectroscópicas: espectroscopia ultravioleta (UV-vis), para conocer las transiciones electrónica y determinar el valor de la banda prohibida de energía (“gap” de energía); espectroscopia IR, para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras; espectroscopia Raman, para conocer sobre los modos vibraciones de la estructura de los mismos; por otro lado, se realizó la caracterización estructural y morfológica de las muestras, utilizando difracción de rayos X (DRX), técnica que permitió determinar las fases cristalinas existentes en el sólido sintetizado, y microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar el tamaño, morfología y grado de aglomeración de las partículas. Los resultados de estas técnicas de caracterización permitieron identificar las bandas características de los materiales sintetizados, tanto del CaO (donde realmente se obtuvo una mezcla CaO/Ca(OH)₂ dada la alta reactividad del óxido) como del carbonato de calcio (CaCO₃) dependiendo de la temperatura a la que se sometió el precipitado o pre-calcinado, obtener los valores del gap de energía de 6.5 eV tanto para el CaO/Ca(OH)₂, como para el CaCO₃ y verificar el tamaño sub-micrónico de las partículas así como su morfología arbitraria (con la formación de aglomerados blandos).

A los polvos obtenidos, por las dos rutas químicas empleadas, se les estudio su capacidad de remoción y/o degradación de una molécula orgánica, rodamina B. Para ello se utilizó espectroscopia UV-visible considerando la variación de la intensidad de la banda característica, de mayor absorción, de la rodamina B (554 nm), la cual se correlacionó con el cambio de la concentración del colorante en la solución (estableciéndose previamente una

curva de calibración absorción – concentración de Rodamina). Para el estudio se consideraron diferentes condiciones de pH del sistema (cambio de la carga superficial de las partículas), temperatura a la que se realizó el ensayo (energía de activación del proceso) e incidencia de radiación UV sobre el sistema (efecto de la radiación sobre el proceso), para determinar el efecto de estos parámetros sobre la remoción de rodamina B por parte del CaO/Ca(OH)₂ sintetizado. Además, se analizó el sedimento que se produjo después de realizado el ensayo, empleando para ello espectroscopia IR. Aunque los resultados no mostraron remoción importante de la rodamina B por el sólido empleado, se encontró que las muestras que presentaron mejor funcionalidad fueron las sintetizadas por Pechini (~ 4,9% de remoción de rodamina). Ahora, contrario a lo esperado o sea a la reducida interacción CaO/Ca(OH)₂ – rodamina B, al analizar los espectros IR del sedimento se verificó la presencia de nuevas bandas lo que indica la existencia de nuevos grupos funcionales presentes en el sólido y que se habrían podido generar, durante el ensayo, por la interacción entre la superficie de las partículas y la molécula orgánica considerada. Diferente al resultado anterior, al evaluar la remoción de Glifosato usando el CaO/Ca(OH)₂ sintetizado, se observó, durante el ensayo, la formación de un nuevo producto resultado de la interacción entre el sólido y la molécula orgánica. La interacción CaO/Ca(OH)₂ – Glifosato fue tan intensa, a temperatura ambiente, que todo el sistema quedo en solución y no se pudo obtener sedimento para evaluarlo con espectroscopia IR. En su defecto se tomaron alícuotas del sistema al final del ensayo, para analizar con espectroscopia IR, encontrándose, principalmente, grupos fosfatos y fosfatos – calcio. Un estudio más cuidadoso de este sistema CaO/Ca(OH)₂ – Glifosato se debe realizar a futuro, dado a los resultados no concluyentes que se encontraron hasta el momento, los cuales podrán ser interesantes debido a que puede considerarse como una posible solución al daño ambiental que este herbicida está generando.



CAPITULO 1

**Aspectos generales del
proyecto**



1.1 Introducción

Los colorantes son compuestos químicos que adheridos a las superficies o tejidos imparten color. La mayoría de los colorantes son moléculas orgánicas complejas que deben ser resistentes a, por ejemplo, la acción de los detergentes. Se utilizan en la producción de textiles, papel, caucho, plásticos, cuero, cosméticos, fármacos y alimentos, para impartirle color a los diferentes productos. El uso de estas sustancias es importante para mejorar el aspecto general del producto final, pero a su vez presenta una serie de desventajas, ya que la mayoría de los tintes utilizados son tóxicos y persistentes en la naturaleza. La descarga indiscriminada de aguas residuales, contaminadas con colorantes, a las fuentes naturales, representa un gran problema ya que la presencia de estas sustancias impide la fotosíntesis por parte de las plantas acuáticas, provocando serios problemas en los ecosistemas [1].

En los últimos años, materiales dieléctricos se están evaluando con éxito para la remoción y/o degradación de diferentes moléculas orgánicas. Entre estos compuestos no semiconductores, los materiales que contienen calcio han atraído la atención debido a su bajo costo y disponibilidad. El óxido de calcio (CaO) es un material interesante debido a su aplicación como catalizador y quimi-adsorbente efectivo en diversos procesos. Adicionalmente, el CaO se utiliza como agente degradante de desechos tóxicos, como aditivo en materiales refractarios y como dopante para modificar propiedades eléctricas y ópticas. Por otro lado, las nanopartículas de CaO (CaO-NPs), son usadas como catalizador eficiente debido a que no son explosivas, tienen características ecológicas, son reciclables y de fácil manejo, lo que permite su uso en transformaciones orgánicas [2]. Por ejemplo, las CaO-NPs se han utilizado en la degradación de azul de metileno, violeta GL2B, índigo carmín, rojo brillante y colorantes azoicos [3]. Específicamente la Rodamina B, compuesto a degradar en este trabajo, es una molécula aromática con bajo peso molecular, catiónica y soluble en agua. No es un tinte usado directamente en la industria textil, pero su composición química es similar a colorantes que comúnmente se emplean en procesos de esta industria como: antraquinona, azo, triarilmetano, nitro y el índigo; se considera entonces que si es posible degradar este colorante referente (Rodamina B), sería posible degradar los anteriormente indicados, los cuales presentan un impacto ambiental negativo.

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de Oxido de Calcio, empleando los métodos químicos: complejo polimérico y precipitación controlada, y se estudió su capacidad degradante sobre la Rodamina B (molécula orgánica tomada como un referente).

1.2 Planteamiento del problema

Más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en diversas industrias, como la textil, la papelera, la cosmética y la farmacéutica. Estas actividades industriales liberan al medio ambiente grandes cantidades de efluentes, contaminadas con colorantes, siendo la industria textil, la principal fuente emisora de colorantes [4][5].

En la industria textil, el proceso involucrado en la fabricación de fibras es el que más variedad de efluentes contaminantes genera, esto debido a que alrededor del 30% de los compuestos empleados para teñir se pierden por la ineficiencia del proceso y son descargados directamente a través de las aguas residuales a las fuentes hídricas. Los colorantes más comunes, empleados en la industria textil, son: antraquinona, azo, triarilmetano, nitro y el índigo. El uso de esta amplia variedad de colorantes químicos dan origen, en periodos cortos de tiempo, a efluentes extremadamente variados en composición que requieren de un tratamiento muy complejo [6]. Diversos procesos de tratamiento de estas aguas residuales se han aplicado con el fin de eliminar los contaminantes, destacándose los siguientes: degradación fotocatalítica, degradación sonoquímica, ultrafiltración micelar mejorada, membranas de intercambio catiónico, degradación electroquímica, procesos de adsorción/precipitación, degradación química y biológica y adsorción sobre carbón activado, entre otros [7][8]. Sin embargo, ninguno soluciona el problema completamente porque, al implementarlos, generan productos secundarios que pueden llegar a ser más tóxicos que los mismos colorantes.

Actualmente, se considera el empleo de nuevas alternativas que permitan degradar y eliminar los contaminantes del agua anteriormente mencionados. Específicamente, la nanotecnología y concretamente las nanopartículas, brindan la posibilidad de recuperar aguas residuales de una manera eficiente y económica, sin propiciar grandes alteraciones de la biota, garantizando mitigación en los potenciales problemas medioambientales. El CaO es uno de los catalizadores básicos sólidos heterogéneos emergentes y eficientes que tiene la capacidad de regenerarse, para poderse reutilizar, y muestra, además, una actividad catalítica alta [9]. En este contexto, la pregunta que se deseaba responder, con el desarrollo de esta propuesta de trabajo de grado, era si, mediante métodos químicos, era posible obtener polvos nanométricos del óxido de calcio con tamaño y morfología

adecuada, así como con propiedades fisicoquímicas predeterminadas, que presentaran capacidad degradante sobre los colorantes, específicamente Rodamina B disuelta en agua en diferentes concentraciones.

1.3 Justificación

Considerando la contaminación a la que son sometidas las fuentes de agua por parte de los efluentes provenientes de las industrias textiles, de tintas, papel y plásticos, es de interés obtener materiales nanoparticulados que tengan propiedades físicas y químicas adecuadas para remover y/o degradar los contaminantes presentes en estos. El óxido de calcio podría tener un efecto degradante eficiente sobre la Rodamina B, compuesto que se tomó como referente de tintes orgánicos contaminantes usualmente utilizados en estas industrias y que presentan un alto impacto ambiental. Indudablemente, la eficiencia de las CaO-NPs en estos procesos de degradación dependería del método de síntesis empleado.

El Calcio tiene un papel fundamental por ser un mineral vital para la salud humana así como en la estructura del suelo, y tiene influencia en la capacidad de asimilación de otros elementos considerados esenciales para la planta, específicamente en el fortalecimiento estructural de las paredes y en la elasticidad del tejido vegetal. Al agregar CaO-NPs a muestras de aguas contaminadas en fuentes naturales, después de haber sido evaluadas y haber mostrado eficiencia en la degradación de colorantes, se garantizaría que estas nanopartículas no se constituirían en un contaminante colateral. Esto debido a que al entrar en contacto directo con el suelo, el agua y/o seres vivos, el CaO se incorporaría como el elemento esencial que es para estos sistemas (por ejemplo macronutriente para las plantas).

Los conocimientos adquiridos en el desarrollo de este trabajo de grado servirán de referencia para investigaciones futuras en el campo de la degradación de colorantes, moléculas orgánicas, contaminantes, y en general de estudios ambientales, que considere la funcionalidad de las nanopartículas de CaO.

1.4 Objetivos

Objetivo General

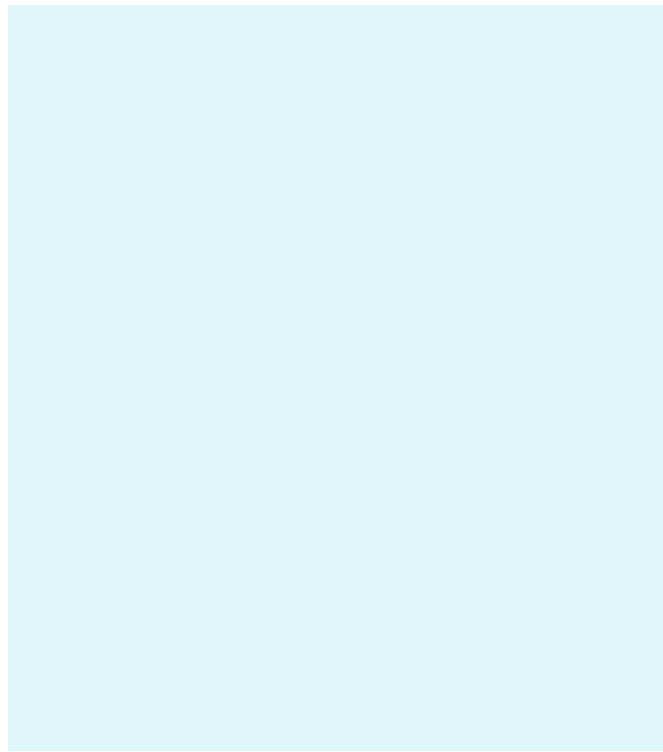
Obtener nanopartículas de óxido de Calcio (CaO-NPs), por métodos químicos, para evaluar su capacidad degradante en colorantes proveniente de industrias textiles y de curtiembres.

Objetivos Específicos

- Estructurar metodologías que permitan obtener nanopartículas de CaO de manera controlada y reproducible mediante las rutas químicas complejo polimérico y precipitación controlada.
- Determinar las propiedades morfológicas y estructurales de las CaO-NPs sintetizadas, utilizando para ello las técnicas: espectroscopia infrarroja (IR), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopias Raman, y absorción UV-Vis, que comúnmente se emplean con este fin.
- Evaluar la actividad degradante de CaO-NPs, con y sin radiación, en muestras de agua que contienen diferentes concentraciones de Rodamina B y determinar cuál de ellas presenta mayor eficiencia de degradación considerando el método de síntesis empleado.

1.5 Referencias

- [1] Chaparro C. V., Cabanzo R., Mejía E., 2014. Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno, *Rev. Colombiana de Materiales* N. 5, Pages 131-139.
- [2] Tabassi N. S. H., 2017. Synthesis and Characterization of Encapsulated Metal Oxides Mesoporous Silica and their Curcumin Complexes. Al –Azhar University – Gaza, Deanship of Postgraduate Studies, Faculty of Applied Science, Department of Chemistry. Pages 2-4.
- [3] Ruiz P. M., Sanchez M., Puentes E., Rubio E., Tzompantzi F., 2017. Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. *International symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions*, vol 305, pages 75-81.
- [4] Anjaneyulu Y., Sreedhara-Chary N., Suman-Raj S., 2005. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Rev. Environ. Sci. Technol.* 4, pages 245–73.
- [5] Dias A. D., Sampaio A., Bezerra R.M., 2007. Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. *Environmental Bioremediation Technologies* (Editores Singh S.N. yTripathi R.D.) Springer Berlin Heidelberg, pages 445-463.
- [6] Cortazar A., Coronel C., Escalante A., González C., 2014. Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Universidad Autónoma del estado de Hidalgo*.
- [7] Forgacs E., Cserhádi T., Oros G., 2004. Removal of synthetic dye from wastewaters: a review. *Environment International* 30, pages 953-971.
- [8] Gil E., Quintero L., Rincón M., Rivera D., 2006. Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺. *Universidad EAFIT*, vol 42, N 146, pages 80-101.
- [9] Harsha H.R., Matha M.C., Yatishb K.V., 2018. Optimization and kinetic study of CaO nano-particles catalyzed biodiesel production from Bombax ceiba oil. *Energy*, vol 143, pages 25-34.



CAPITULO 2

**Síntesis y
caracterización
nanopartículas de CaO**



2.1 Aspectos generales del óxido de Calcio

2.1.1 Características fisicoquímicas del CaO

El óxido de calcio es un compuesto inorgánico, que contiene calcio y oxígeno en formas iónicas. La fórmula química es CaO, en la cual el calcio se comporta como ion ácido (aceptor de electrones) Ca^{2+} , y el oxígeno como ion básico (donador de electrones) O^{2-} . En la figura 2.1 se muestra la estructura cristalina (tipo sal de roca) del óxido de calcio: las esferas rojas corresponden a los iones Ca^{2+} y las esferas blancas a los iones O^{2-} . En este arreglo cristalino cúbico, cada ion Ca está rodeado por seis iones O y estos a su vez están ocluidos en los huecos octaédricos que dejan los iones grandes entre ellos. Esta estructura expresa al máximo el carácter iónico de este óxido, aunque la notable diferencia de los radios (el Ca^{2+} tienen un radio iónico de 10 nm y el O^{2-} de 14 nm) le confiere una energía reticular cristalina menor a la del MgO [1].

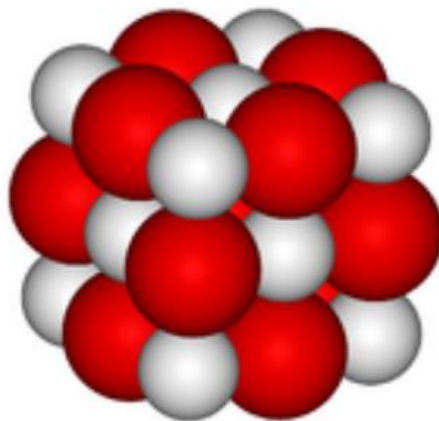
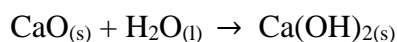


Figura 2.1. Estructura cristalina del óxido de calcio.

El CaO físicamente es un sólido blanco cristalino, inoloro y con fuertes interacciones electrostáticas entre sus iones, las cuales son responsables de sus altos puntos de fundición (2572 °C) y ebullición (2850 °C) [2]. Además, tiene un peso molecular de 55,958 g/mol y presenta la interesante propiedad de termoluminiscencia, esto quiere decir que un trozo de óxido de calcio expuesto a una llama puede brillar con una intensa luz blanca, conocida en inglés con el nombre “limelight” o en español “luz de calcio”. El CaO es un óxido de naturaleza básica que presenta una fuerte afinidad por el agua, a tal grado que absorbe

apreciablemente humedad (es un sólido higroscópico), reaccionando inmediatamente para producir cal apagada o hidróxido de calcio:



(Ec. 2.1)

Igualmente, es soluble en glicerol y en soluciones ácidas y azucaradas. Como es un óxido básico, éste interacciona eficientemente con los óxidos ácidos (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , por ejemplo), siendo soluble en las fases líquidas de los mismos. Por otro lado, es un sólido insoluble en alcoholes y solventes orgánicos [3]. Otros datos de interés de este óxido, indican que el valor de banda prohibida (band “gap” de energía) es de 5.35 - 5.53 eV [4].

2.1.2 Usos del CaO

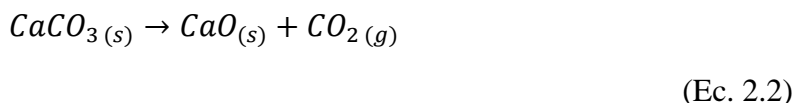
El CaO es un catalizador sólido básico, heterogéneo, emergente y eficiente que tiene la capacidad de regenerarse, para poderse reutilizar, y que muestra, además, una actividad catalítica alta [5][6]. El óxido de calcio es un material interesante debido a su aplicación, además de catalizador [5], como quimi-adsorbente efectivo en diversos procesos. Adicionalmente, el CaO se utiliza como agente degradante de desechos tóxicos [7], como aditivo en materiales refractarios para la fabricación de ladrillos, mortero, yeso y estuco, y como dopante para modificar propiedades eléctricas y ópticas de ciertos materiales. Por otro lado, las nanopartículas de CaO (CaO-NPs), son empleadas como catalizador eficiente debido a que no son explosivas, tienen características ecológicas, son reciclables y de fácil manejo, lo que permite su uso en transformaciones orgánicas [8]. Por otro lado, las CaO-NPs se han utilizado en la degradación de colorantes como azul de metileno, violeta GL2B, índigo carmín, rojo brillante y colorantes azoicos [3].

Al igual que otros compuestos de calcio, el óxido de calcio se usa, por su alto punto de fundición, para conformar el revestimiento de los hornos. El compuesto también se utiliza en la fabricación de diversos tipos de vidrio. Por ejemplo, el vidrio de sosa-cal común contiene aproximadamente 12% de óxido de calcio mientras que el vidrio de aluminosilicato, de alto punto de fundición, contiene aproximadamente 20% de óxido de calcio. Una nueva forma de vidrio, utilizada para recubrir implantes quirúrgicos, contiene una proporción aún mayor de óxido de calcio, aproximadamente el 24% de este compuesto. Entre las otras posibles

aplicaciones del óxido de calcio se podría considerar su uso en la producción de pulpa y papel, la eliminación del pelo de las pieles de los animales, en la clarificación de la caña y el azúcar de la remolacha, así como componente en los alimentos para aves y como fluidos de perforación [2]. Adicionalmente, habría que considerar la participación de los iones calcio e hidroxilo en los procesos biológicos de reparación de tejidos, así como su capacidad antibacteriana [7].

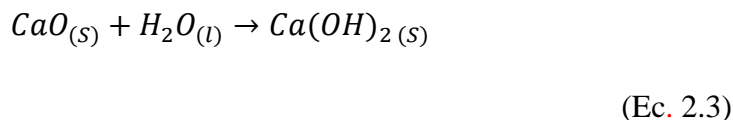
2.1.3 Métodos utilizados para Obtener CaO

El óxido de calcio se obtiene calentando piedra caliza, coral, conchas marinas o tiza, que contienen principalmente CaCO_3 ; para ello lo que se hace es eliminar el dióxido de carbono tratando la materia prima a temperaturas que van desde 800 a 2450 °C para propiciar la reacción que se indica en la ecuación 2.2:



Esta reacción es reversible o sea que el óxido de calcio puede reaccionar con el dióxido de carbono para formar carbonato de calcio. Se busca favorecer la reacción hacia la derecha eliminando el dióxido de carbono de la mezcla a medida que éste se libera. La producción de óxido de calcio a partir de piedra caliza es una de las transformaciones químicas más antiguas diseñadas por el hombre y su uso es anterior a la historia registrada. La abundancia de piedra caliza en la corteza terrestre y la facilidad de su transformación en óxido de calcio justifican que la cal sea uno de los productos químicos más antiguos. La cal tiene muchas propiedades que la hacen bastante valiosa y dependiendo de la pureza de la fuente natural, la cantidad de "cal disponible" varía de una fuente a otra. En la naturaleza existen depósitos de piedra caliza con predominancia de carbonato de calcio, sin embargo estos son considerablemente menor que aquellos donde predomina la piedra caliza dolomítica (piedra caliza alta en calcio).

A temperatura ambiente, la reacción de la cal con el dióxido de carbono es muy lenta pero se puede acelerar mezclando con agua. Cuando la cal se mezcla con agua se forma hidróxido de calcio, compuesto denominado cal apagada [9].



El óxido de calcio también se ha obtenido usando otros métodos, entre ellos: el proceso sol-gel y la descomposición térmica [5]. A través del método sol-gel, proceso complejo y que requiere mucho tiempo, el producto final tendría un costo muy alto. Por ello es difícil transferir éste método a la industria, salvo que se trate de piezas muy especiales, con una funcionalidad muy específica, que justifique los altos costos. Por su parte, el método de descomposición térmica tiene algunas ventajas, como el ser un proceso simple, de bajo costo, donde se facilita la obtención de productos con relativa alta pureza, etc.; esto lo hace prometedor y fácil de aplicar en la industria [5]. Además, recientemente, se ha sintetizado CaO utilizando el método sonoquímico, a partir de acetato de calcio y nanopartículas de hidróxido de tetrametilamonio, o se ha empleado la irradiación con microondas con los precursores $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y NaOH; sin embargo, el costo de las materias primas es el inconveniente de estos procesos [10].

A continuación se indican aspectos generales de los dos métodos de síntesis utilizados en este trabajo para obtener el CaO.

2.1.4 Aspectos generales del método de precipitación controlada (MPC)

En un proceso de precipitación, la reacción entre dos o más reactivos, normalmente en el interior de un solvente preferiblemente agua, lleva a la formación de un producto sólido. En muchos casos, la solubilidad de los precursores es muy baja y puede ocasionar una alta sobresaturación, propiciando la nucleación y crecimiento de cristales [11]. 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, por lo que lo hace potencialmente útil a nivel 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 son en últimas las que determinan las propiedades físicas y químicas de los polvos sintetizados [12]. 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 texturales que pueda presentar el sistema, poniéndole especial atención a la variación del pH y de la conductividad específica. Con estos valores se obtienen las curvas de valoración potenciométrica (pH en función del volumen de NH_4OH adicionado) y conductimétrica (conductividad en función del volumen de NH_4OH), que son características de cada sistema, las cuales se pueden utilizar para controlar el proceso y garantizar la reproducibilidad del mismo. El proceso de precipitación controlada involucra una serie de etapas, las cuales se indican en la Figura 2.2. 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 [13].

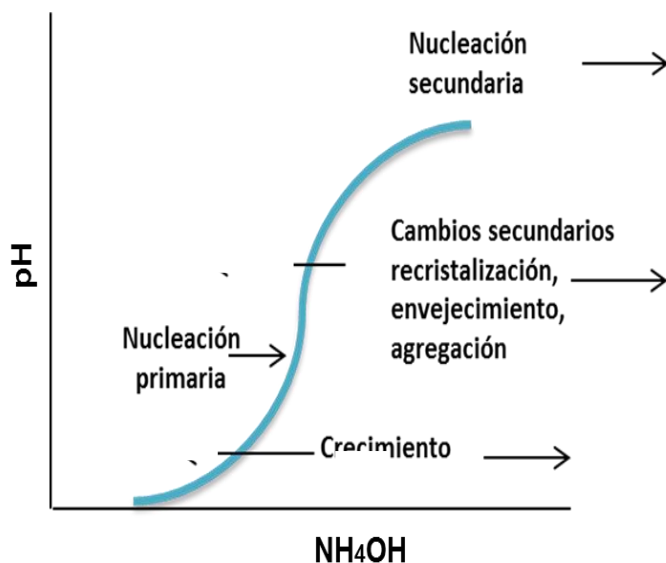


Figura 2.2. Procesos cinéticos involucrados en el método de precipitación.

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 [11]. Otro proceso de nucleación puede ocurrir sobre impurezas o semillas que estén presentes en el sistema y se denomina

nucleación heterogénea [14]. Los núcleos crecen hasta formar las partículas primarias, constituida por cristalitos (áreas mínimas de difracción monocristalinas), que se pueden observar utilizando microscopía, normalmente electrónica de alta resolución. 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 2.2), 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 Aspectos generales del método de complejo polimérico (Pechini)

El método Pechini [15] se desarrolla en un medio acuoso que contiene un polialcohol, normalmente el etilenglicol, y un ácido carboxílico, ácido cítrico, la presencia simultánea del polialcohol y del ácido cítrico en el sistema facilita el proceso de poliesterificación [16]. Si en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos que por calentamiento experimentarían polimerización dando origen a una resina viscosa. Este proceso permite distribuir adecuadamente los precursores en el sistema, garantizando la estequiometría del mismo. La estabilidad térmica del complejo ácido cítrico-metal hace que el catión metálico permanezca en la red polimérica reduciéndose la segregación de los mismos durante el proceso de descomposición del polímero a altas temperaturas [16].

La ventaja del método Pechini, con respecto a otros métodos, se encuentra en la eliminación del paso en el que los metales forman complejos hidróxidos debido a que los agentes quelantes tienden a formar complejos estables con una variedad de metales, dentro de amplios rangos de pH, lo que permite una síntesis más confiable y reproducible de óxidos de considerable complejidad [17][18].

En comparación con el proceso sol-gel tradicional, en donde el metal es por sí mismo una parte integral del gel, en el método Pechini esta red se forma por la esterificación del agente quelante y el polialcohol. Los iones metálicos son atrapados en su gran mayoría en el seno

de la materia orgánica, estando débilmente enlazados. Las partículas obtenidas después de la calcinación son esféricas o parcialmente esféricas, lo que facilita una posterior sinterización debido a que su geometría permite una mayor aglomeración de partículas. Los factores que deben ser considerados en este proceso son: (i) el solvente; (ii) la temperatura; (iii) los precursores; (iv) el pH; (v) los aditivos y (vi) la agitación mecánica; estos parámetros afectan la cinética de la reacción, las reacciones de poliesterificación y, al agregar el NH_4OH al sistema, las de hidrólisis y condensación que se adicionan a las primeras. El solvente influye en la cinética y conformación de los sub-productos y el pH en las reacciones de hidrólisis y de condensación [19].

La unión de citrato a iones metálicos depende del pH de la solución. Con un pH bajo se favorece la protonación del citrato y a un pH alto se puede propiciar la precipitación de hidróxidos metálicos, por lo que el control del pH, en el método Pechini, es de gran importancia para controlar la homogeneidad del gel y el tamaño de partícula del producto. Muchos autores sugieren optimizar el pH de la solución inicial metal-citrato usando hidróxido de amonio u otras bases [20]. Se requiere, además, realizar un tratamiento térmico al sistema para obtener el estado cristalino deseado, ya que las partículas sintetizadas son normalmente amorfas o metaestables. Comúnmente, el tratamiento térmico se realiza a temperaturas menores a las requeridas en reacciones convencionales de estado sólido [19].

2.1.6 Métodos de caracterización normalmente utilizados para determinar las propiedades de los óxidos sintetizados

2.1.6.1 Análisis ATD/TGA

El análisis térmico comprende un conjunto de técnicas que analizan el cambio de comportamiento de una muestra cuando se somete a un proceso programado de temperatura en atmósfera controlada: calefacción, enfriamiento o isoterma. El objetivo es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material a esa condición. El resultado de estas medidas son las curvas de análisis térmico y las características de estas curvas (picos, discontinuidades, cambios de pendiente, etc.) se relacionan con los eventos térmicos de la muestra.

La técnica de Análisis Termogravimétrico, (acrónimo en inglés TGA, Thermal Gravimetric Analysis), mide el valor y la rapidez del cambio en el peso de una muestra en función de la

temperatura y/o del tiempo, inmersa en una atmósfera controlada. De manera general, permite realizar medidas para determinar, de manera indirecta, el cambio de la composición de los materiales y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1 500 °C. Esta técnica permite, por lo tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación.

Por su parte, el Análisis Térmico Diferencial (acrónimo en inglés DTA, Differential Thermal Analysis) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, también en función de la temperatura. En la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) obtenemos una medida cuantitativa de los cambios de entalpía sufridos por una muestra en función de la temperatura. La diferencia de temperatura observada, en función de la temperatura, se traduce en un flujo de calor que permite identificar si el proceso es endotérmico (requiere de suministro de energía térmica) o exotérmico (libera energía térmica) durante el desarrollo del ensayo.

Estas técnicas permiten identificar, por lo tanto, si las transiciones o los eventos físico-químicos en general, que ocurren en el material, son de naturaleza endotérmica o exotérmica. Es por esto que estas técnicas se utilizan para caracterizar el comportamiento térmico de polímeros y adhesivos, productos farmacéuticos, productos alimenticios y biológicos, cerámicas, semiconductores y materiales orgánicos, inorgánicos, metálicos y compuestos [21].

2.1.6.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de los sólidos que permite identificar las fases cristalinas presentes en ellos y cómo éstas evolucionan con los tratamientos químicos y térmicos que se le realizan a los mismos [22]. La energía de las ondas electromagnéticas usadas en el ensayo es de varios miles de electronvoltios (eV), en la mayoría de los casos la fuente de rayos X suministra su radiación $K\alpha$ característica (con $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ para el cobre), la cual se origina cuando los electrones de alta energía (8.05 keV, 0.154 nm) interactúan con un blanco de cobre propiciando transiciones de los electrones más internos. La radiación proporcionada por el blanco de cobre puede penetrar los sólidos e interactuar con su estructura interna. Como resultado, la dispersión esférica de los rayos X propiciada por cada uno de los átomos del

sólido (centros dispersores) se combina, generando efectos de difracción. Si la muestra en polvo está constituida por partículas finas, ellas se orientaran aleatoriamente exponiendo determinados planos cristalinos sobre los que incide el haz de rayos x, con un ángulo θ , propiciando interferencia constructiva de los haces difractados, generando así una señal en el detector. El ángulo donde el detector recibe esta señal de interferencia es también θ , y con este valor y el de otros parámetros se puede determinar la distancia interplanar d , de la red cristalina del material, mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde: n es el orden de difracción, λ la longitud de onda de los rayos X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ si la fuente es cobre), d es la distancia entre los planos cristalinos de la red y θ es el ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de reflexión. La distancia interplanar d es característica de cada red y, por lo tanto, permite identificar la fase y estructura cristalina del material problema, así como su composición atómica si se compara su difractograma con los difractogramas patron que se toman como referentes [23].

Para hallar el tamaño de cristalito (D) se utiliza la fórmula de Debye Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde $K \sim 0,90$, λ = Longitud de onda de rayos X, β es el ancho a la altura media del pico utilizado para el cálculo y θ el ángulo de difracción de Bragg relacionado con la ubicación del pico en el difractograma (2θ) [24].

2.1.6.3 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis evalúa la transición de los electrones en la materia, considerando los electrones ubicados en los orbitales más externos de los átomos y/o moléculas, desde los niveles de energía fundamentales a los niveles excitados, así como desde estos a las bandas de energía en un sólido o entre las bandas de valencia y de conducción del material. Esta

técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia la cual considera las transiciones de electrones de los estados excitados a los estados fundamentales [25].

Las bandas de adsorción que aparecen en el espectro, en las regiones ultravioleta y visible, se asocian, principalmente, a transiciones electrónicas que involucran los orbitales localizados atómicos o iónicos de los elementos que componen el material y la capa de valencia, así como a los defectos del material donde están atrapados electrones o huecos [26]. 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 atómico localizados o moleculares localizados que se expresan como combinación lineal de los orbitales atómicos de la capa de valencia [27]. La espectroscopia UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 900 nm, su energía entre 12.4 y 15.6 eV, y su interacción con la materia para conocer las transiciones electrónicas que pueden ocurrir en un sistema. Es necesario reiterar que para que esto suceda, y la interacción sea efectiva, es necesario que el sistema a analizar tenga un tamaño similar o menor a la longitud de onda (λ) de la radiación incidente, condición que favorece los procesos de absorción o transmisión. Esta condición la cumplen las nanopartículas que tienen un tamaño menor a los 100 nm; si el tamaño de la partícula es mayor se favorecen los procesos de dispersión de la radiación frente a los de absorción y transmisión.

2.1.6.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales que componen la estructura molecular de un compuesto. La región del espectro infrarrojo comprende radiación con números de onda entre 12800 y 10 cm^{-1} (longitudes de onda entre 0.78 y 1000 μm). Esta técnica se basa en el fundamento 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, de rotación y vibración, característicos de cada grupo funcional y 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, presenta valores en la zona infrarroja del espectro electromagnético por lo que, cuando la frecuencia de la radiación que incide sobre la 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. Esto da como resultado que, por su movimiento de vibración o de rotación, se generen una serie de bandas características de la molécula en el espectro IR [28].

2.1.6.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener, en pocos segundos, información química y estructural de las sustancias de interés. El análisis con espectroscopia Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda, respecto al haz incidente, dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar e identificar, de manera semi-cuantitativamente, la cantidad de sustancia existente en una muestra de casi cualquier material o compuesto, detectar vibraciones en las moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales que presentan un empaquetamiento atómico similar [29].

Esta técnica se ha convertido en una herramienta analítica popular, tanto para la caracterización de materiales como para la identificación biológica y química, debido a que las señales que se registran son el resultado del cambio de la energía vibracional de la molécula excitada, lo que proporciona un medio factible para identificar la “huella dactilar” molecular [30]. A diferencia de la absorción en el infrarrojo, que requiere un cambio en el momento dipolar; en la dispersión Raman se necesita una distorsión momentánea de la distribución de los electrones involucrados en uno de los enlaces de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando la distribución en el enlace vuelve a su estado normal. En la condición distorsionada, la molécula estaría temporalmente polarizada, es decir, se produciría de manera momentánea un dipolo inducido que desaparecería cuando ocurra la relajación y reemisión del sistema [28].

2.1.6.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Es una técnica de análisis superficial en la que se enfoca un fino haz de electrones, acelerado con energías de excitación desde 0.1 kV hasta 30 kV, sobre una muestra previamente preparada y que permite obtener información morfológica, topográfica y composicional de la misma, produciendo imágenes de alta resolución de su superficie [31]. La MEB permite obtener imágenes, en dos dimensiones, usando los electrones secundarios emitidos por la

muestra a analizar luego de ser bombardeada con el 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 caracterizar físicamente las partículas, determinando su tamaño, forma, naturaleza de los aglomerados de las partículas etc. De este modo se han podido obtener imágenes de muestras en polvo con una resolución de tamaño de partícula de 1 a 10 nm [28].

2.2 Aspectos experimentales: síntesis y caracterización de las partículas de óxido de calcio

En este trabajo se utilizaron dos rutas químicas para la obtención del óxido de calcio (CaO): Precipitación controlada y Complejo polimérico (Pechini). El interés era determinar el efecto del método de síntesis utilizado sobre las características finales de los polvos obtenidos.

2.2.1 Curvas de valoración potenciométrica

Inicialmente se registró la curva de valoración potenciométrica (pH en función del volumen de una base débil adicionada al sistema) para determinar los cambios de pH que presentan los sistemas, en los dos procesos de síntesis, al adicionarle la base débil, NH_4OH . Estas curvas muestran cómo es el comportamiento de los dos sistemas, durante la adición del agente precipitante, y brindan información sobre las diferentes etapas de los procesos así como de las posibles reacciones químicas que pueden ocurrir, en cada uno de los sistemas, reacciones que involucrarían al reactivo NH_4OH adicionado o son propiciadas por su presencia. Además, estas se pueden usar como medio de control para garantizar la reproducibilidad del proceso y por lo tanto de las características del producto final.

El precursor utilizado, para ambos procesos de síntesis, fue acetato de calcio ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$ - marca FLUKA CHEMIKA) y como solvente agua acidulada, para el caso de precipitación controlada, mientras que para Pechini fue una mezcla entre etilenglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ - marca PANREAC) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - marca MERCK) con el precursor disuelto en agua, y como base débil NH_4OH (marca Mallinckrodt 28-30%), en ambos procesos. Las soluciones se llevaron hasta alcanzar un pH básico (10), agregando lentamente la base seleccionada.

2.2.2 Obtención de las nanopartículas de CaO

Como ya se mencionó, para la síntesis del óxido de calcio (CaO), en este trabajo, se utilizaron los métodos químicos: precipitación controlada y complejo polimérico (Pechini), que se describen a continuación.

2.2.2.1 Precipitación controlada

La figura 2.3 indica las diferentes etapas que se realizaron con el fin de obtener el CaO nanoparticulado por el método de precipitación controlada.

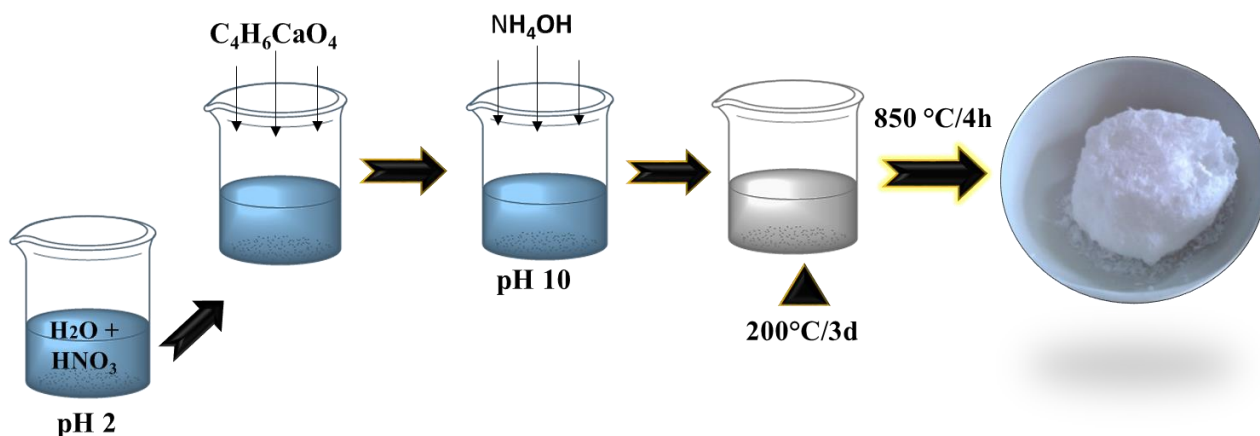


Figura 2.3. Esquema del proceso de síntesis denominado precipitación controlada empleado para obtener el óxido de calcio.

El proceso se inició disolviendo el acetato de calcio ($C_4H_6CaO_4$) en agua acidulada, agitando continuamente el sistema buscando conformar una solución homogénea, totalmente transparente. A continuación se adicionó al sistema, de manera controlada, el hidróxido de amonio, manteniendo el sistema en continua agitación, hasta alcanzar un pH básico de 10. Durante la adición del agente precipitante se registraron los cambios de pH de la solución, utilizando para ello un pH-metro (Metrohm 775), así como los cambios físicos que presentó el sistema; los valores de pH permitieron obtener la curva de valoración potenciométrica: pH en función del volumen de NH_4OH adicionado. En la tabla 2.1 se indican las cantidades de precursor de calcio y de agua utilizados en el proceso de síntesis.

Tabla 2.1. Cantidad de reactivos usados para la síntesis de 5 g de CaO por el método de precipitación controlada.

Reactivo	Fórmula química	Cantidad
Acetato de calcio	$C_4H_6CaO_4$	12.65 g
Agua	H_2O	400 mL

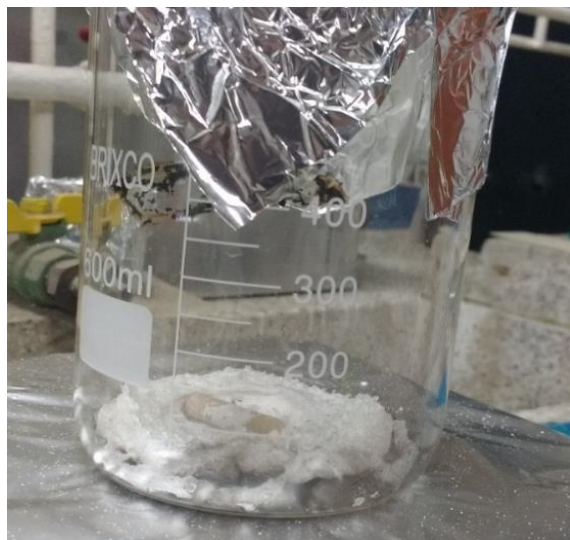


Figura 2.4. Pre-calcinado de óxido de calcio por el método de precipitación controlada.

Posteriormente, el sistema se trató térmicamente a 200 °C colocando la muestra en una plancha calefactora durante 3 días, obteniéndose de ésta manera el pre-calcinado o sea la muestra seca (Figura 2.4). Este sólido se maceró en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que se calcino, inicialmente, a 550 °C, durante 3 horas, y, finalmente, a 850°C, también durante 3 horas, en un horno marca Termolyne, para determinar la evolución de las fases cristalinas y obtener el compuesto de interés.

2.2.2.2 Complejo polimérico (Pechini)

En la Figura 2.5 se muestra de manera resumida las etapas del proceso y en la tabla 2.2 la cantidad empleada de los reactivos. Para obtener las nanopartículas de óxido de calcio por este método, se mezcló inicialmente etilenglicol y ácido cítrico en una relación molar 4:1. La mezcla se colocó en una plancha calefactora a una temperatura de 70 °C, en continua agitación (solución 1), por un tiempo de 10 min teniendo la precaución de que se obtenga una solución homogénea.

De manera independiente, se disolvió el $C_4H_6CaO_4$ en agua des-ionizada, agitando el sistema, garantizando que la solución quede completamente translúcida (solución 2). A continuación se procede a agregar la solución 1 en la solución 2, sometiendo la mezcla a agitación. En seguida, se adicionó de forma controlada NH_4OH a la mezcla, utilizando para ello un dosificador Metrohm 775 Deimat, hasta alcanzar el valor de pH 10 en el sistema. Durante

esta etapa del proceso, la mezcla se mantuvo en continua agitación, midiendo el pH después de cada adición de la base.

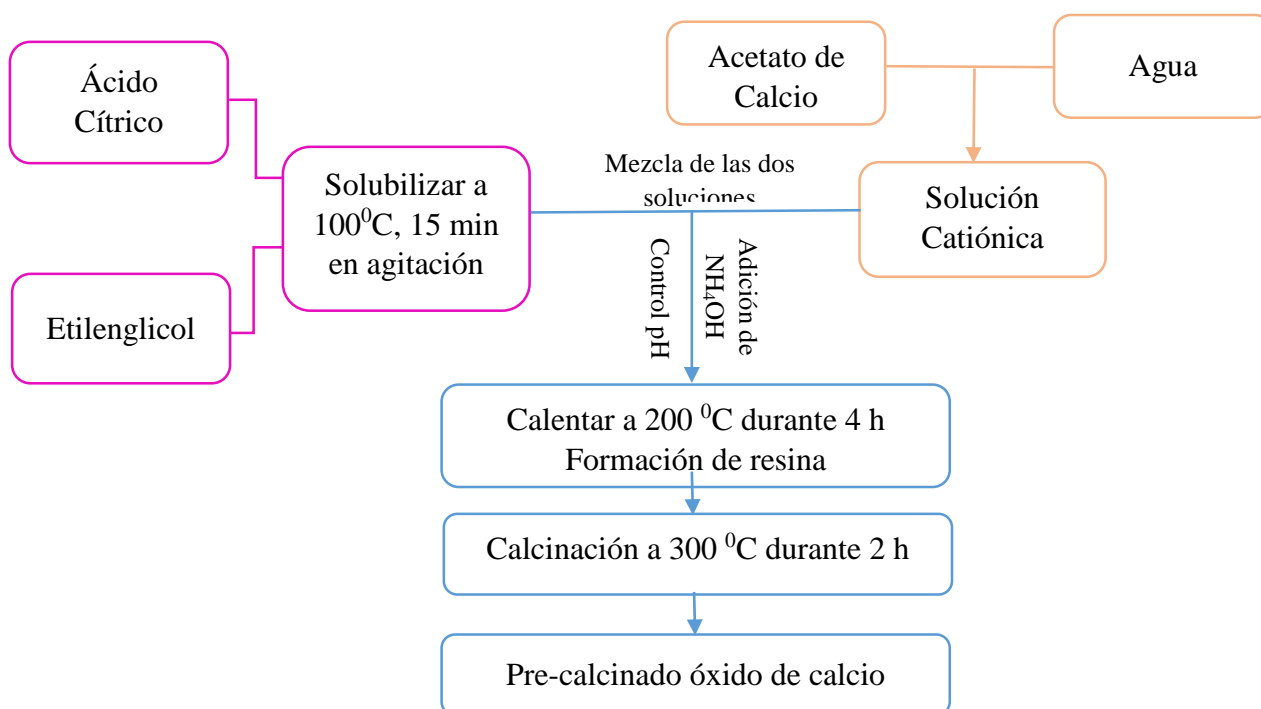


Figura 2.5. Esquemas del método Pechini utilizado para sintetizar el CaO.

Tabla 2.2. Cantidad de reactivos usados para la síntesis de 5 g de CaO por el método de Pechini.

<i>Reactivo</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Cantidad</i>
<i>Acetato de calcio</i>	$C_4H_6CaO_4$	14.1 g
<i>Ácido cítrico monohidratado</i>	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	4 g
<i>Etilenglicol (mL)</i>	$HOCH_2CH_2OH$	16 mL
<i>Agua (mL)</i>	H_2O	60 mL

Al alcanzar el pH básico, 10, se colocó la mezcla en una plancha calefactora a una temperatura de 200 °C, por un periodo de 4 horas, hasta que se formó la resina (Figura 2.6), la cual se trató, posteriormente, a una temperatura de 300 °C, por un periodo de 2 horas, obteniéndose el sólido pre-calcinado. Este sólido se maceró en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino el cual se trató térmicamente a 550 °C, durante 3 horas, y, finalmente,

a 850°C, también durante 2 horas, en un horno marca Termolyne, para determinar la evolución de las fases cristalinas y obtener el compuesto de interés.



Figura 2.6. Resina obtenida en una de las etapas del proceso Pechini utilizado para sintetizar el CaO.

2.2.3 Métodos utilizados para caracterizar los polvos cerámicos sintetizados

2.2.3.1 Análisis ATD/TGA

El análisis térmogravimétrico del material obtenido fue realizado en un equipo de análisis térmico marca TA Instruments, referencia: STD Q600 adscrito a la Escuela de Ingeniería Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Valle. Cada ensayo se empleó 10 mg de muestra, y fue sometida a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, en una atmósfera de aire y en un rango de medida desde temperatura ambiente hasta 1000 °C.

2.2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para realizar el análisis de difracción de rayos x a los sólidos sintetizados, se utilizó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Davinci, con una fuente de $\text{CuK}\alpha 1$ (40 mA, 40Kv), equipo adscrito al laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander UIS. El registro de datos se hizo en el rango de 2° a 70°, en 2 θ , en un tiempo por paso de 0.6 s y con pasos de 0.02035° (2 θ). El tiempo aproximado de cada medida fue de aprox. 34 min y 52 s.

2.2.3.3 Espectroscopia de absorción UV-Vis

Los espectros de absorción UV-Vis, de los óxidos sintetizados, se obtuvieron empleando un espectrofotómetro UV-1280 marca Shimadzu que se encuentra en el laboratorio de control ambiental en el Centro de teleinformática y producción industrial (SENA), regional Cauca. Los espectros UV-Vis se registraron en el rango de 190-700 nm.

2.2.3.4 Espectroscopia infrarroja (IR)

Para este análisis, el sólido de interés se mezcló y 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.

2.2.3.5 Espectroscopia Raman

Para realizar el análisis de espectroscopia Raman, a las muestras de los sólidos sintetizados, se empleó una pequeña porción de cada muestra y se depositó sobre el portamuestra (Slide) sin ningún tratamiento previo, para posteriormente ser analizadas empleando el micro-Raman LabRam HR Evolution, en un rango de adquisición de 100 a 4000 cm^{-1} , con dos láseres 473 y 532 a una potencia de 3,09 mW y 4.87 mW, respectivamente. Cada muestra tuvo un tiempo de integración de 5 s. Este análisis se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander - UIS.

2.2.3.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las microfotografías de MEB de los sólidos nanoparticulados sintetizados y obtenidos en este trabajo, se obtuvieron usando con un microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM 6490 LV), en el modo de electrones secundarios mediante un voltaje de aceleración de 20kV. Las muestras se adhirieron sobre una cinta de carbono y luego se realizó un metalizado superficial con oro (equipo Denton Vacuum Modelo Desk IV), con el fin de generar una superficie que fuera conductora. Este equipo se encuentra en el 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 de la síntesis y caracterización de las partículas de óxido de calcio

2.3.1 Curvas de valoración potenciométrica

En la figura 2.7 se muestran las curvas de valoración potenciométrica obtenidas para los sistemas de acetato de calcio considerando los dos métodos de síntesis empleados: (a) Precipitación controlada y (b) Pechini.

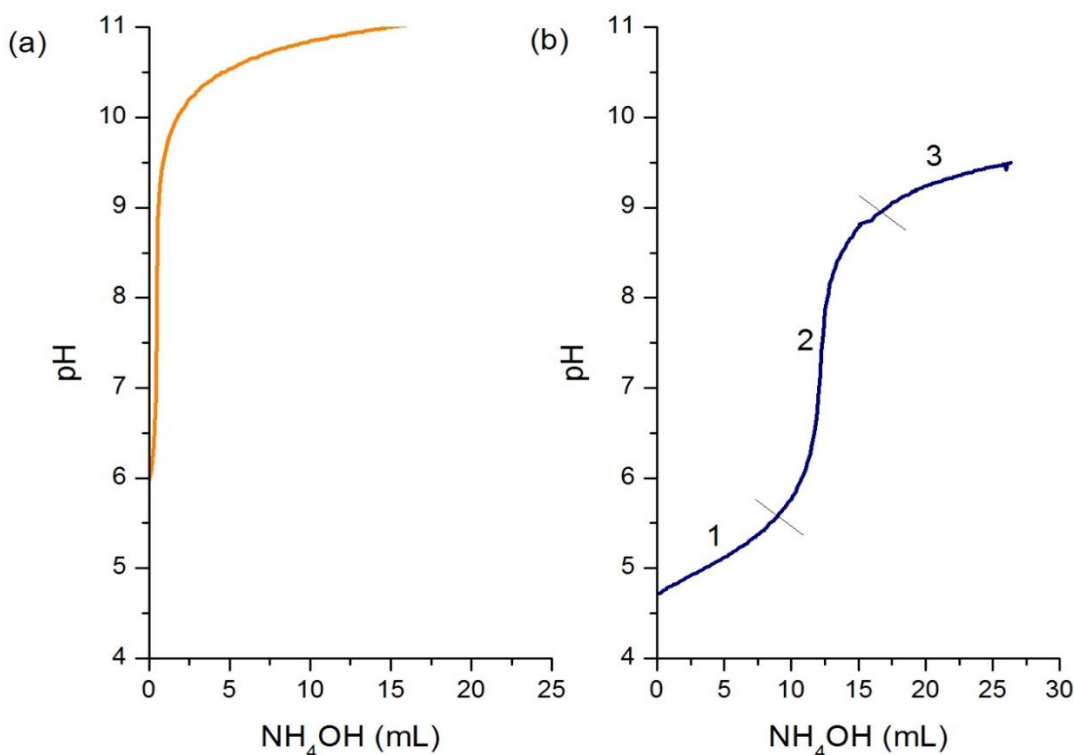


Figura 2.7. Curvas de valoración potenciométrica correspondientes a soluciones de acetato de calcio, para los dos métodos de síntesis empleados (a) precipitación controlada (solvente agua) y (b) Pechini (solvente etilenglicol – ácido cítrico).

Las curvas de valoración potenciométrica de la figura 2.7 presentan comportamientos diferentes, dependiendo del solvente utilizado para el proceso de síntesis, y están constituidas por diferentes regiones o zonas, si se considera el cambio de pendiente en las mismas. En cada una de estas zonas deben ocurrir reacciones químicas que involucran, principalmente, a los iones de Ca^{2+} , los iones acetato del precursor de calcio (soluta), así como a las moléculas del solvente, es decir implica, en general, la interacción soluto - solvente. Cabe destacar una diferencia evidente entre los dos sistemas y es la relacionada con el volumen de NH_4OH

adicionado a los mismos; es necesario recordar que la base débil se adiciona para favorecer, en los sistemas, los procesos de hidrólisis y condensación del calcio existente, adicionales a las reacciones de esterificación, poliesterificación, y variación del pH de los mismos.

Para el proceso de precipitación controlada (figura 2.7(a)), se produciría una pequeña reacción de hidrólisis, sumamente rápida, y el sistema alcanzaría inmediatamente su saturación. Lo anterior implicaría la formación de muy pocas especies hidrolizadas y por lo tanto pocas especies polinucleares, lo que favorecería la formación, si es que se logra, de pequeños núcleos en la solución. Esto se evidencia observando la solución, ya que ella se mantuvo totalmente transparente durante todo el intervalo de tiempo en que se adicionó el precipitante. El sistema debe contener, principalmente, una gran cantidad de especies químicas disueltas o en solución

Por otro lado, en la curva de valoración potenciométrica obtenida para la solución resultado del método de Pechini (figura 2.7(b)) son evidentes tres zonas. La zona 1 donde el consumo del OH^- , suministrado por la base, es relativamente lento y progresivo indicando que las reacciones de hidrólisis y condensación, que pueden ocurrir en el sistema, son lentas. En la zona 2, pocos grupos hidroxilos reaccionarían con las especies químicas presentes en el sistema y quedarían en solución, aumentando la concentración de OH^- en el sistema y por lo tanto el valor de pH; finalmente se alcanza la saturación del sistema (zona 3).

2.3.2 Caracterización de los polvos sintetizados

Aunque el trabajo de investigación tenía como objetivo principal la obtención de óxido de calcio por dos rutas químicas: precipitación controlada y Pechini; durante el proceso, tratando el pre-calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$, independiente del proceso de síntesis, se obtuvo carbonato de calcio (CaCO_3) que también es un compuesto de interés industrial. El carbonato de calcio es una sustancia inorgánica producida por organismos vivos y que actualmente es importante para el desarrollo de nuevos materiales, en campos de aplicación diversos. Por lo tanto no es solo el material estructural más importante en los tejidos naturales rígidos, tales como conchas, perlas, huesos y dientes, sino que también tiene importantes aplicaciones en la industria de la pintura, caucho, plástico y papel [32], medicamentos, administración de fármacos y ortopedia [33].

Dado el interés tecnológico, tanto del óxido como del carbonato de calcio y que este último se obtuvo durante la síntesis del primero independientemente del método de síntesis, se procedió a caracterizar los dos materiales empleando las técnicas de espectroscopia ultravioleta (UV-vis), para conocer las transiciones electrónica y obtener un valor aproximado de la energía de la banda prohibida (“gap” de energía); espectroscopia IR, para determinar los grupos funcionales presentes en las muestras; espectroscopia Raman, para tener un mayor conocimiento sobre los modos vibraciones de la estructura de los mismos, difracción de rayos X (DRX), para conocer las fases cristalinas existentes en el sólido, y microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar el tamaño y morfología de las partículas.

2.2.3.1 Análisis ATD/TGA

En la figura 2.8 se observan las curvas de Análisis Térmico Gravitacional - TGA realizado al pre-calcinado de los compuestos de calcio sintetizados por los dos métodos de síntesis: precipitación controlada (figura 2.8(a)) y Pechini (figura 2.8(b)). Para la primera muestra (figura 2.8(a)) se observa una disminución en el peso del sólido de ~4%, entre 30 y 300°C que se podría asociar a la pérdida de agua tanto superficial como estructural. Entre los 300 y 400°C, se observa una pérdida de peso, aproximada del 20%, que podría corresponder a descomposición de hidróxido de calcio presente en la muestra, proceso validado por el pico endotérmico que aparece en este rango de temperatura en la curva del Análisis Térmico Diferencial – ATD (figura 2.8(a)). Indudablemente, en este rango de temperatura, se debe generar CO₂ por la oxidación de la fase orgánica aún existente en el sistema, que también contribuiría a la pérdida de peso que allí se presenta, pero que ayudaría a generar una condición propicia para la carbonatación del hidróxido de calcio presente, formándose una pequeña capa de carbonato de hidróxido de calcio sobre la superficie de las partículas, y propiciando la reacción $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [34]. Además, este pico endotérmico podría tener información sobre la transformación dimórfica de aragonita a calcita, los dos polimorfos del carbonato de calcio. Entre 400 y 550°C, se observa en la curva de TGA un escalón muy bien definido que es característico del rango de temperatura donde el CaCO₃ es la fase predominante en el sólido. En el rango de temperatura 550 - 600 °C, la curva TGA presenta otra pérdida de masa de ~4%, asociada a la descomposición térmica del carbonato de calcio que propiciaría la formación del CaO y el desprendimiento de CO₂. A

partir de los 600 ° C se observa una pequeña pérdida de peso hasta el final del análisis. A 600 ° C, el desplazamiento hacia arriba de la línea de base se puede atribuir a diferencias en las propiedades térmicas (por ejemplo la difusividad térmica) entre el carbonato y el óxido resultante.

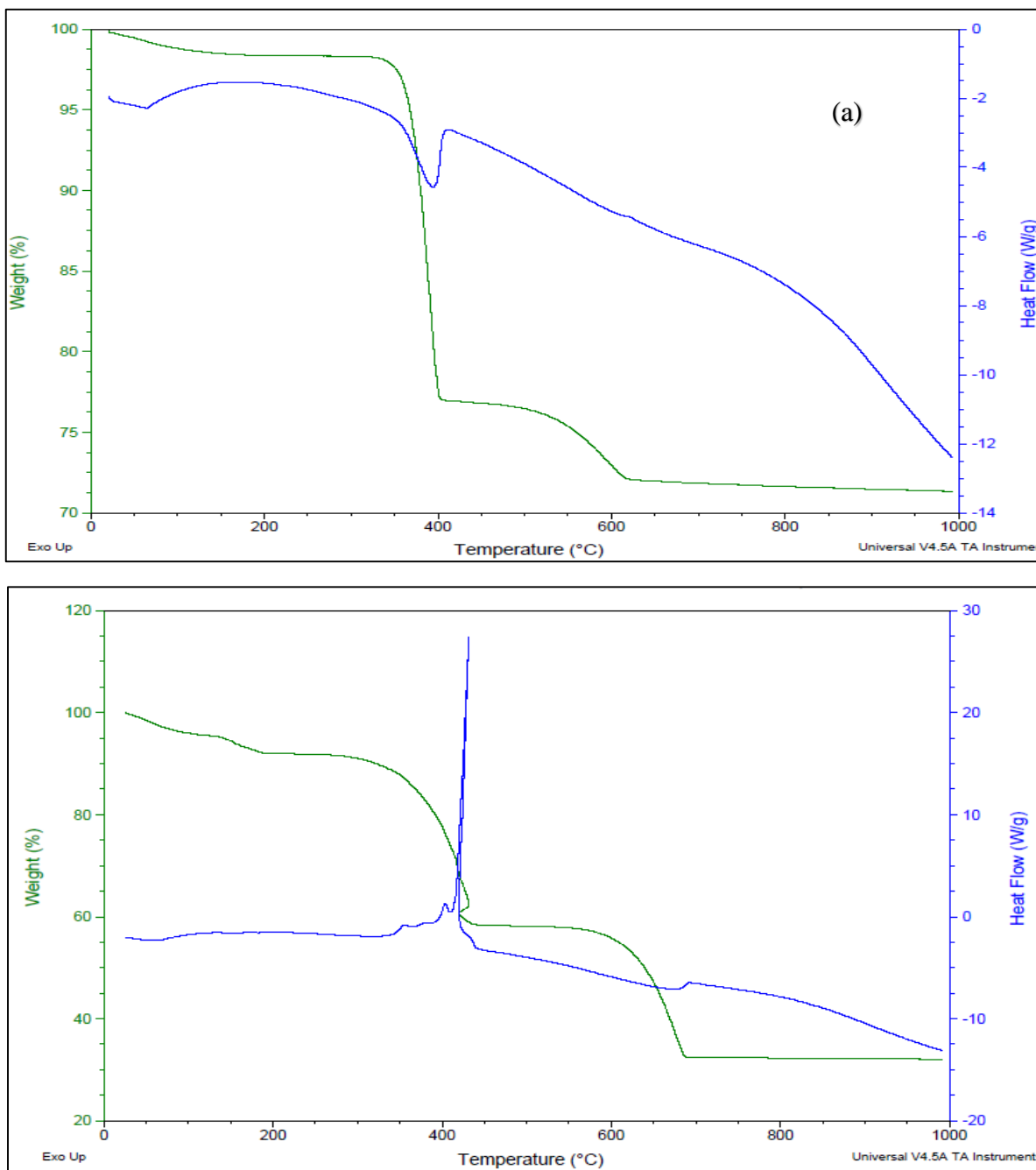


Figura 2.8. Análisis térmicos correspondientes a muestras pre-calcinadas obtenidas durante el proceso de síntesis de compuestos de calcio por los métodos de: (a) precipitación controlada y (b) precursor polimérico - Pechini.

El comportamiento térmico del pre-calcinado obtenido por Pechini se indica en la figura 2.8(b). La apreciable pérdida de masa, de aproximadamente 10% entre los 30 y 200°C, se podría asociar a la volatilización de agua superficial y estructural. Por otro lado, entre 200 y 400 °C, se observa una pérdida de peso de ~30% que podría corresponder a la oxidación de la fase orgánica presente en la muestra, desprendiéndose CO₂ y agua. Esta reacción favorecería la formación del carbonato de calcio. El gran pico exotérmico que muestra la curva ATD a ~400°C (figura 2.8(b)) daría información sobre la formación de carbonato de calcio en el sólido. Nuevamente, la presencia de CaCO₃ como fase mayoritaria en la muestra, se evidencia por el escalón bien definido entre ~400°C y 680 °C (ver figura 2.8(b)). Entre 580 y 680°C hay una pérdida de peso, de aproximadamente 30%, que se podría asociar a la descomposición térmica del carbonato de calcio que favorecería la formación del óxido y el desprendimiento de CO₂. Por encima de los 680 °C no se registra una apreciable pérdida de peso en la muestra y se observa, nuevamente, un desplazamiento hacia arriba de la línea de base resultado de la diferencia en las propiedades térmicas del CaCO₃ y el CaO que se forma.

Los resultados del análisis térmico de los pre-calcinados, curvas ATD/TGA (figura 2.8), indican que siempre se presenta, para los métodos de síntesis empleados en este trabajo, la formación del CaCO₃ o sea que este carbonato es una fase intermedia en la obtención del CaO. De igual manera, es evidente, que el óxido se forma a una temperatura menor, ~600 °C, cuando se utiliza el método de precipitación controlada.

2.3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de los polvos sintetizados tratados a 550 y 850 °C, durante 2 horas, presentaron compuestos de CaCO₃, Ca(OH)₂ y CaO, dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico, tal como se muestra en la figura 2.9, tanto para las muestras sintetizadas por precipitación controlada como por Pechini.

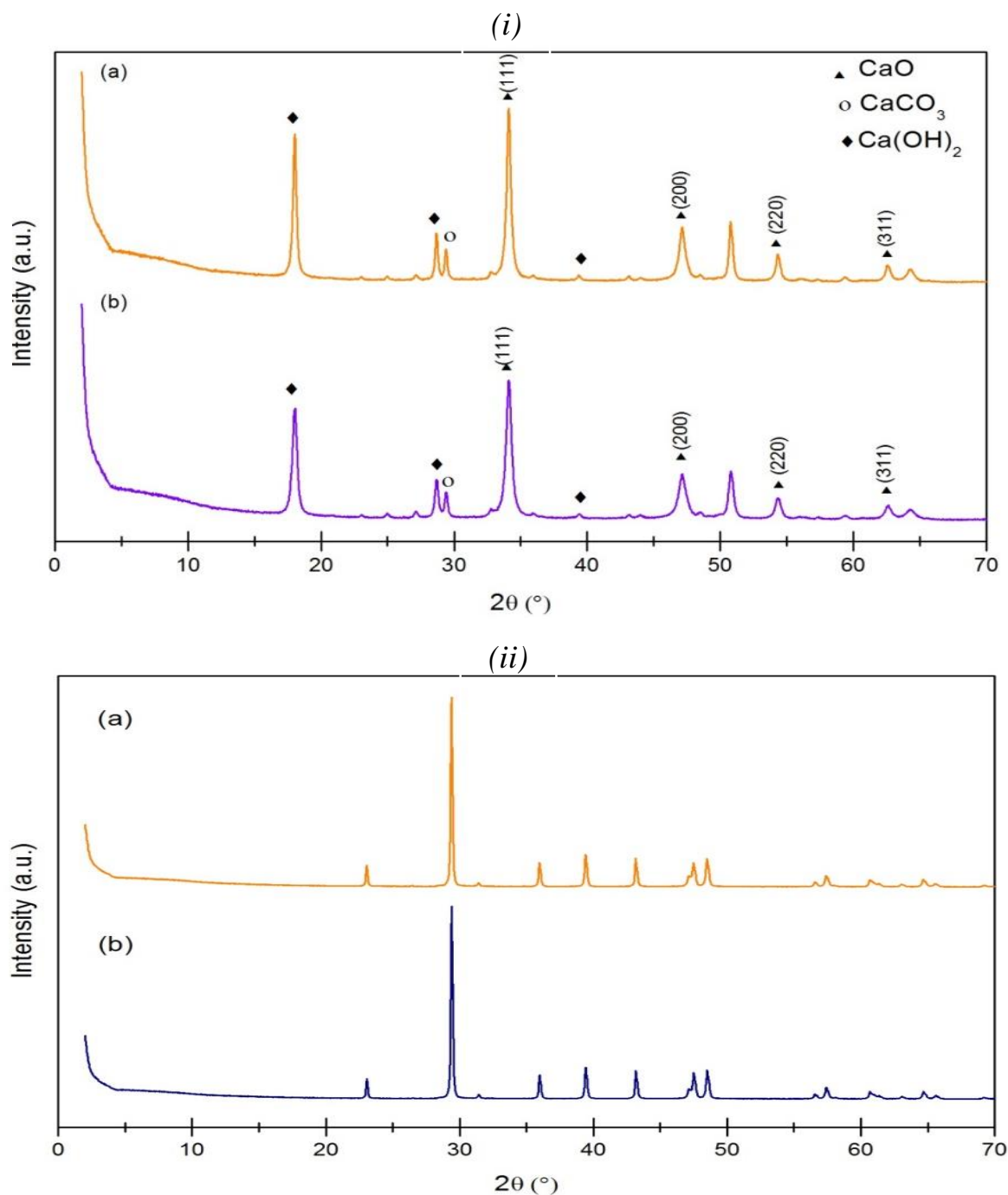
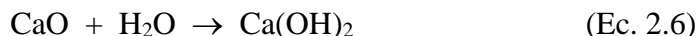


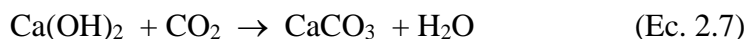
Figura 2.9. Difractogramas correspondientes a sólidos tratados térmicamente a 850 °C/2 horas (i) y a 550 °C/2 horas (ii), obtenidos por el método de precipitación controlada (a) y Pechini (b).

Para las muestras tratadas a 850 °C, figura 2.8(i), su difractograma presento picos de difracción en 34.078°, 47.123°, 54.351° y 62.613° que corresponderían a los índices de Miller (111), (200), (220) y (311) del CaO con estructura cúbica (JCPDS-82-1691) (Balazsi et al.,

2007). Además se observaron picos de difracción a 17.93° , 28.61° , 39.37° , 34.12° y 50.80° correspondientes al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fase hexagonal (JCPDS: 01-086-0174), y el pico de a 29.39° característico del CaCO_3 fase romboédrica (JCPDS: 01-086-0174). Esta mezcla de fases se puede justificar considerando que inicialmente, para las muestras tratadas a 850°C , se obtendría un CaO muy reactivo tal que al contacto con el H_2O de la atmósfera se favorecería, principalmente sobre su superficie, de la siguiente reacción (Tangboriboon et al., 2012):



generándose un hidróxido de calcio en la superficie del CaO original, conformándose una estructura tipo core (CaO) - shell ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). A su vez, el hidróxido también podría reaccionar con el CO_2 del medio ambiente:



produciéndose un carbonato de calcio, tal como lo indican los difractogramas de las muestras tratadas a 850°C (figura 2.9(i)).

Por otro lado, utilizando la ecuación de Debye -Scherrer (Ec. 2.5) se calculó utilizando el pico más representativo de cada uno de los difractogramas (34.078°) para ambos casos, el valor de tamaño de cristalito, que para el sólido obtenido por precipitación fue de 21 nanómetros y para el sintetizado por Pechini 15.5 nanómetros, utilizando el software ORIGIN.

En la figura 2.9 (ii) se muestran los difractogramas de los polvos tratados a 550°C en los que aparecen los picos característicos del CaCO_3 , según el patrón de la calcita fase hexagonal (JCPDS 88-1807) [35]. Para estas muestras, el tamaño de cristalito fue de 43.3 nanómetros, la obtenida por precipitación controlada, y de 51.9 nanómetros para la obtenida por Pechini, calculado de forma similar al del CaO .

2.3.2.3 Espectroscopia ultravioleta (UV-Vis)

Los espectros de absorción UV-Vis correspondientes al sólido tratado a 850°C se muestran en las figuras 2.10(i), sintetizado por el método de precipitación controlada(a) y Pechini(b). En estos espectros se observan bandas de absorción semejantes, con una pequeña diferencia en la intensidad. Independiente del proceso de síntesis, se pueden observar máximos de

absorción ubicados a: (1) ~190 nm; (2) ~204 nm y una señal de poca intensidad a (3) ~242 nm.

Para obtener el valor del gap de energía del sólido tratado a 850 °C, se tomó la banda de absorción ubicada a ~204 nm y se utilizó la ecuación de Planck: $E=hC/\lambda$. El valor calculado fue de 6.5 eV. Aunque se reportan diferentes valores experimentales de la energía del gap para el CaO [36][37][38], el valor obtenido anteriormente fue mayor a los reportados en estos trabajos, por lo que se utilizó también el modelo de Tauc (figura 2.10(ii)), para determinar de igual manera el gap de energía de los sólidos sintetizados, obteniéndose dos valores: 5.5 y 6.3 eV para ambos procesos de síntesis (precipitación controlada(e) y Pechini(f)); valores más aproximados a los reportado en la literatura, y que estarían relacionados con el tamaño de partícula del compuesto. El gap de 5.5 eV estaría relacionado con las partículas de tamaño normal, mientras que el valor mayor (6.3 eV), estaría evidenciando el pequeño tamaño de algunas de las partículas que también se están obteniendo dentro del material, lo que propiciaría un fenómeno de confinamiento cuántico. Por otro lado, es necesario considerar que la presencia de vacancias de oxígeno afecta apreciablemente el valor de la energía del gap del CaO, tal como lo indicaron Suresh et al. en su trabajo [39], defectos que indudablemente van a estar presentes en la muestra tratada a 850 °C, que más que una fase pura es una mezcla de fases (ver figura 2.9(i)).

Por el otro lado, los espectros de absorción UV-Vis correspondientes a la muestra tratada a 550 °C (figura 2.10(i)), sintetizados por precipitación controlada(c) y Pechini(d), eran semejantes a los del sólido tratado a 850 °C (figuras 2.10(a) y 2.10 (b)), con bandas de absorción a ~190 nm y ~204 nm, con diferencia en su intensidad. Al realizar el cálculo de energía por el método de Tauc (figura 2.10(ii)), que como se evidenció con el compuesto anteriormente, brinda un valor de Gap más acertado, se obtuvo de igual manera dos valores: 5.6 y 6.3 eV, valores similares a los obtenido para la muestra tratada a 850 °C y que estarían relacionados de igual manera con el tamaño de partícula del material obtenido. Como se observa en la figura 2.10(i), los espectros de absorción UV-Vis de las muestras que contenían una mezcla de fases (figuras 2.10(a) y 2.10(b)) presentaron una diferencia apreciable con los espectros correspondientes al CaCO₃ (figuras 2.10(c) y 2.10 (d)) a partir de los ~220 nm,

diferencia que se podría justificar considerando la presencia del carbonato y a la naturaleza y concentración de defectos.

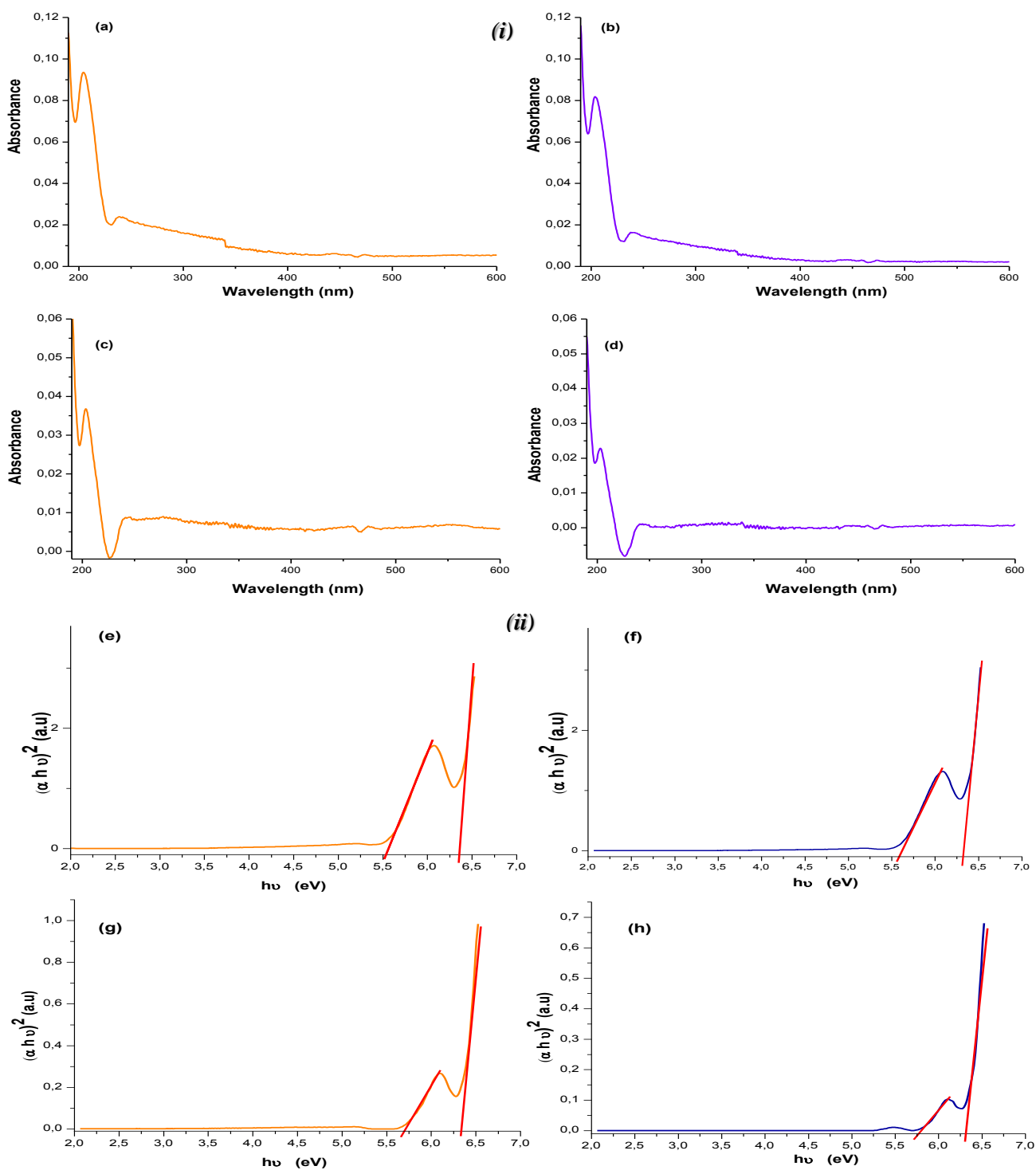


Figura 2.10. Espectros UV-Vis (i) correspondientes a sólidos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) y CaCO_3 (c) obtenidos por el método de precipitación controlada y Pechini: (b) $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ y (d) CaCO_3 y modelo de Tauc(ii) para encontrar el gap de energía de los polvos del compuesto (e) y del carbonato de calcio (f) obtenidos por precipitación controlada y Pechini (g) $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ y (h) CaCO_3 .

2.3.2.4 Espectroscopia infrarroja (IR)

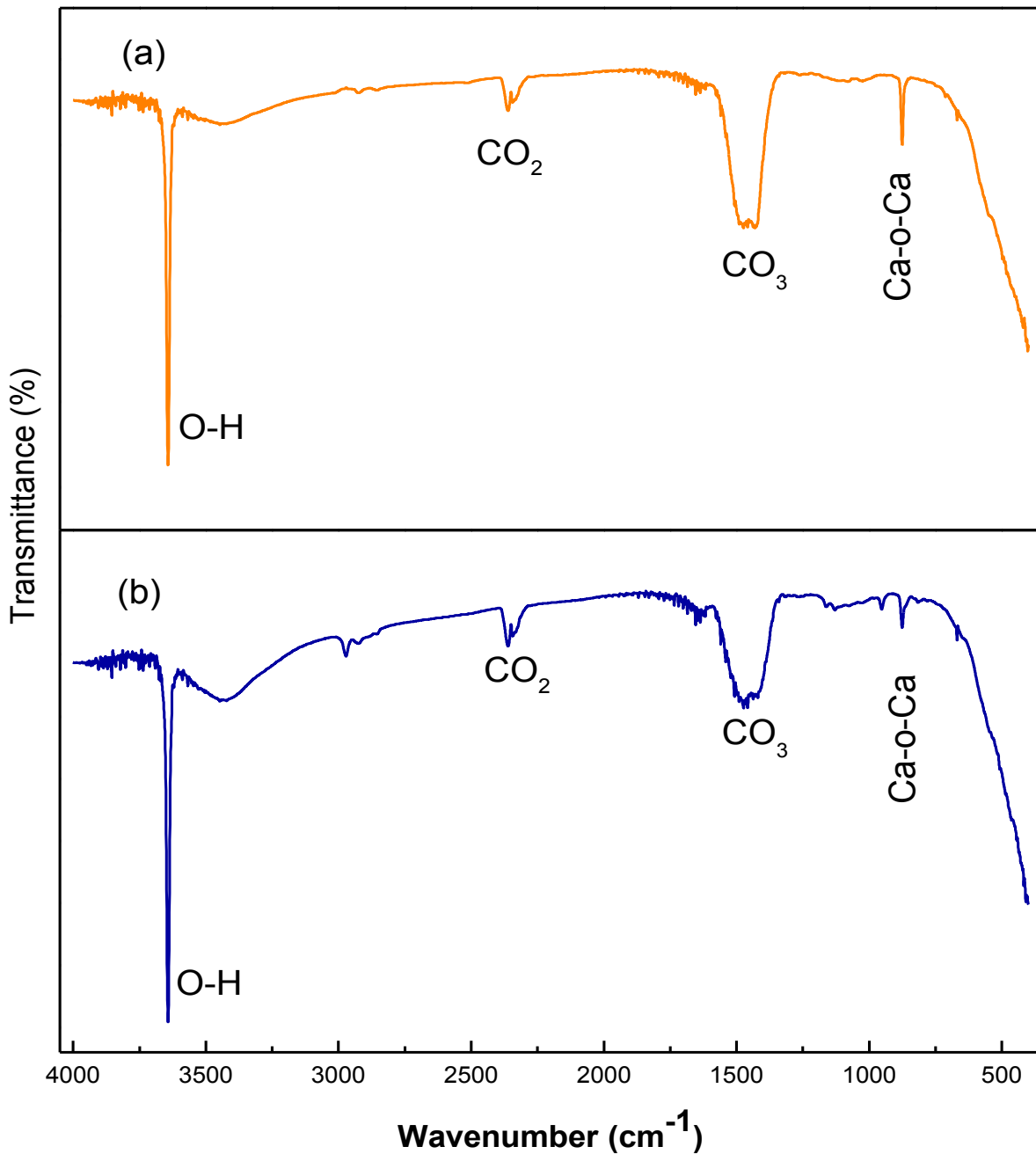


Figura 2.11. Espectros IR correspondientes a sólidos tratados a 850 °C/ 2 horas obtenidos por el método de precipitación controlada (a) y Pechini (b).

Los espectros IR que se muestran en la figura 2.11 corresponden a muestras sólidas, en polvo, tratadas térmicamente a 850°C por las dos rutas químicas de síntesis empleadas en este trabajo. Independientemente del método de síntesis son evidentes cuatro bandas. La primera banda, alrededor de los 3640 cm⁻¹, atribuido al enlace O-H originado, principalmente, por la

adsorción disociativa del agua, sobre la superficie del sólido [10][40], y a la formación de hidróxido de calcio; una segunda banda a 2300 cm^{-1} es la característica del CO_2 . Entre 1300 y 1600 cm^{-1} se presenta una tercera gran banda atribuida, principalmente, al CO_3 [9][41] y que es más pronunciada en el espectro de la muestra obtenida por precipitación controlada. Por último, se tiene una banda apreciable en la zona alrededor de los 878 cm^{-1} que se puede atribuir al enlace Ca-O-Ca [9][42]. Estos resultados reiteran los obtenidos con DRX (figura 2.9(i)) y evidencia que la presencia del CaO en esta muestra tratada a 850 °C es importante (banda de gran intensidad entre 400 y 800 cm^{-1}), constituyéndose en el “core” de las partículas.

Para tener una información más precisa sobre los grupos funcionales presentes en los diferentes sólidos obtenidos, se realizó la deconvolución del espectro IR, concretamente de la zona entre 400 y 900 cm^{-1} donde se ubican las bandas más representativas del óxido de interés (CaO) [40][42]. Los resultados obtenidos, al realizar este procedimiento matemático, se indican en las figuras 2.12(a), para la muestra obtenida por precipitación controlada, y 2.12(b) para la sintetizada por el método Pechini modificado.

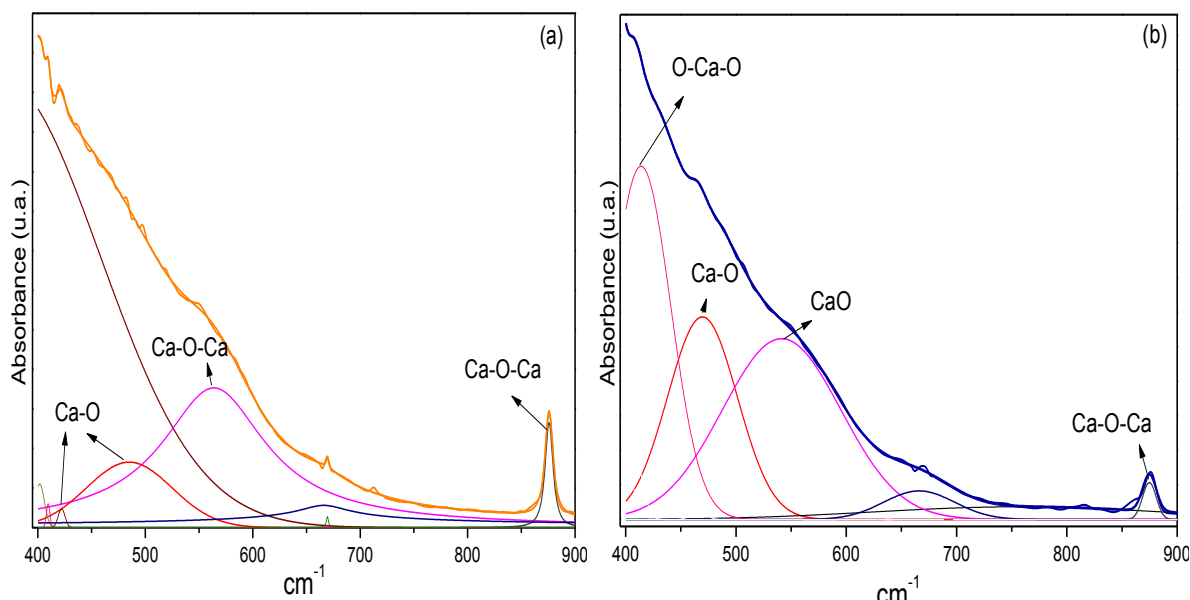


Figura 2.12. Deconvoluciones espectros IR correspondientes a sólidos tratados a $850\text{ °C}/3$ horas obtenidos por el método de precipitación controlada (a) y Pechini (b).

En ambos espectros aparece una banda a 878 cm^{-1} que se puede asociar a un modo vibracional del grupo funcional Ca-O-Ca [9][42]. Para el método de precipitación controlada

específicamente, figura 2.12(a), las banda a 420 y 480 cm^{-1} se pueden atribuir al enlace Ca-O [43], mientras que la situada en 576 cm^{-1} se podría asociar al grupo funcional Ca-O-Ca [42]. Por otro lado, para el método de Pechini (figura 2.12(b)), se tiene una banda a 415 cm^{-1} atribuible a un modo vibracional del enlace O-Ca-O [44], otra alrededor de 480 cm^{-1} al Ca-O [43] y la que aparece situada a 535 cm^{-1} es una de las bandas características del CaO [45]. Adicionalmente, independiente del método de síntesis, aparece una banda alrededor de 670 cm^{-1} que no fue posible identificar pero que se podría atribuir al grupo funcional Ca - OH.

También se realizó la deconvolución a la zona entre 1300 y 1600 cm^{-1} donde se encontrarían las bandas asociadas a especies que contienen carbono, entre ellas el CO_3 [46]. Para el espectro de la muestra sintetizada por precipitación controlada, figura 2.13(a), se observan bandas ubicadas a 1385, 1420, 1423 y 1483 cm^{-1} , mientras que para que para el sólido obtenido por Pechini, figura 2.13(b), las bandas estarían en 1382, 1412, 1434, 1454, 1521, 1540 y 1558 cm^{-1} . En la literatura aparecen referenciadas las bandas ubicadas a ~1412, 1420, 1458, 1483 cm^{-1} y se asocian a vibraciones de estiramiento del grupo carbonato en el CaCO_3 [41][45][47][48]; las demás bandas podrían estar asociadas a otros grupos funcionales carbonatados ubicados, principalmente, en la superficie de las partículas.

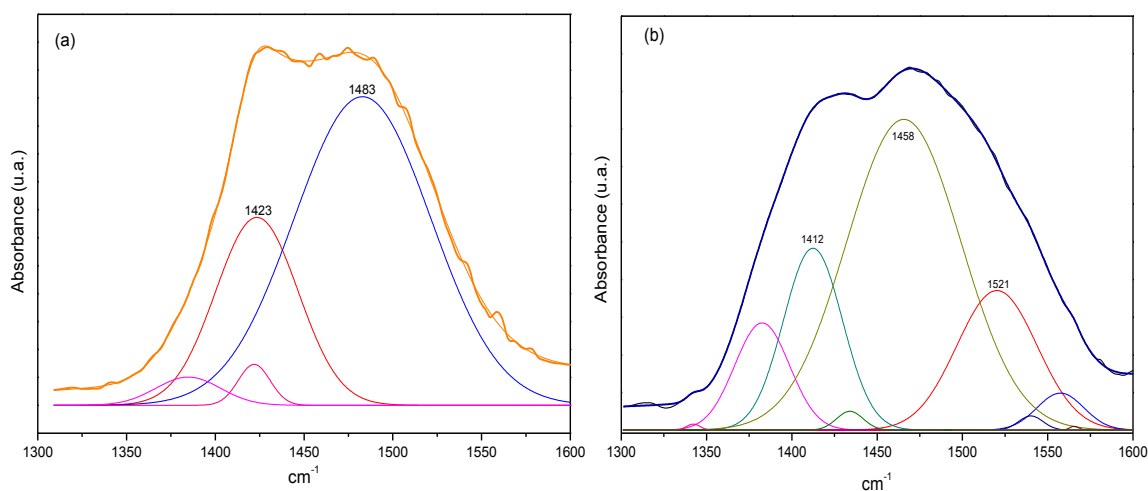


Figura 2.13. Deconvoluciones espectros IR, entre 1300 y 1600 cm^{-1} , correspondientes a sólidos tratados a 850 $^{\circ}\text{C}$ / 2 horas obtenidos por el método de precipitación controlada (a) y Pechini (b).

Por otro lado, los espectros obtenidos para las muestras tratadas a 550 $^{\circ}\text{C}$, obtenidos por los dos métodos de síntesis, se muestran en las figuras 2.14(a), para la obtenida por precipitación controlada, y 2.14(b), para la de Pechini. Los espectros son muy parecidos y muestran bandas alrededor de 1456 cm^{-1} , 877 cm^{-1} y 712 cm^{-1} , bandas que se asocian a modos vibracionales

del carbonato [47]. La banda a 877 cm^{-1} es característica de la calcita según la base de datos RRUFF[35]. También son evidentes bandas entre de 3400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , asociadas al agua, y entre 3500 y 3800 cm^{-1} a vibraciones de estiramiento del grupo O-H [40].

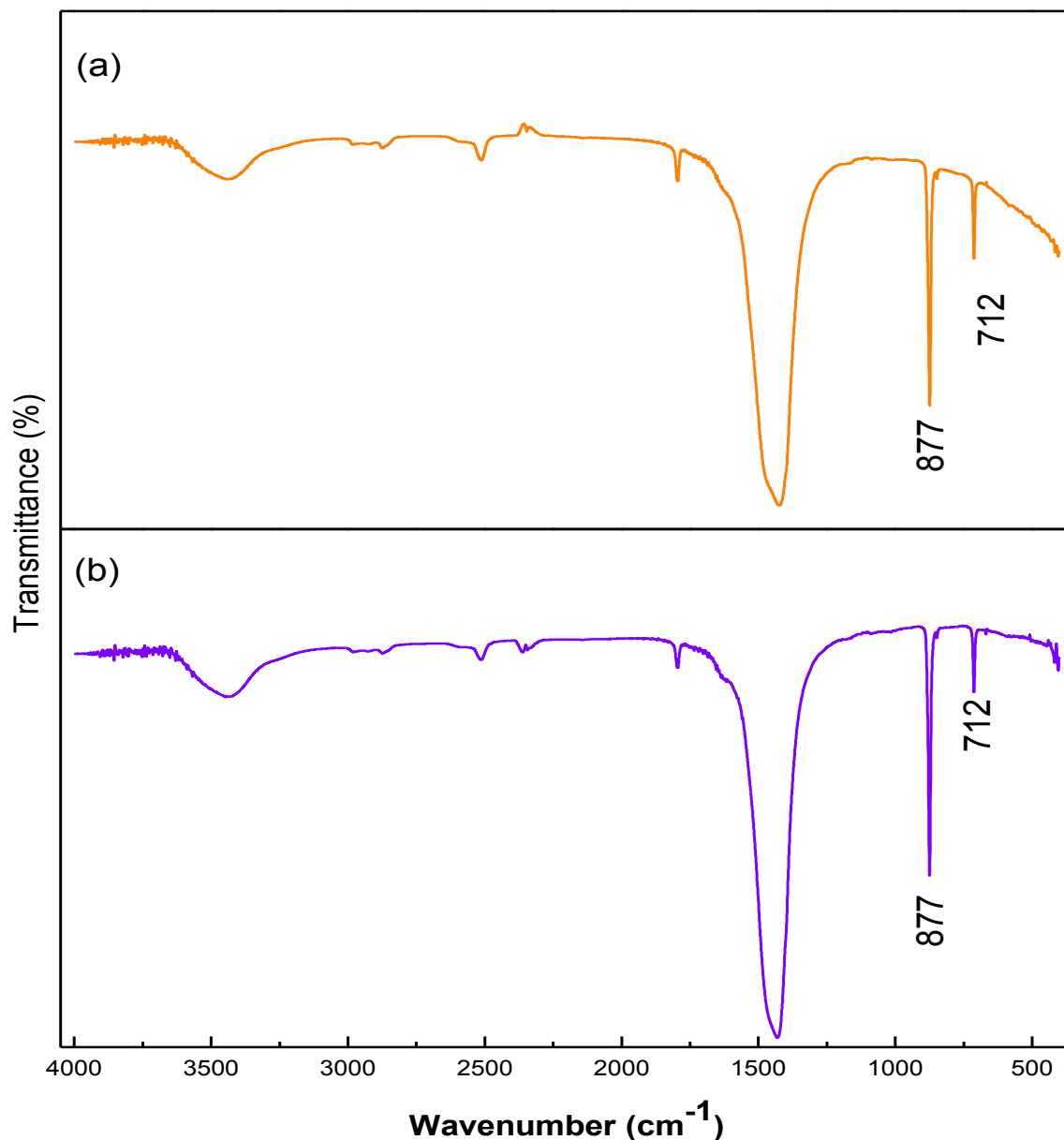


Figura 2.14. Espectros IR correspondientes a sólidos tratados a $550\text{ }^{\circ}\text{C}/2$ horas obtenidos por el método de precipitación controlada (a) y Pechini (b).

De igual manera que para la muestra tratada a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, al espectro del CaCO_3 se le realizó la deconvolución entre 1400 y 1600 cm^{-1} con el fin de tener información más precisa de las especies carbonatas presentes en los polvos obtenidos (figura 2.15). Independiente del método de síntesis, aparecen bandas alrededor de 1416 y 1458 cm^{-1} que se pueden asociar a

modos vibracionales característicos del CaCO_3 , como se indicó anteriormente. Adicionalmente, para la muestra sintetizada por precipitación controlada, figura 2.15(a), aparecen otras bandas a 1394, 1427, 1440 y 1513 cm^{-1} , mientras que para la obtenida por Pechini, figura 2.15(b), están alrededor de 1397, 1420, 1430, 1476 y 1530 cm^{-1} , bandas que se pueden asociar a otros grupos funcionales que contienen carbono, tanto superficiales como estructurales.

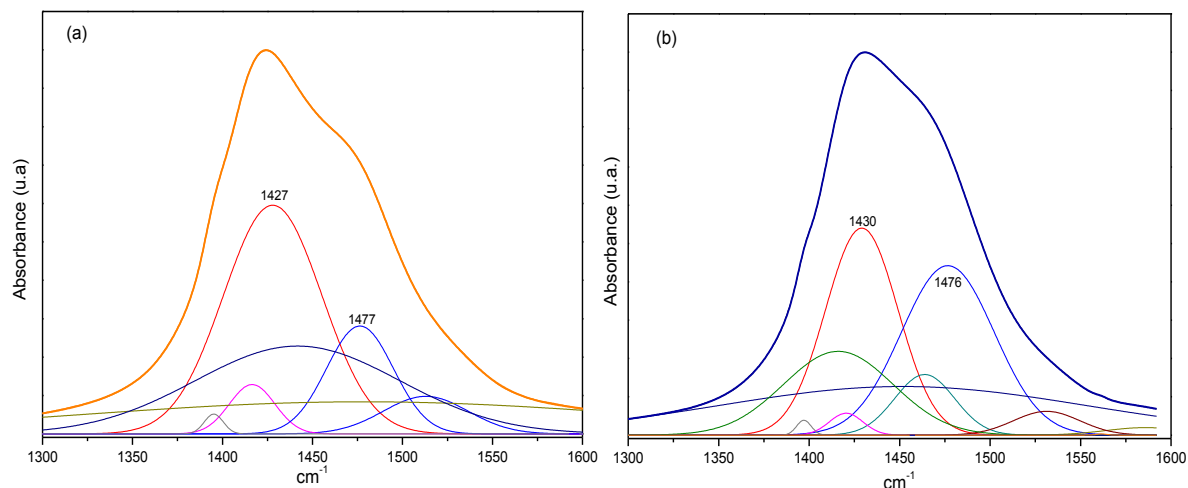


Figura 2.15. Deconvoluciones espectros IR, entre 1300 y 1600 cm^{-1} , correspondientes a sólidos tratados a 550 °C/2 horas obtenidos por el método de precipitación controlada (a) y Pechini (b).

Finalmente, al comparar los espectros de la muestra tratada a 850 °C (mezcla de fases) y la tratada a 550 °C (CaCO_3), independiente de los métodos de obtención de los materiales (figuras 2.11 y 2.14), se observa una banda de intensidad variable, entre 1300 y 1600 cm^{-1} , que se puede asociar a la presencia de grupos funcionales que contienen carbón. Indudablemente, esta banda presenta una mayor intensidad en los espectros IR correspondientes al CaCO_3 (figura 2.14) porque se tendrán grupos carbonatados tanto en la estructura como en la superficie de las partículas. Las diferencias entre estas bandas se hacen más evidentes observando las desconvoluciones correspondientes (figuras 2.13 y 2.15). Indudablemente, para el caso de la muestra tratada a 850 °C (figura 2.13), principalmente CaO (figura 2.11), los compuestos carbonatados deberían estar ubicados, preferencialmente, en la superficie mientras que para el sólido tratado a 550 °C (figura 2.15), CaCO_3 (figura 2.14), estarían principalmente en el bulk del sólido.

2.3.2.5 Espectroscopia Raman

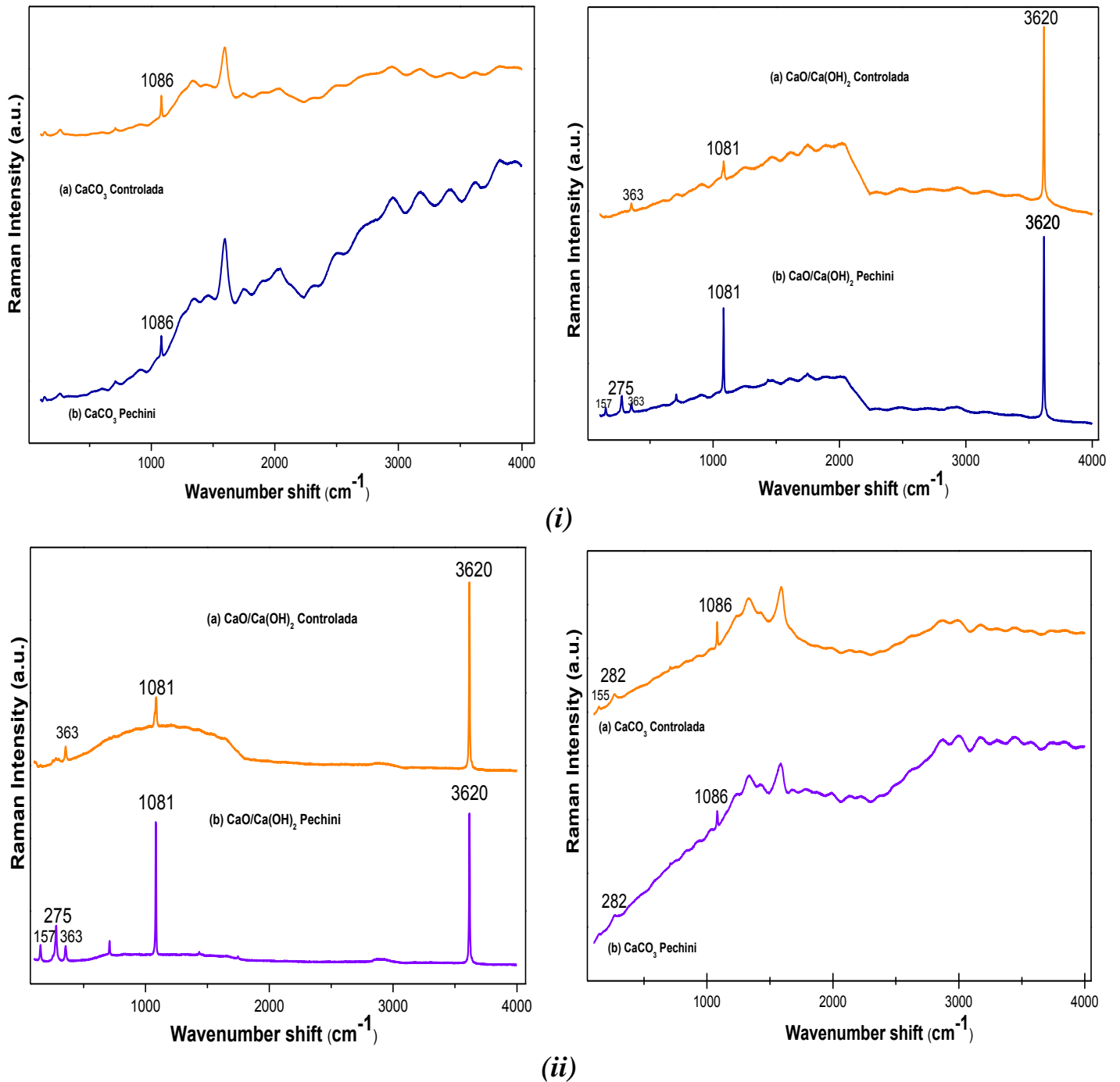


Figura 2.16. Espectros Raman correspondientes a sólidos de CaCO₃ y CaO/Ca(OH)₂ sintetizados por: método Pechini (a) y (c), y precipitación controlada (b) y (d), usando un láser de $\lambda=473\text{nm}$ (i), así como con el láser de $\lambda=532\text{ nm}$ (ii), por precipitación controlada (a) y Pechini(b)

Los espectros Raman de los sólidos sintetizados fueron obtenidos utilizando como fuentes los láseres de 473 nm y 532 nm. Los espectros obtenidos tanto para la muestra tratada a 850 °C como para la tratada a 550 °C se muestran en la figura 2.16(i), usando el primer laser, y en la figura 2.16(ii) con el segundo. Para realizar la asignación de bandas a los espectros obtenidos (figura 2.16) se tomó información de la literatura [7][41].

Las bandas ubicadas a 155–157 cm^{-1} , 282 cm^{-1} , 713 cm^{-1} , 1086 cm^{-1} y $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ son bandas características de CaCO_3 [41], es decir que la muestra sintetizada por Pechini, y tratada a 850 °C, figura 2.16(ii), hay presencia evidente de carbonato de calcio así como en la obtenida por precipitación. Por otro lado, las bandas a 275 cm^{-1} , 363 cm^{-1} y 3620 cm^{-1} se podrían asociar al Ca(OH)_2 y la ubicada a 1081 cm^{-1} al CaO [41]. En conclusión, las muestras tratadas a 550 °C, independientemente del método de síntesis, contendrían CaCO_3 mientras que en las tratadas a 850 °C habría Ca(OH)_2 , y no es evidente el hombro a 3638 cm^{-1} característico del CaO [41]; realmente, estas últimas muestras contendrían una mezcla de CaO y Ca(OH)_2 . Estos resultados reiteran y validan los obtenidos por DRX (figura 2.9) y espectroscopia IR (figuras 2.11 a 2.15).

2.3.2.6 Tamaño, morfología y estado de aglomeración de las partículas del compuesto de Calcio sintetizado: Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Para conocer el tamaño, morfología y estado de aglomeración de los compuestos de calcio sintetizados se utilizó MEB. En la figura 2.17 se observan las micrografías obtenidas con MEB de los sólidos tratados a 550 °C y que corresponden a polvos de CaCO_3 sintetizados por: precipitación controlada (figura 2.17(i)) y Pechini (figura 2.17(ii)).

Para la muestra de carbonato de calcio obtenida por precipitación controlada (figura 2.17(i)) se observa nanopartículas alargadas con un tamaño entre 200–600 nm de largo y entre 250-400nm de ancho. Por otro lado, para la muestra de carbonato sintetizada por el método Pechini (figura 2.19(ii)), se observa una mayor aglomeración de partículas las cuales presentan una forma esferoidal y un tamaño de aglomerado entre 200-500 nm.

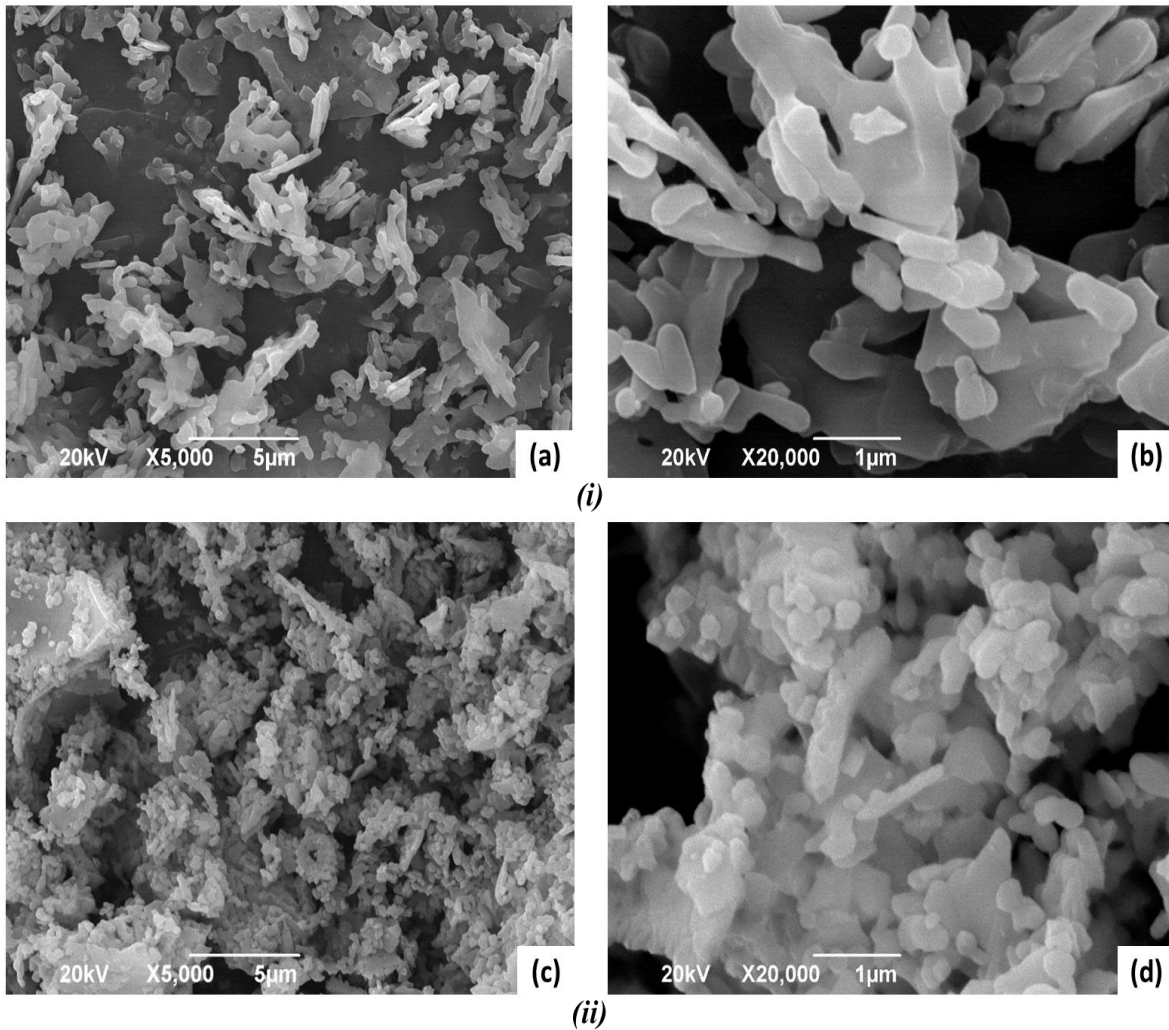
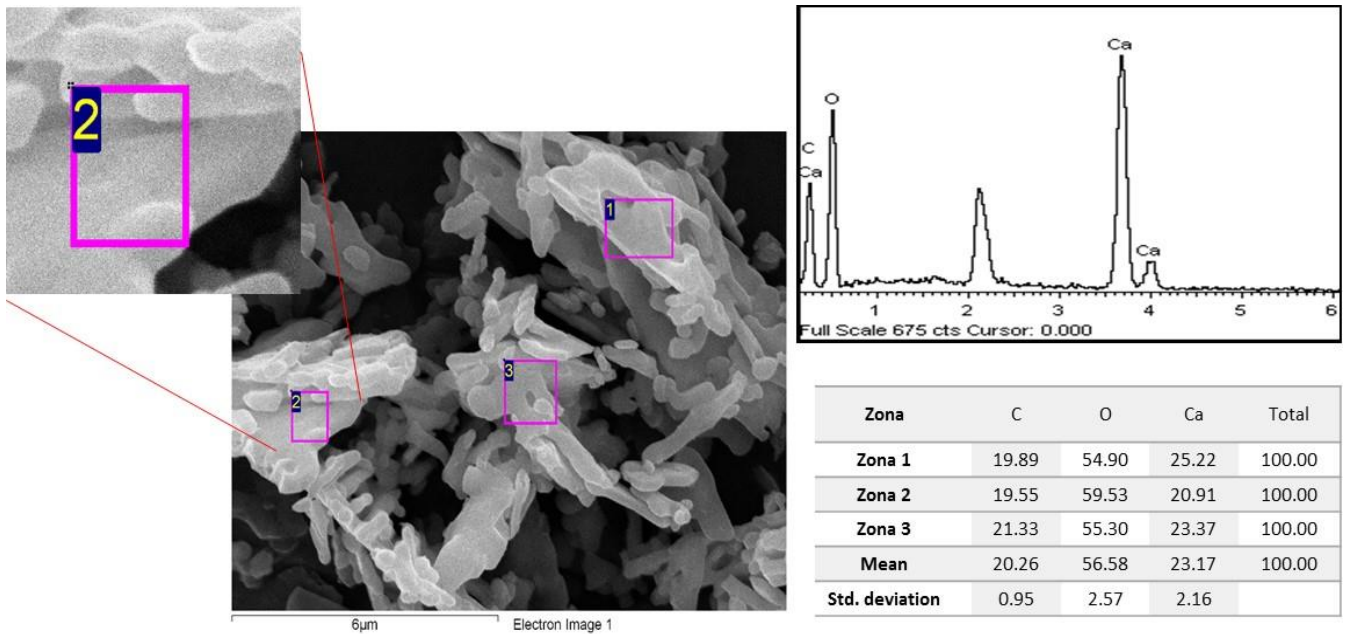
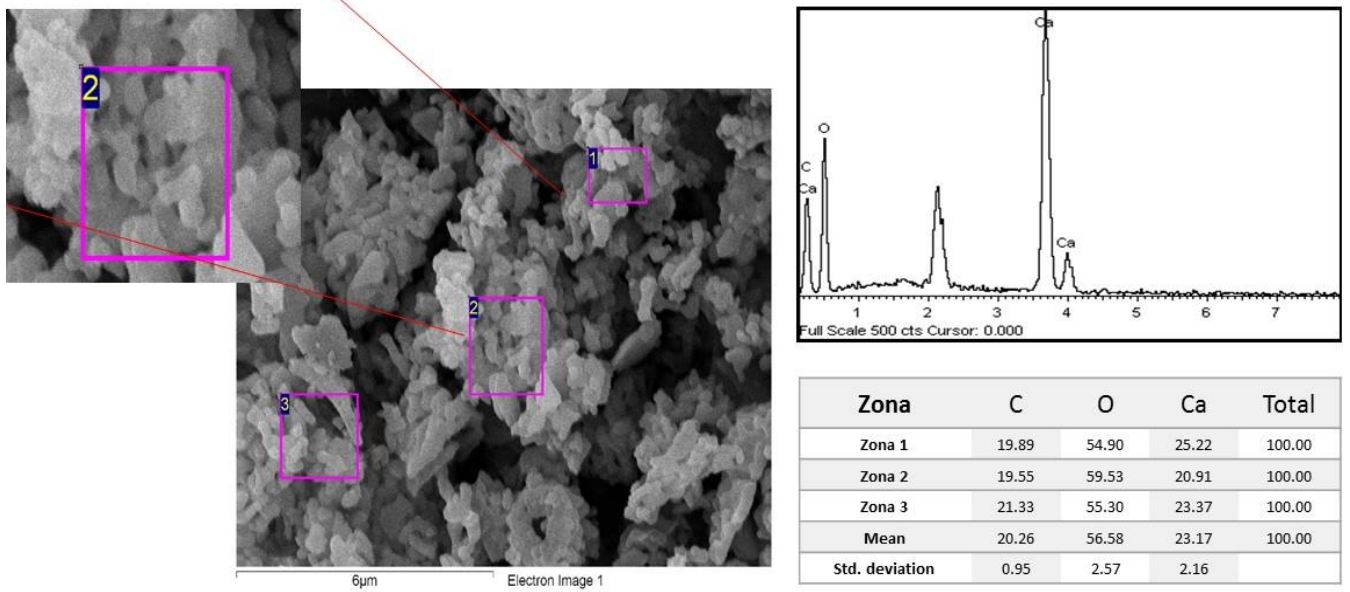


Figura 2.17. Micrografías obtenidas con MEB correspondientes a las muestras de CaCO_3 sintetizadas por: (i) Precipitación controlada y (ii) Pechini, con magnificaciones de x5000 (a – c) y x20000 (b – d).

Con relación a la composición elemental de los carbonatos de calcio obtenidos por los dos métodos de síntesis empleados, precipitación controlada (figura 2.18(i)) y Pechini (figura 2.18(ii)), el microanálisis por EDS realizado a las muestras (figura 2.18) muestra, independiente del método de síntesis, que la estequiometría del compuesto (1:1:3 de Ca, C y O respectivamente) es ligeramente diferente, con un poco más de calcio y menos de oxígeno. Este resultado lleva a considerar la posibilidad de presencia de vacancias de oxígeno en estos carbonatos de calcio.



(i)



(ii)

Figura 2.18. Microanálisis por EDS de las muestras de CaCO_3 sintetizadas por: (i) Precipitación controlada y (ii) Pechini.

En la figura 2.19 se observan las micrografías obtenidas con con MEB de los compuestos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenidos a una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$, por los métodos de: precipitación controlada (figura 2.19(i)) y Pechini (figura 2.19(ii)).

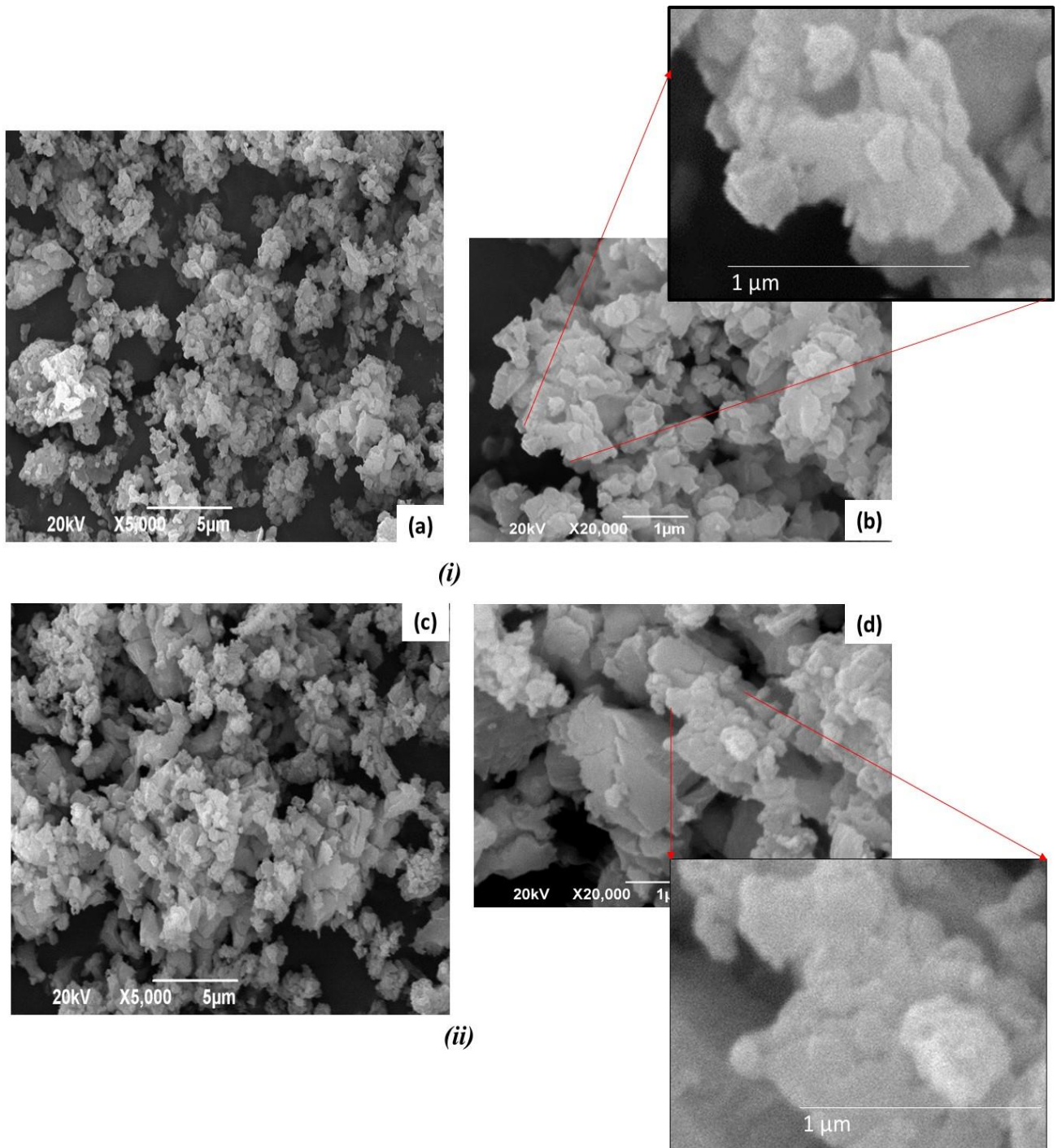


Figura 2.19. Micrográficas obtenidas con MEB correspondientes a muestras de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizadas por: (i) Precipitación controlada y (ii) Pechini, con magnificaciones de x5000 (a – c) y x20000 (b – d).

Independiente del método de síntesis, los polvos cerámicos presentaron un alto grado de aglomeración y sus partículas no mostraron una forma definida. La aglomeración en las

muestras se podría justificar considerando el pequeño tamaño de las partículas primarias, que para ambos sólidos fue $< a$ 100 nm (figuras 2.19(b) y 2.19(d)). Los aglomerados que se observan en la muestra sintetizada por precipitación controlada (2.19(i)) presentaron un tamaño entre 200 y 600 nm de largo y entre 100 y 350 nm de ancho, siendo estos un poco alargados. Por otro lado, los aglomerados de los compuestos de CaO/Ca(OH)₂ tenían una forma redonda, con un tamaño entre 200 y 500 nm.

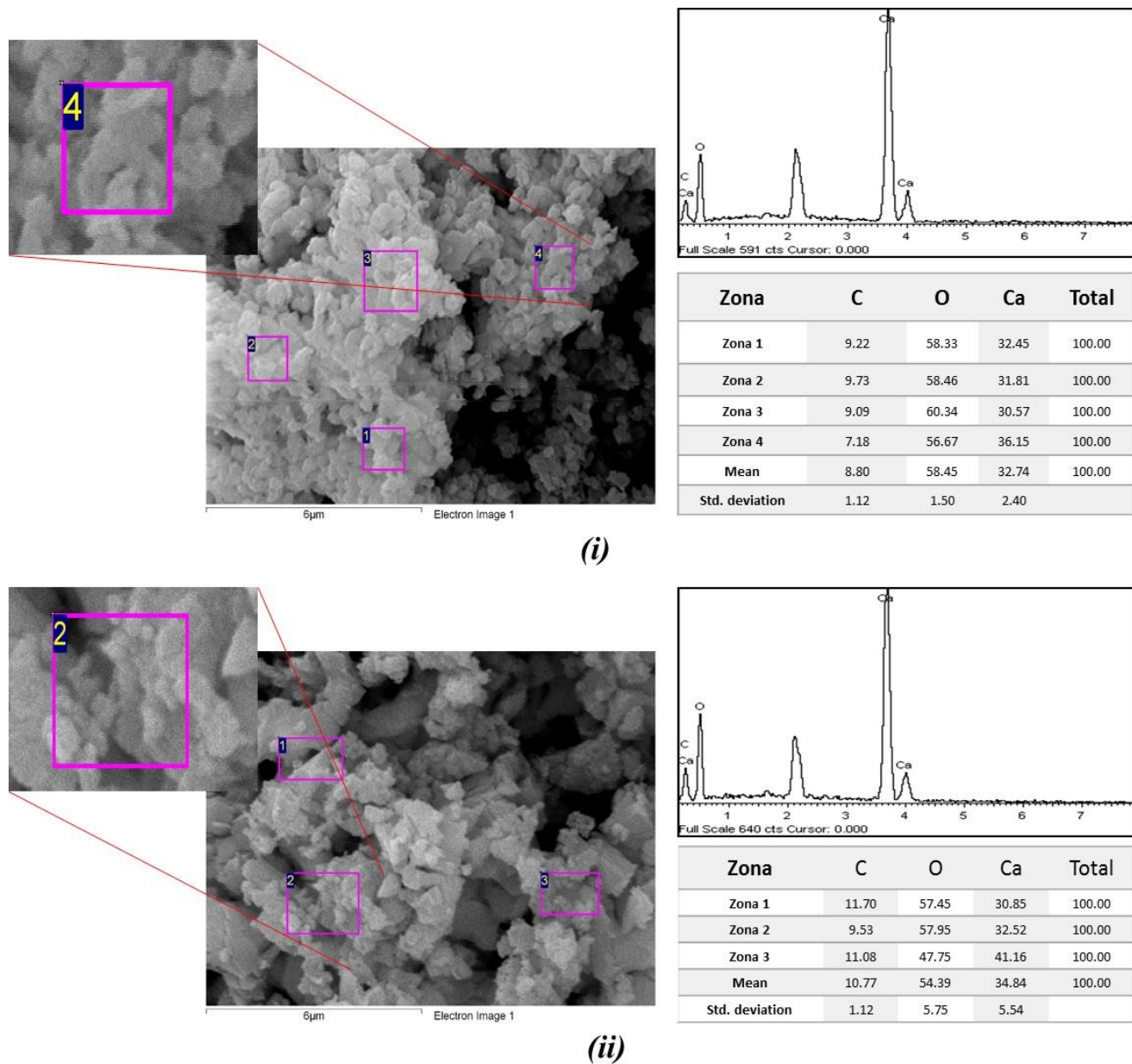


Figura 2.20. Microanálisis por EDS de las muestras de CaO/Ca(OH)₂ sintetizadas por: (i) Precipitación controlada y (ii) Pechini.

En la figura 2.20 se muestran los resultados del microanálisis por EDS realizados a muestras de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizadas por los dos métodos: precipitación controlada (figura 2.20(i)) y Pechini (figura 2.20(ii)) de síntesis empleados. Los resultados indican que, considerando la estequiometría que presenta el compuesto $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tres átomos de oxígeno por dos de calcio), esta estaría ligeramente desviada con algunas zonas ricas en oxígeno y otras con menor cantidad de este elemento. En aquellas zonas ricas en calcio, Ca^{2+} , se podrían presentar vacancias de oxígeno, $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, tal que esta interacción interacción dipolar podría favorecer la formación de especies reactivas de oxígeno [49].

Observando las figuras 2.17 y 2.19 se puede concluir que el método de síntesis y el tratamiento térmico usado para la obtención de los polvos cerámicos de CaCO_3 y $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ respectivamente, tiene una gran influencia sobre la morfología y el tamaño de las partículas obtenidas.

2.4 Conclusión

Haciendo uso de las metodologías propuestas se obtuvieron nanopartículas del compuesto $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $850\text{ }^\circ\text{C}$ de manera reproducible y controlada, independientemente del método de síntesis. Los resultados de DRX y las espectroscopias IR y Raman indicaron la co-existencia, en la muestra, de una mezcla de fases: CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ principalmente. Realmente, lo que se propone es que las partículas que conformaban la muestra estarían constituidas por una estructura tipo core (CaO) – shell ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) o sea que el óxido de calcio, que se obtendría inicialmente, reaccionaría con la humedad de la atmósfera favoreciendo la formación, sobre su superficie, del hidróxido de calcio. Además, durante el proceso de síntesis, independiente del método empleado, se obtuvo a $550\text{ }^\circ\text{C}$ CaCO_3 puro, material que también es de gran interés industrial. En resumen, las rutas químicas utilizadas, precipitación controlada y Pechini, permitieron obtener compuestos de calcio de interés industrial que, según los análisis morfológicos y estructurales, correspondían a nano-compuestos $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ tipo core-shell, a $850\text{ }^\circ\text{C}$, y calcita (CaCO_3), a $550\text{ }^\circ\text{C}$, con un tamaño de partícula entre 200 y 700 nm, para los nano-compuestos, y entre 200 y 600 nm, para el carbonato. En cuanto a su morfología, esta dependió del método de síntesis: principalmente partículas alargadas, para precipitación controlada, y esféricas para complejo polimérico - Pechini. Además, los resultados de espectroscopia de absorción UV-Vis indicaron dos valores del gap de energía, tanto para los nano-compuestos como para el carbonato, que estarían relacionados con el tamaño de partícula; un valor del orden de 5.5 eV para las partículas de tamaño normal y de 6.3 eV para las partículas de menor tamaño.

2.5 Referencias

- [1] Gabriel Bolívar. «Óxido de Calcio (CaO): Estructura, Propiedades y Usos - Lifeder», [En línea]. Disponible en: https://www.lifeder.com/oxido-calcio/?fbclid=IwAR14Tie_PGgMEXVb87zAe102mzLDA1O4_giqMpA-iCny3nW860GTlUmwK80#Nanoparticulas_de_oxido_de_calcio. [Accedido: 12-nov-2018].
- [2] «“Óxido de calcio.” La Enciclopedia Gale de la Ciencia». [En línea]. Disponible en: <https://www.encyclopedia.com/science/encyclopedias-almanacs-transcripts-and-maps/calciu-m-oxide-0>. [Accedido: 10-nov-2018].
- [3] Pubchem. «Calcium oxide». Base de datos de química abierta. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14778>. [Accedido: 15-mar-2019].
- [4] Ruiz P. M., Sanchez M., Puentes E., Rubio E., Tzompantzi F, 2017. Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. International symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions, vol 305, pages 75-81.
- [5] Tabassi Nehal S. H., 2017. Synthesis and Characterization of Encapsulated Metal Oxides Mesoporous Silica and their Curcumin Complexes. Al –Azhar University – Gaza. Deanship of Postgraduate, Studies Faculty of Applied Science, Department of Chemistry. Pages 2-4.
- [6] Harsha H. R., Matha M. C., Yatishb K.V, 2018. Optimization and kinetic study of CaO nano-particles catalyzed biodiesel production from Bombax ceiba oil. Energy, vol 143, pages 25-34.
- [7] R-Joya, M., Raba, A. M., Barba-Ortega, J., 2016. Synthesis of calcium oxide by means of two different chemical processes. Vol. 20, N. 81, pages 188-192.
- [8] Tabassi N. S. H. Synthesis and Characterization of Encapsulated Metal Oxides Mesoporous Silica and their Curcumin Complexes. Al –Azhar University – Gaza, Deanship of Postgraduate Studies, Faculty of Applied Science, Department of Chemistry. Pages 2-4.
- [9] Nasrazadani S., Eureste E., 2008. Application of FTIR for Quantitative Analysis of Lime. University of North Texas (Performed in cooperation with Texas Department of Transportation and the Federal Highway Administration). Pages 9-17
- [10] Aminul I., Siow H. T., Chan E. S., Taufiq-Yap Y. Enhancing sorption performance of surfactant-assistant CaO nanoparticles. Catalysis Science and Technology Research Centre. Faculty of Science, Universiti Putra Malaysia, 43400. UPM Serdang, Selangor, Malaysia.
- [11] Rodríguez J. E., 2001. Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación, BOL. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, vol 40, N 3, pages.173-184.

- [12] Qian H., Lin G., Zhang Y., Gunawan P., Xu, R., 2007. A new approach to synthesis uniform metal oxide hollow nanospheres via controlled precipitation. *Nanotechnology*, 18, pages. 355-602.
- [13] E., R., .P., J., 1999. 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- España.
- [14] Lin H. Y., Wang W. L., 2011. Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting *Catalysis Today* 174, pages 106–113.
- [15] M. P. “Pechini”, U.S. Patent 3 330, 697, july-1967.
- [16] Kakihana M., 1996. “Sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 6, pages 7-55.
- [17] Lessing P. A., 1989. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 68 (5), pages 1002-1007.
- [18] Kakihana, M.; Yoshimura, M., 1999. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 72, pages 1427-1443.
- [19] Lalena, J.; Cleary, D.; Carpenter, E.; Dean, N., 2008 *Inorganic Materials synthesis and fabrication*. New Jersey, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- [20] Danks A. E.; Hall S. R.; Schnepf Z., 2016. The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, vol. 3, pages 91-112.
- [21] «“Unidad de Análisis Térmico”». Universidad Autónoma de Madrid, 2018. [En línea]. Disponible en: https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm. [Accedido: 11-nov-2018].
- [22] Hammond C., 2000. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, International Union of Crystallography, Oxford University Press.
- [23] Lee B., Komarneni, S., 2005. *Chemical processing of ceramics*. Second edition. Boca Raton. USA, Taylor & Francis Group.
- [24] Yogendra K., Madhusudhana N., Mahadevan K. M., 2012. A comparative study on Photocatalytic degradation of Violet GL2B azo dye using CaO and TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, vol. 2, pages 1300-1307.
- [25] Bustamante J., Carrascal L., 2010. Estandarización de la técnica espectrofotométrica (uv-vis) para la cuantificación de antraquinonas presentes en productos a base de aloe vera. Universidad Tecnológica de Pereira.

- [26] West A. R., 1990. Solid state chemistry and its applications John Wiley & Sons Ltd., New York, pages 75-78.
- [27] Khoshhesab Z. M., 2012. Reflectance IR Spectroscopy. Materials Science Engineering and Technology, pages 13-67.
- [28] Skoog D., Niteman H., 2001. Principios de análisis instrumental, Quinta edición, Cap. 6. Madrid: Editorial MacGraw Hill.
- [29] «“Manual de Operación del espectrómetro MICRO-RAMAN RENISHAW”». [En línea]. Disponible en: <http://www.linan-ipicyt.mx/Manual%20de%20Raman.pdf>
- [30] Kumar, C. S, 2012. Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization. Baton Rouge: USA, Springer.
- [31] «“Microscopía de Barrido de Electrones (MEB)”». Vicerrectoría de Investigaciones Universidad de los Andes. [En línea]. Disponible en: <https://investigaciones.uniandes.edu.co/microscopio-electronico-de-barrido-meb/>
- [32] Rojas P., 2008. Estudio mineralización de carbonato de calcio usando como matriz Quitosano y mezclas de Quitosano con polímeros sintéticos hidrosolubles.
- [33] Ercan B., Oral Ç. M., 2018. Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles. Powder Technology, vol. 339, pages 781-788.
- [34] Morales-Flórez V., Santos A., Romero-Hermida I., Esquivias L., 2015. Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering: Kinetics and changes in the nanostructure. Chemical Engineering Journal 265, pages 194–200. .
- [35] «“Calcite R050128”». [En línea]. Disponible en: <http://rruff.info/Calcite/R050128>.
- [36] Arul E., Raja K., Krishnan S., Sivaji K., Jerome Das S., 2018. Bio-Directed Synthesis of Calcium Oxide (CaO) Nanoparticles Extracted from Limestone Using Honey. J Nanosci Nanotechnol. 18(8), pages 5790-5793.
- [37] Naemullah G., Murtaza R., Khenata A., Safeer Z.A., Alahmed S., Bin Omran, 2014. Shift of band gap from indirect to direct and optical response of CaO by doping S, Se, Te. Computational Materials Science 91, pages 43-49.
- [38] Whited R.C., Flaten C.J., Walker W.C., 1973. Exciton Thermoreflectance of MgO and CaO. Solid State Communications 13, pages 1903-1905.
- [39] Suresh P., Balamurugan S., Balamurugan D., 2014. Electronic and optical studies of CaO with oxygen defects: A DFT approach. Der Pharma Chemica 6(4), pages 292-297.
- [40] Galván M., Rodríguez M., Baños L., Hernández J., Noriega J., 2009. Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for their Use in Construction. Journal of Materials in Civil

Engineering. Universidad Autónoma de Querétaro. Centro Universitario Cerro de las Campanas. Pages 625-708.

[41] Margaretha Y., Sanaga H., Ayucitra A., Ismadji S., 2012. Calcium oxide from Pomacea sp. shell as a catalyst for biodiesel production. International Journal of Energy and Environmental Engineering.

[42] Zeeshan N., Rafiuddin, 2018. Solid electrolytes based on $\{1 - (x + y)\}ZrO_2-(x)MgO-(y)CaO$ ternary system: Preparation, characterization, ionic conductivity, and dielectric properties. Journal of Advanced Research, vol. 9, pages 35-41.

[43] Park J.H., Min D.J., Song H. S., 2015. FT-IR Spectroscopic Study on Structure of $CaO-SiO_2$ and $CaO-SiO_2-CaF_2$ Slags. Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea, pages 120-149.

[44] Choudhary R., Koppala S., Swamiappan S., 2015. Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis. Journal of Asian Ceramic Societies, pages 173-177.

[45] Shaheen A., Sultana S., Mushtaq A., Asma M., Mahmood T., 2018. Assessing the potential of different nano-composite (MgO , Al_2O_3-CaO and TiO_2) for efficient conversion of Silybum eburneum seed oil to liquid biodiesel. Journal of Molecular Liquids, pages 511-521.

[46] Socrates G., 2001. Infrared and Raman characteristic group frequencies. Third edition. John Wiley & Sons Ltd. Chichester.

[47] Hariharan M., Varghese N., Cherian A. B., Sreenivasan P.V., Jenish P., Asmy K.A., 2014. Synthesis and Characterisation of $CaCO_3$ (Calcite) Nano Particles from Cockle Shells Using Chitosan as Precursor. International Journal of Scientific and Research Publications, vol 4.

[48] Vázquez T., Blanco M., 1981. Tabla de frecuencias y espectros de absorción infrarroja de compuestos relacionados con la química del cemento. Materiales de construcción. España. Pages 35-36.

[49] Henderson B., Tomlinson A. C., 1969. Some studies of defects in calcium oxide-ii. Intrinsic lattice defects. Departamento de Física, Universidad Keele, Staffordshire, Inglaterra. Phys. Chem. Solids Vol 30, pages 1801- 1809.



CAPITULO 3

**Capacidad de remoción
y/o degradación de
nanoestructuras de
 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$**

3.1 Aspectos generales

3.1.1 Estudios preliminares del calcio para remediación medioambiental

El calcio presenta unas características particulares que lo hacen un elemento muy interesante y prometedor en diferentes campos tecnológicos, específicamente para aplicaciones medioambientales. El hidróxido de calcio o cal apagada, así como otros productos derivados, son útiles y especialmente eficaces en tratamientos que buscan acelerar la cinética de las reacciones, aumentar la eficiencia de la absorción y garantizar una elevada capacidad de captación especialmente de contaminantes gaseosos. Además, la adecuada combinación de los anteriores parámetros ha conducido a la obtención de compuestos de calcio con elevada reactividad. Esto ha propiciado que el hidróxido y otros compuestos con calcio se utilicen en la regulación del pH de su entorno, así como en el encapsulamiento de metales para higienizarlo; no hay que olvidar que puede reaccionar con la sílice favoreciéndose la formación de estructuras tipo puzolana con ciertas funcionalidades [1].

En los últimos años se han venido evaluando con éxito materiales dieléctricos considerando su capacidad degradante sobre diferentes moléculas orgánicas. Entre estos compuestos no semiconductores, los materiales que contienen calcio han sido estudiados con bastante interés debido a su bajo costo y disponibilidad, destacándose el óxido de calcio (CaO). Este óxido es particularmente interesante debido a su frecuente uso como catalizador y quimiadsorbente efectivo en diversos procesos. Adicionalmente, el CaO es utilizado como: agente degradante de desechos tóxicos, aditivo en materiales refractarios o dopante para modificar propiedades eléctricas y ópticas [2]. Por otro lado, las nanopartículas de CaO (CaO-NPs) han sido empleadas como un catalizador eficiente porque no son explosivas, presentan características ecológicas, son reciclables y de fácil manejo, características que permiten su uso en transformaciones orgánicas [3]. Específicamente, las CaO-NPs han utilizadas para degradar azul de metileno [4], violeta GL2B, índigo carmín, rojo brillante y colorantes azoicos [5], entre otros, temática que es de interés para este trabajo.

3.1.2 Características y uso de las tintas

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes que imparten color a una sustancia o sustrato incoloro, a través de una absorción selectiva de luz [6]. El grupo cromóforo es el responsable de otorgar color a las molécula destacándose entre ellos los grupos: Azo, Nitro,

Azoxi, Nitroso y Tiocarbonilo. Un grupo interesante es el auxocromo que está formado por átomos con carga positiva y que tienen la propiedad de intensificar la acción del grupo cromóforo dentro de la misma molécula de una sustancia; entre los más importantes de este grupo se tienen: las aminas, carboxilos, sulfonatos e hidroxilo. Finalmente, el solubilizador es el que se encarga de propiciar la compatibilidad con diferentes solventes y está dado por la presencia de iones como: $-\text{SO}_3^-$, Na^+ , $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$, $-\text{NH}_2^+$, $-\text{O}^+\text{Na}^+$ [6][7]. Debido a que la estructura química de los colorantes artificiales es muy estable, los ha convertido en un problema ambiental que afecta, principalmente, a los cuerpos de agua. Estos colorantes son resistentes a la biodegradación y a los tratamientos a que se someten para su disposición final, aumentando las posibilidades de sufrir transformaciones a compuestos más peligrosos, por ejemplo a aminas aromáticas que son potencialmente cancerígenas [6].

Específicamente, en cada una de las etapas de transformación a que se someten las materias textiles, estas se ven sometidas a una serie de tratamientos en los que se utilizan productos químicos disueltos o dispersos en un líquido, normalmente agua, que se convierte en el medio de transporte del colorante a la fibra textil. 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, se les da el nombre de industrias del “ramo del agua”.

En general, un colorante es una sustancia capaz de teñir un determinado material (base) que industrialmente se denomina “materia prima”, el cual puede ser una fibra textil, cuero, papel, un plástico o polímero, alimentos, etc. Al adicionar el colorante, utilizando la técnica adecuada, este genera un color más o menos permanente. Su solubilidad depende del medio en el que se aplique y del producto final, diferente a un pigmento que está compuesto por partículas pequeñas, de un compuesto coloreado, las cuales son insolubles [8]. Las principales características que consideran los compradores de colorantes son: el color, la resistencia a la luz y la adherencia al sustrato para que el color no se pierda por desgaste o por lavado. También es importante el nivelado del colorante, es decir, la uniformidad del color por área de superficie cubierta; adicionalmente se tiene en cuenta la facilidad de aplicación y compatibilidad con otros colorantes. Buena parte de los colorantes sintéticos utilizados en las industrias textil, de alimentos y de los plásticos entre otras, son compuestos orgánicos cuya absorción de luz, en las regiones del ultravioleta y visible, propicia

transiciones electrónicas en los niveles σ ó π , que forman los enlaces covalentes, o en los orbitales de no enlace, denominados “n” [8]. A nivel industrial, las familias de tintas más utilizadas, en el proceso para adecuar las fibras, son [9]:

- Colorantes reactivos genéricos. Estos 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. Los que cuentan con una gama de matices amplia y cuyos procesos de aplicación son simples. Estos presentan baja solidez a la materia prima cuando se utilizan 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. Estos presentan una excelente solidez a todos los agentes: agua, luz, etc, pero son los más costosos y su aplicación es tan compleja como la de los colorantes con base en sulfuroso. Por otro lado, los colorantes azoicos insolubles que son colorantes tipo tina, aunque siguen teniendo cierta importancia como tinturas y en los estampados, presentan limitaciones para su aplicación y su intensidad.

3.1.2.1 Rodaminas

Los colorantes láser más importantes de la familia de los xantenos son las rodaminas, de interés para este trabajo. Son sales de naturaleza polar y por lo tanto solubles en agua, que se caracterizan por tener bajos rendimientos de cruce entre sistemas, bajas constantes de velocidad de los procesos no radiantes, y bajas secciones eficaces de absorción desde sus estados excitados. Entre los colorantes tipo de rodamina se destacan: la rodamina 6G, la rodamina 110 y la rodamina B. Además, estas moléculas generan emisión de fluorescencia en la región del visible, entre los 500 y 600 nm, presentando altos valores de eficiencia cuántica (relación entre los fotones absorbidos y emitidos) y coeficientes de extinción [10].

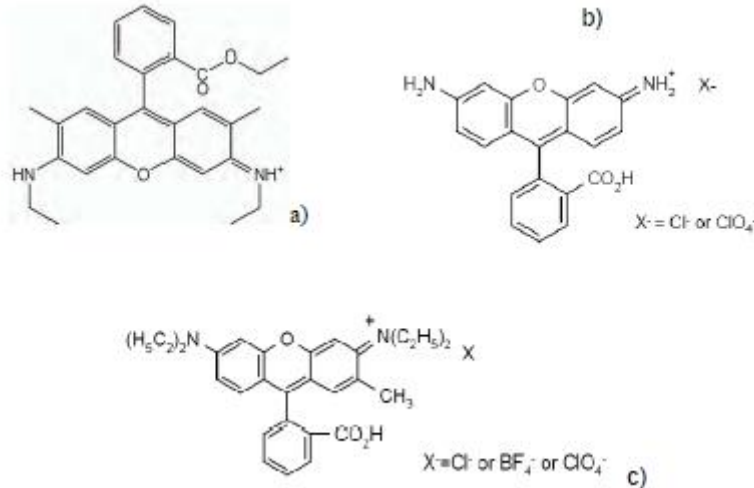


Figura 3.1 Estructura química de la a) Rodamina G6, b) Rodamina 110 y c) Rodamina B respectivamente [11].

3.1.3 Métodos convencionales de remoción de tintas

Las características tóxicas de los colorantes, ya que normalmente presentan alta resistencia química y biológica, han motivado el interés del campo de los procesos de descontaminación a desarrollar técnicas diversas y cada vez más eficientes para remover o eliminar estos compuestos para reducir sus efectos nocivos en el medioambiente. Dichas técnicas permiten separar los colorantes del agua o reducirlos a compuestos más simples, de menor toxicidad, y que pueden descomponerse en un menor periodo de tiempo bajo las condiciones ambientales. Se han desarrollado tecnologías de naturaleza fisicoquímica, tales como: filtración con membranas o adsorción empleando 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 [12]. Además, se sigue investigando en la recuperación y reutilización de los colorantes y los reactivos que contienen los efluentes del proceso de tinturado, pero esto no es posible con algunas familias de colorantes, concretamente con los reactivos genéricos [9].

Los anteriores tratamientos convencionales, empleados para la descontaminación de aguas, son procedimientos que resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza exigido por la ley o posibilitar el uso posterior del efluente tratado. Esto ha llevado a que consideraran, como

una muy buena alternativa, las denominadas tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs o PAOs, respectivamente) que no son tan ampliamente aplicados como debería ser y 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 [13]. Los métodos pueden usarse solos o combinados, entre sí o con los métodos convencionales, y pueden aplicarse, también, a contaminantes en aire y suelos permitiendo, incluso, la desinfección por inactivación de bacterias y virus [13].

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 [13], quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias altamente oxidantes, como es el caso del radical hidroxilo (HO⁻) 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.

3.1.4 Uso de la nanotecnología para remover tintas

Por lo mencionado anteriormente es evidente el impacto medio-ambiental generado por el uso de colorantes en ciertos procesos, por ejemplo en la industria textil debido a los vertimientos de residuos tóxicos a los lechos de agua, constituyéndose en fuentes de elementos contaminantes ya que generan en el agua características nocivas para la salud humana. Esto ha llevado a que la legislación mundial se torne más estricta con relación a las concentraciones mínimas permitidas de este tipo de contaminantes en el agua residual. Esto ha incentivado el interés de buscar alternativas con el fin de abordar la solución de estos problemas ambientales. Así como los PAOs han mostrado ser una muy favorable alternativa, la nanotecnología ha comenzado a despertar el interés de los investigadores que la consideran como una muy buena opción. En la nanotecnología se sintetizan y conforman materiales, dispositivos y sistemas, a nivel nanométrico, los cuales se pueden emplear, por ejemplo, en

el tratamiento y purificación del agua. Además, combinando la nanotecnología con las tecnologías convencionales: filtración, intercambio iónico, precipitación, adsorción sobre carbón activado, cloración, floculación, osmosis inversa, entre otras, se puede propiciar la eliminación del contaminante y no sólo su transferencia de una fase acuosa a otra, sin destruirlo.

Considerando las características de los compuestos sintetizados en este trabajo, especialmente las de los compuestos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ y concretamente su reactividad química, se consideró, durante el desarrollo de las actividades del presente proyecto, que se podría evaluar de manera preliminar la capacidad de estas nanopartículas en la remoción de los herbicidas residuales, empleados en los cultivos de productos agrícolas, que se acumulan en los lechos de agua y que impiden su posterior uso. Como objetivo de estudio se tomó la remoción de glifosato por los compuestos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizados, debido al uso masivo de este herbicida, o derivados del mismo, en los cultivos tradicionales y en los cultivos ilícitos.

3.1.5 Características generales del herbicida Glifosato

El glifosato [(N-fosfometil)glicina], es un ácido orgánico débil formado por una molécula de glicina y otra de fosfometilo. El número del ácido en el Chemical Abstracts Registry (CAS) es el 114370-14-8 y su fórmula empírica es $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ [12][13]. El compuesto es un polvo cristalino blanco e inodoro, resistente a la volatilización y a la degradación solar, con un peso específico de 1,704 y una solubilidad en agua de 12 g/L (25 °C) en la forma ácida, es insoluble en la mayoría de disolventes orgánicos tales como acetona, etanol, xileno, entre otros [14]. La dosis letal de ingesta por vía oral en ratas, LD_{50} , es 5.6 g de su formulación/kg de individuo [15].

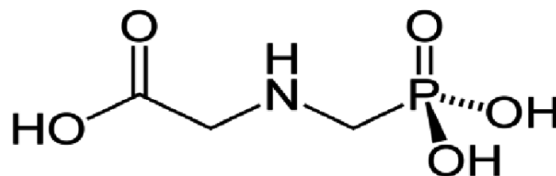


Figura 3.2 Estructura química del glifosato[16].

El glifosato es un compuesto muy polar y anfotérico, que se puede encontrar formando compuestos iónicos diversos, en función del pH del medio, debido al carácter hidrofílico que

presenta. Las constantes de acidez para este herbicida son: pKa1 <2; pKa2 2,441; pKa3 5,518 y pKa4 10,083 [14]. El herbicida químico de tipo sistemático tiene un amplio espectro, que lo que permite eliminar amplia diversidad de hierbas. Este se introduce en la planta a través de las hojas para después moverse con gran rapidez por los vasos conductores llegando en seguida a prácticamente todo el tejido vegetal. Una vez dentro del sistema vascular de la planta, el herbicida inhibe la acción de una enzima (EPSP sintetasa) que es clave en la biosíntesis de ciertos aminoácidos aromáticos necesarios para el correcto desarrollo de la planta. La enzima EPSP sintetasa (5enolpiruvolshikimato 3-fosfato) es utilizada en la síntesis del corismato. El corismato es necesario para la biosíntesis de una amplia variedad de metabolitos aromáticos de la planta, incluyendo los aminoácidos aromáticos esenciales (fenilalanina, tirosina, triptofano) así como el tetrahidrofolato, ubiquinona y vitamina K [15].

3.1.6 Usos y toxicidad del glifosato

El glifosato como ya se indicó anteriormente, es probablemente el herbicida más utilizado en el mundo, y constituye el principio activo principal de productos que se presentan en el mercado bajo un gran número de denominaciones comerciales. Uno de los nombres más conocidos es Round-up, un producto ampliamente usado tanto en zonas verdes municipales como por los equipos de control de hierbas de carreteras y vías ferroviarias, entre otros [17]. En Colombia, el crecimiento paulatino de los cultivos de coca y amapola en los últimos años, ha llevado a que las políticas de control se encaminen a la erradicación de dichos cultivos, basada en la aspersión aérea de glifosato. Desde 1992, se inició la práctica de aspersión con glifosato bajo la presentación comercial Round-up® Ultra, por aplicación aérea, con previa aprobación por la Dirección Nacional de Estupefacientes (DNE), para el control de los cultivos de amapola. En 1994, su uso se extendió a los cultivos de coca mediante aprobación del Ministerio de Salud. Las prácticas de aspersión estuvieron limitadas a lotes de más de 2 ha, bajo la Resolución No. 0001 de febrero de 1994, emitida por el DNE, excluyendo de estas prácticas a aquellos cultivos establecidos en áreas de manejo especial y reservas naturales, en las cuales se aprobó la erradicación manual o mecánica. Sin embargo, en el año 2000, se aprobó el Plan Colombia cuyo eje central es la lucha contra el narcotráfico por medio de la erradicación forzosa de los cultivos ilícitos, con lo cual la Resolución No. 0005 amplió la cobertura de aspersión a cultivos fraccionados (cultivos divididos con barreras vivas o artificiales, plantaciones lícitas, cultivos de pancoger o bosque nativo) o mezclados (lícitos e

ilícitos). Finalmente, con la Resolución No. 0013 del 27 de junio de 2003 fueron habilitadas las aspersiones aéreas sobre cultivos establecidos en áreas de manejo especial y reservas naturales [14][18][19][20].

El glifosato es altamente eficaz y muy persistente como se ha dicho anteriormente. Tiene la capacidad de migrar desde las raíces a la tierra y puede incrementar la persistencia de dos a seis veces más en suelos respecto a lo que se ha detectado en los restos vegetales muertos [17]. Una vez en el suelo puede movilizarse (por competencia con el fósforo presente) y afectar a otras plantas que no eran el objetivo original, o bien diluirse en agua de lluvia y afectar a otros organismos. El glifosato interactúa con la química y la biología del suelo provocando una serie de impactos que incluyen la reducción de la nutrición de las plantas y el incremento de su vulnerabilidad a enfermedades. El glifosato puede lixiviarse hacia aguas subterráneas y superficiales afectar a la vida silvestre y hasta contaminar el agua potable [17]. El glifosato -y su metabolito AMPA- han sido detectados frecuentemente en el aire y la lluvia, así como en las aguas superficiales de regiones agrícolas [22].

En contra de lo que dice su ficha de seguridad (riesgos), el glifosato sí afecta a los organismos del suelo. El glifosato experimenta interacciones con bacterias y hongos encargados de la fijación de los elementos minerales en el suelo, especialmente a las bacterias fijadoras de nitrógeno asociadas a los nódulos radiculares. También puede afectar a lombrices y otros pequeños organismos encargados de la descomposición de la materia orgánica. Estudios de laboratorio [23], detectaron la permanencia del glifosato hasta siete días en los animales vivos, y se ha identificado como un potente alterador hormonal, que pueden afectar al desarrollo de la pubertad reduciendo la producción de testosterona, aumentando la producción del porcentaje de disfunciones en el esperma, entre otras alteraciones reproductivas. También se ha mostrado la influencia del glifosato en la biología y reproducción de caracoles de aguas dulces, y como resultado, su posible influencia en la expansión de enfermedades de mamíferos como la fascioliasis [24].

El ser humano puede absorber el glifosato por inhalación, por ingestión [25] y también puede penetrar por la piel y mucosas. El glifosato, y especialmente su marca comercial Roundup (debido a otros componentes que se añaden), han mostrado una clara toxicidad y / o riesgos de toxicidad para humanos tanto en ensayos de laboratorio como en estudios epidemiológicos

[26]. Así, numerosos y diversos estudios epidemiológicos han mostrado que: produce síntomas neuromusculares, produce un mayor riesgo de parto prematuro por exposición en combinación con otros biocidas, produce un mayor riesgo de abortos, produce un mayor riesgo de desarrollo de linfomas no-Hodgkin, ya sea por exposición solo al glifosato, o mezclas de pesticidas y herbicidas incluyendo el glifosato y produce una posible mayor incidencia de mieloma múltiple [26].

3.1.7 Mecanismos de remoción del glifosato

Las técnicas más utilizadas para la extracción de plaguicidas en muestras acuosas incluyen la extracción líquido-líquido en continuo (ELLC) y por lotes (ELLB), y la extracción en fase sólida (SPE). Sin embargo, se han implementado técnicas de extracción y concentración mediante membranas líquidas, y la utilización de resinas de intercambio iónico, entre otros [14]. Algunos otros métodos considerados para la eliminación del glifosato son los procesos de oxidación avanzada que generan radicales hidroxilo (OH), para oxidar los compuestos orgánicos, que para el caso es el glifosato. Entre ellos, se destacan el proceso Fenton, y algunos derivados (foto-Fenton y de electro-Fenton), el método de oxidación fotoquímica/catalítica y electroquímica o anódica [27]. Adicionalmente se ha trabajado con electrodos de óxidos metálicos [28] y electrodos de diamante dopados con boro (BDD) [29], mostrando los resultados que es posible alcanzar una completa mineralización del herbicida (glifosato), señalando el papel clave del electrolito de soporte de eficiencia del proceso que se explica en términos de la electrogeneración de especies oxidantes [27].

3.2 Aspectos experimentales

3.2.1 Caracterización del colorante de interés: rodamina B

Para evaluar la capacidad de remoción de colorantes por parte de los compuestos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ se utilizó como tinta modelo la rodamina B a la cual se le realizó la respectiva caracterización.

3.2.1.1 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

Los espectros ultravioleta-visible del colorante y la evolución temporal de las diferentes soluciones de rodamina sometidas a tratamientos con las nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, para determinar la degradación y/o remoción del colorante, se obtuvieron empleando el espectrofotómetro UV-1280 marca Shimadzu del laboratorio de control ambiental en el Centro de teleinformática y producción industrial (SENA), regional Cauca. El espectro UV-Vis de todos los sistemas se registraron en el rango de 190-700 nm.

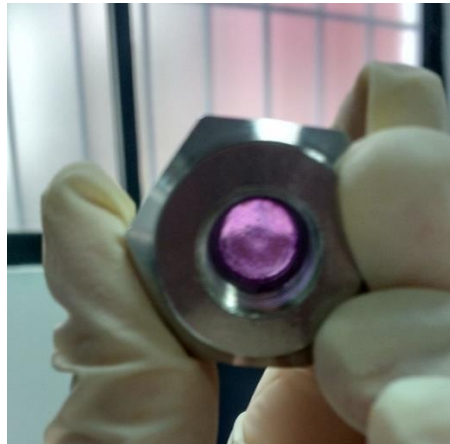


Figura 3.3. Pastilla de Rodamina B.

3.2.1.2 Espectroscopia infrarroja (IR)

Para el análisis de la rodamina B y de los diferentes sedimentos de los sistemas evaluados para determinar la degradación y/o remoción del colorante por parte de los compuestos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, así como de los productos generados durante el proceso (sobrenadante), se tomaron pequeñas muestras que se homogenizaron mezclándolas con bromuro de potasio (Fischer grado espectroscópico 99 %), en un mortero de ágata. La mezcla obtenida se sometió a presión, mediante un troquel de acero inoxidable-318, hasta formar una pastilla (figura 3.3). La pastilla se colocó en el porta muestra del espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200, provisto del software EZOMINIC 32, para obtener su espectro IR; el número de barridos fue

de 32 a una resolución de 16 cm^{-1}/s . Este ensayo se realizó en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.

3.2.2 Determinación de la capacidad de las nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ para remover y/o degradar rodamina B

3.2.2.1 Curva de Calibración

Ya que para evaluar la capacidad de remoción de rodamina B por parte de los compuestos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ se utilizó la espectroscopia UV-Vis, inicialmente se determinó la relación entre la absorbancia registrada por el espectrofotómetro y la concentración de colorante en solución, obteniéndose la curva de calibración de la rodamina B. Para ello se prepararon soluciones del colorante con distintas concentraciones entre 7 ppm y 18 ppm (figura 3.4) a las que se les realizó el correspondiente barrido espectral. De cada uno de ellos se registró la intensidad (valor de absorbancia) correspondiente al pico máximo de absorción ubicado, para la rodamina B, a un valor de longitud de onda de 554 nm.



Figura 3.4. Soluciones de rodamina B usadas para la determinación de la curva de calibración. De izquierda a derecha 7, 10, 12, 13, 15 y 18 ppm.

3.2.2.2 Evolución temporal de la concentración de rodamina B en sistemas que contenían diferentes concentración de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Con el objetivo de evaluar la capacidad de remoción y/o degradación de moléculas orgánicas, por los polvos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizados, se utilizaron soluciones acuosas de rodamina B. (molécula orgánica tomada como un referente de las tintas). El efecto de la presencia del compuesto obtenido, en la disolución de rodamina B, se evaluó utilizando espectroscopia

UV-visible. Para ello se registró, a diferentes tiempos del ensayo, la variación de la intensidad de la banda de absorción característica de la tinta, 554 nm, cuyo valor de intensidad de absorción se correlacionó con la concentración del colorante en solución usando la curva de calibración previamente obtenida. Un esquema del procedimiento experimental empleado se muestra en la figura 3.5 y los datos de concentración obtenidos se graficaron como función del tiempo.

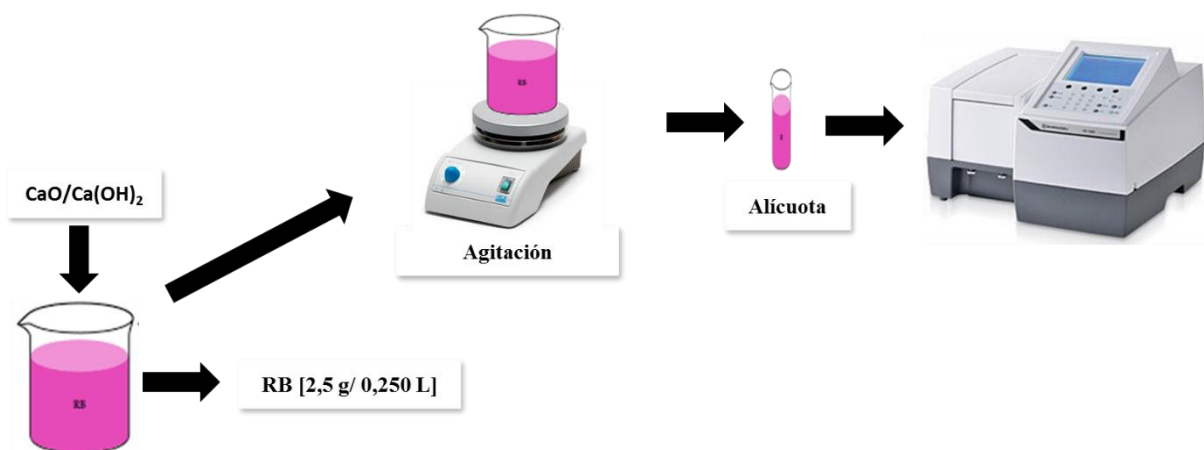


Figura 3.5. Esquema del proceso experimental utilizado para determinar la remoción y/o degradación de rodamina B, en solución, por los compuestos de CaO/Ca(OH)₂ sintetizados.

El estudio de remoción de rodamina B se realizó, inicialmente, considerando el tipo de síntesis empleado: precipitación controlada y pechini. Los estudios posteriores se realizaron con muestras sintetizadas por uno de los métodos, elección que se realizó con base a los resultados preliminares. Las concentraciones del óxido de interés se evaluaron depositándolas en soluciones que contenían 10 ppm de rodamina B. El sistema fue sometido a la variación de diferentes parámetros, tales como: variación de las concentraciones del compuesto, incidencia de radiación UV sobre la suspensión, diferentes valores del pH del sistema, y disponiendo distintas temperaturas para la realización del ensayo, buscando determinar el efecto de estos parámetros en la remoción y/o degradación de la rodamina B. Para todos los procedimientos, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (UV-1280 SHIMADZU) para registrar los espectros UV-Vis de las distintas alícuotas del sistema tomadas en diferentes instantes del ensayo.

3.2.2.2.1 Variación de concentraciones de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Con el fin de determinar el efecto del óxido de calcio sobre la rodamina B, se realizó el estudio de su cinética de absorción. Para ello se tomaron diferentes concentraciones de los polvos sintetizados (10, 50, 100, 500, 1000, 2000 y 5000 ppm) y se dispersaron en 250 mL de una solución de rodamina B, con una concentración de 10 ppm, en continua agitación, a temperatura ambiente, y en completa oscuridad. El pH de las dispersiones obtenidas fue de aproximadamente pH 9.

Obtenida la dispersión, se extrajeron alícuotas de la solución cada 20 min, hasta completar dos horas, y se les tomó los espectros UV-Vis. Para el ensayo que se realizó utilizando 1000 ppm del material nanoparticulado, los espectros se tomaron de manera programada durante varios días para tener información sobre el efecto del $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre el colorante durante un largo tiempo de interacción. Los espectros se tomaron en el rango de 400 a 700 nm, donde se encuentra el máximo de absorción de la rodamina B (554 nm), registrándose el valor de la intensidad de absorción para correlacionarlo con la concentración de rodamina B (usando la curva de calibración) y determinar el cambio de este parámetro con el tiempo.



Figura 3.6. (a) Centrifuga CLINICAL 50 empleada para separar las fases sólida y líquida de la alícuota (b) obtenida durante el desarrollo del ensayo, en un tiempo predeterminado.

3.2.2.2.2 *Separación sólido del líquido usando Centrifugación.*

Para garantizar que el espectro de absorción UV-Vis realmente corresponde a la rodamina B disuelta en la fase líquida, o a otros compuestos disueltos producto de las reacciones que pudieron ocurrir en el sistema, las alícuotas obtenidas en los diferentes instantes se sometieron a un proceso de centrifugación por un periodo de 20 min a 2500 rpm, utilizando una centrifuga CLINICAL 50 (figura 3.6). Para ello, de manera similar al procedimiento anterior, se tomó una concentración fija de 1000 ppm de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ en 250 mL de una solución de rodamina B, a una concentración de 10 ppm. El sistema se mantuvo en constante agitación, a temperatura ambiente y en oscuridad.

Se tomaron las alícuotas, en los tiempos previamente definidos, y se sometieron al proceso de centrifugación, para separar el sólido (en este caso las nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ del líquido. Se tomó la fase líquida remanente y fue a esta a la que se le registro el espectro UV-Vis.

3.2.2.2.3 *Efecto de la radiación UV sobre la remoción de rodamina B.*



Figura 3.7. Montaje usado para evaluar el efecto de la radiación UV sobre la suspensión de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ – rodamina B.

Aunque el compuesto de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ presentó un valor de energía del gap de energía de ~ 5.4 y 6.3 eV (figura 2.10), indicando un comportamiento aislante y por lo tanto muy difícil de generar transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción, se

irradiado con luz UV para propiciar transiciones de los electrones ubicados en los estados localizados en el gap que estarían asociados a estados superficiales y a los defectos. El interés era determinar la contribución de estos estados localizados ionizados en la remoción de rodamina B. Para ello se agregó a 250 mL de solución de rodamina B, a una concentración de 10 ppm, 2.5g del material sintetizado. Esta solución fue sometida a la acción de la radiación ultravioleta proporcionada por una lámpara TUV 15W/G15 T8, por un periodo de 2 horas, en continua agitación y a temperatura ambiente (figura 3.7). Se tomaron alícuotas cada 20 min, como en el proceso anterior, y se les registró su respectivo espectro UV-Vis. Este ensayo se realizó durante dos horas.

3.2.2.2.4 Efecto del pH de la suspensión sobre la capacidad de remoción del compuesto CaO/Ca(OH)₂.

También se evaluó el efecto del pH del sistema sobre la capacidad de remoción de rodamina B por el compuesto CaO/Ca(OH)₂, para lo que se tomó una concentración fija de 1000 ppm de CaO/Ca(OH)₂ en 250 mL de una solución de Rodamina B, con una concentración de 10 ppm. A la solución se le agregó ácido nítrico (HNO₃), hasta alcanzar un pH ácido (pH=2), y en ese momento se adicionó el compuesto sólido. El sistema se mantuvo en continua agitación, a temperatura ambiente, y en completa oscuridad. Se tomaron las alícuotas correspondientes, en los tiempos predefinidos, se registraron sus espectros UV-Vis y se determinaron los valores de las variables que se utilizaron para realizar el análisis. La duración del ensayo fue de dos horas.

3.2.2.2.5 Efecto de la temperatura sobre la remoción de rodamina B.

Como la temperatura a la que se realiza el ensayo también puede tener efecto sobre la capacidad de remoción de rodamina B por el compuesto de CaO/Ca(OH)₂, se tomaron dos concentraciones fijas de 1000 ppm de CaO/Ca(OH)₂ en 250 mL de una solución de Rodamina B, con una concentración de 10 ppm, y se sometieron a temperaturas de 45 y 80 °C respectivamente, manteniéndolas en continua agitación y en oscuridad. A las suspensiones, a las diferentes temperaturas de estudio, se les tomaron las alícuotas respectivas, en los tiempos predefinidos (cada 20 min), y se registraron sus correspondientes espectros. En la figura 3.8 se muestra la alícuota tomada a los 60 min del sistema tratado a 80 °C.



Figura 3.8. Alícuota obtenida en el minuto 60 sometida a una temperatura de 80 °C.

3.2.3 Evaluación de la remoción de Glifosato por los compuestos de CaO/Ca(OH)₂.

Como se indicó previamente, durante el desarrollo del proyecto, surgió el interés por evaluar la capacidad de remoción del herbicida denominado glifosato usando el compuesto Ca/Ca(OH)₂ sintetizado. Para ello se empleó una metodología muy similar a la que se utilizó para el estudio de remoción de rodamina B.

Como fuente de glifosato se utilizó el producto comercial Roundap de la empresa Monsanto, compuesto que se caracterizó utilizando las espectroscopias IR y UV-Vis. Para ello se utilizó la misma metodología empleada para la caracterización de la rodamina B.

3.2.3.1 Curva de Calibración

Para obtener la curva de calibración del pesticida, relación entre absorbancia UV-Vis y concentración de glifosato en solución, se prepararon distintas soluciones del herbicida con concentraciones de: 200, 400, 500, 600, 800 y 1000 ppm. A cada una de ellas, de manera independiente, se le realizó un barrido espectral para determinar el valor de la intensidad de absorción de su pico de máxima absorbancia (190 nm) y poder relacionar este valor con la concentración de glifosato correspondiente.

3.2.4 Determinación de la capacidad de las nanopartículas de CaO/Ca(OH)₂ para remover y/o degradar glifosato

Para evaluar la capacidad de remoción y/o degradación de moléculas orgánicas por los polvos sintetizados de CaO/Ca(OH)₂, se utilizaron soluciones acuosas de glifosato (molécula orgánica tomada como un referente de los herbicidas).

El efecto de la presencia de nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ en soluciones de glifosato preparadas previamente, sobre la degradación del herbicida, se evaluó utilizando espectroscopia UV-visible, considerando la variación de la intensidad de la banda de absorción característica del pesticida (190 nm) de espectros de la suspensión tomados en diferentes momentos. El valor de la intensidad de absorción del pico característico se correlacionó con la concentración del glifosato, en el instante correspondiente, usando la curva de calibración previamente obtenida. En la figura 3.9 se ilustra la metodología empleada para realizar el ensayo.

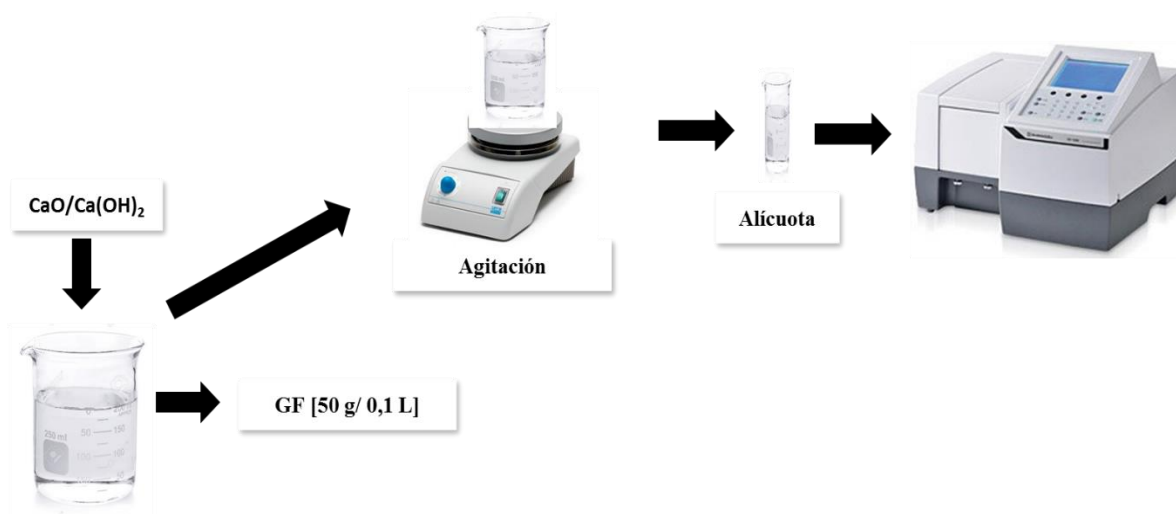


Figura 3.9. Esquema del desarrollo experimental general realizado durante el proceso de remoción y/o degradación del glifosato haciendo uso de los sólidos sintetizados.

Para realizar este estudio se utilizó el compuesto de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizado por el método Pechini considerando que en los resultados previos, evaluando la capacidad de remoción de rodamina B, mostró mejor funcionalidad que el obtenido por precipitación. Para ello se utilizó una concentración de 500 ppm del óxido de interés, en soluciones de 500 ppm y 1000 ppm de glifosato. Se empleó la metodología usada en los ensayos anteriores, tomando alícuotas de la suspensión de manera periódica, registrando el espectro de absorbancia UV-Vis, utilizando el espectrofotómetro Uv-Vis (UV-1280 SHIMADZU), y el valor de la intensidad del pico de máxima absorbancia en cada uno de ellos.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización del colorante: rodamina B

En la figura 3.10 se muestran los espectros de absorción en el UV-Vis (figura 3.10(a)) e infrarrojo (figura 3.10(b)) correspondiente a la rodamina B usada en este trabajo. Para el primer caso, se observa el máximo punto de absorción del colorante sobre 554 nm, que se usó como referencia para conocer la remoción y/o degradación la rodamina B, cuando está en contacto con las nanopartículas. Por su parte el espectro infrarrojo, nos indicó los grupos funcionales que componen el tinte, y que permitieron en su momento comparar, con la estructura formada después de los ensayos de remoción del colorante con el nanocompuesto.

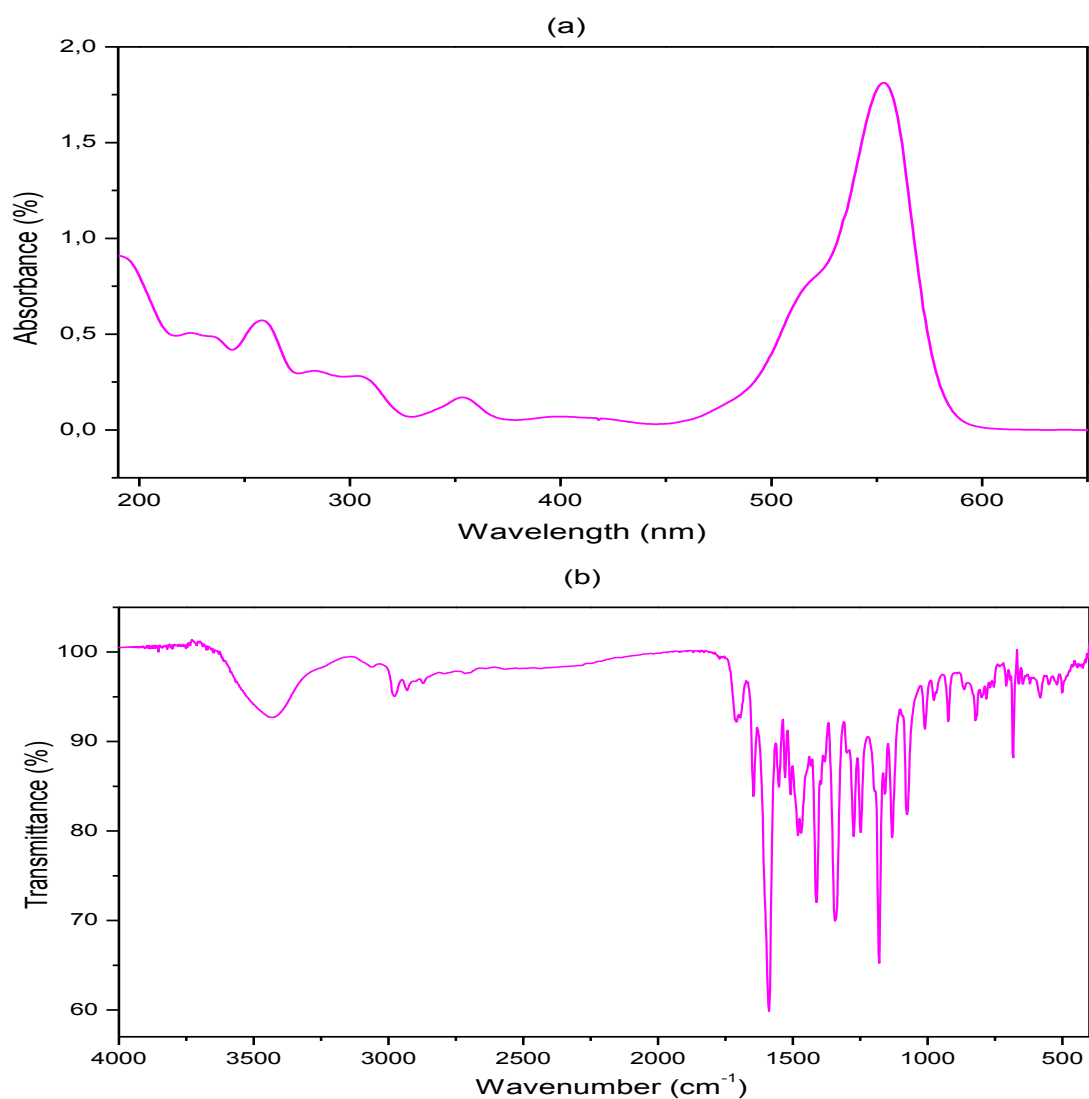


Figura 3.10. Espectros de absorción UV-Vis (a) e infrarrojo (b) de la rodamina B usada en el desarrollo de este trabajo.

3.3.2 Determinación de la capacidad de las nanopartículas de CaO/Ca(OH)₂ para remover y/o degradar rodamina B

Con el fin de utilizar los espectros de absorbancia de UV-Vis para determinar la capacidad del compuesto CaO/Ca(OH)₂ para remover la rodamina B en solución acuosa fue necesario garantizar una relación lineal entre la intensidad del pico de máxima absorción y la concentración de la tinta en la solución. En la figura 3.11 se observa como los valores correspondientes al máximo pico de absorbancia del colorante, para cada concentración seleccionada (5, 7, 10, 13, 15 y 18 ppm), presentaron un comportamiento lineal (como lo indica el coeficiente de determinación: $R^2=0.98216$), definiendo esta región de concentración como un adecuado rango de trabajo. Para todos los ensayos realizados se tomó como concentración del colorante 10 ppm, concentración que se encuentra dentro de la región de interés.

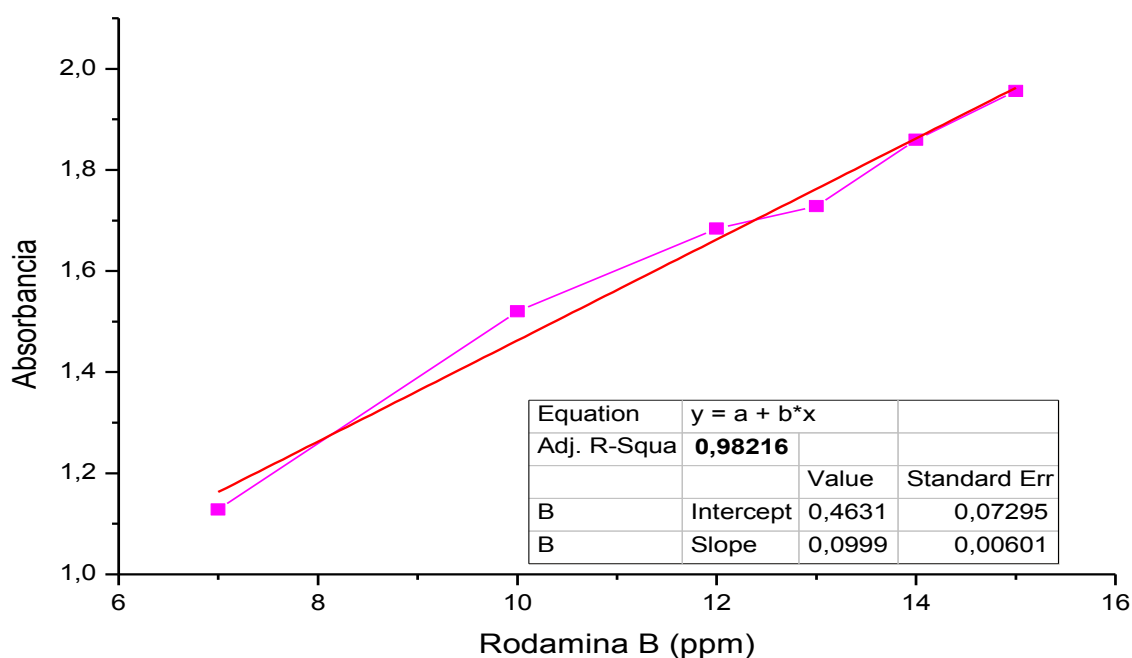


Figura 3.11. Curva de calibración de la rodamina B en la región de interés.

Inicialmente se definió con cuál de los compuestos sólidos se trabajaría, o con los sintetizados por precipitación o los obtenidas por el método Pechini. Para ello se realizó una prueba preliminar tomando una concentración del compuesto CaO/Ca(OH)₂ de 10 ppm, usando para ello tanto los sólidos sintetizados por precipitación como por Pechini, en una solución de 10 ppm del colorante patrón en continua agitación y a oscuras. Se tomaron las alícuotas correspondientes, en los tiempos predefinidos, y se les registro el espectro UV-Vis

poniéndole especial cuidado al pico de máxima absorción. Los resultados obtenidos se indican en la figura 3.12.

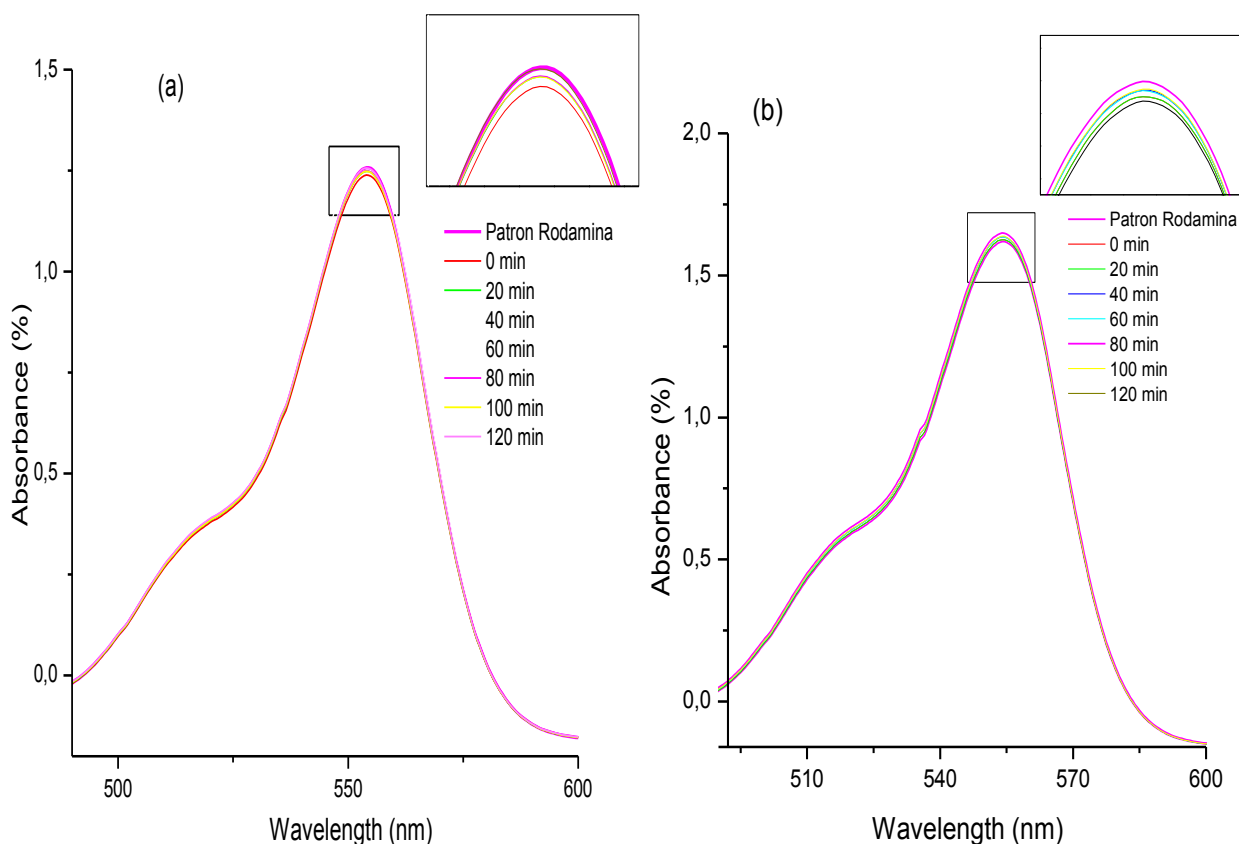


Figura 3.12. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes suspensiones de rodamina B (10 ppm) que contenían CaO/Ca(OH)₂ (10 ppm) sintetizados por: (a) precipitación controlada y (b) Pechini.

En la figura 3.12 se observa poca variación de la intensidad de absorción de la banda a 554 nm para los dos sistemas estudiados. Esto indica que el compuesto CaO/Ca(OH)₂ removería muy poca rodamina B en estas condiciones de trabajo: 10 ppm de rodamina B, 10 ppm del compuesto de calcio y temperatura ambiente. Con base en los resultados de la figura 3.11 y considerando que las partículas primarias son más pequeñas (y por lo tanto más reactivas) en el polvo sintetizado por Pechini, según las fotografías de MEB (figura 2.16), para todos los ensayos restantes se utilizaron los polvos obtenidos por este método de síntesis.

Con el objetivo de conocer más sobre la posibilidad de remoción de rodamina B usando las nanopartículas de CaO/Ca(OH)₂ sintetizadas en este trabajo por el método Pechini, se estudió el efecto de otros parámetros que se pueden considerar durante el ensayo.

3.3.2.1 Efecto de la variación de las concentraciones del compuesto de calcio

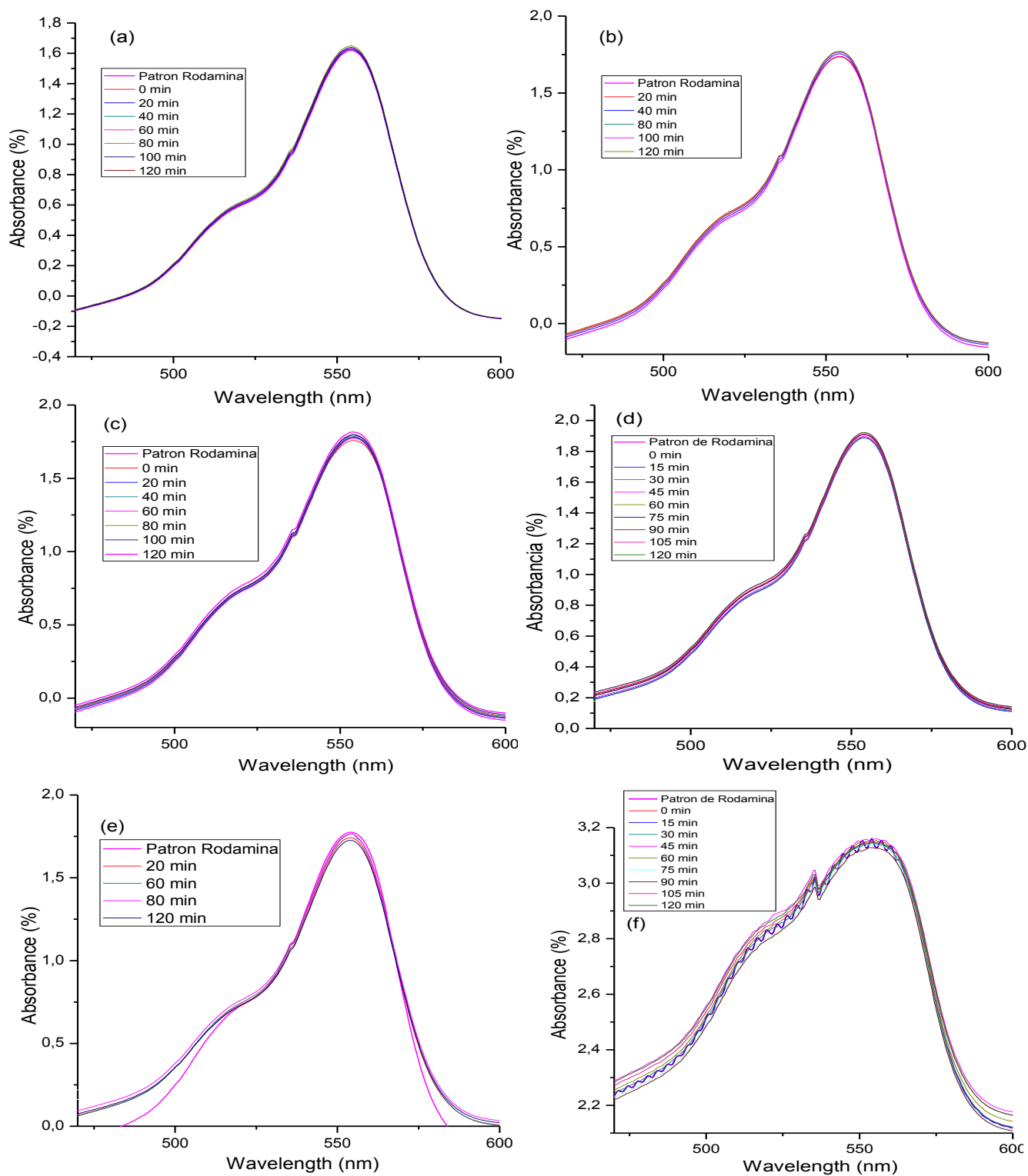


Figura 3.13. Espectros de absorción UV- Vis correspondientes a soluciones de rodamina B (10 ppm) que contenían CaO/Ca(OH)₂ obtenidas por el método Pechini, con las siguientes concentraciones: (a) 10 ppm, (b) 50 ppm, (c) 100 ppm, (d) 500 ppm, (e) 1000 ppm y (f) 5000 ppm

En la figura 3.13 se observan los espectros de UV-Vis correspondientes a soluciones acuosas de rodamina B, con 10 ppm, y que contenían diferentes concentraciones del compuesto CaO/Ca(OH)₂: 10 ppm (figura 3.13(a)), 50 ppm (figura 3.13(b)), 100 ppm (figura 3.13(c)), 500 ppm (figura 3.13(d)), 1000 ppm (figura 3.13(e)) y 5000 ppm (figura 3.13(f)). Como se observa no hay una reducción apreciable de la intensidad de absorción del pico más intenso de la rodamina B. Esto indica que durante el ensayo no se presentó un cambio importante en la concentración de rodamina B en solución.

3.3.2.2. Separación del sólido en suspensión que contenía las alícuotas estudiadas: uso de centrifugación.

Con el fin de analizar únicamente la rodamina B disuelta en el líquido y retirar el material nanoparticulado en suspensión que pudiera estar interfiriendo en la medida, se sometieron las alícuotas tomadas periódicamente a un proceso de centrifugación. Después de separado el material sólido, se procedió a registrar el espectro UV-Vis del líquido residual. En la figura 3.14 se muestran los resultados obtenidos y no se observan cambios significativos que indiquen una apreciable reducción de la concentración de rodamina. Como no se presentó una variación apreciable entre los espectros UV-Vis de la figura 3.14 respecto a los espectros de la figura 3.13, se concluyó que las nanopartículas que podrían estar presentes en las alícuotas, tomadas durante el ensayo, no causaban interferencia apreciable en los espectros de las mismas.

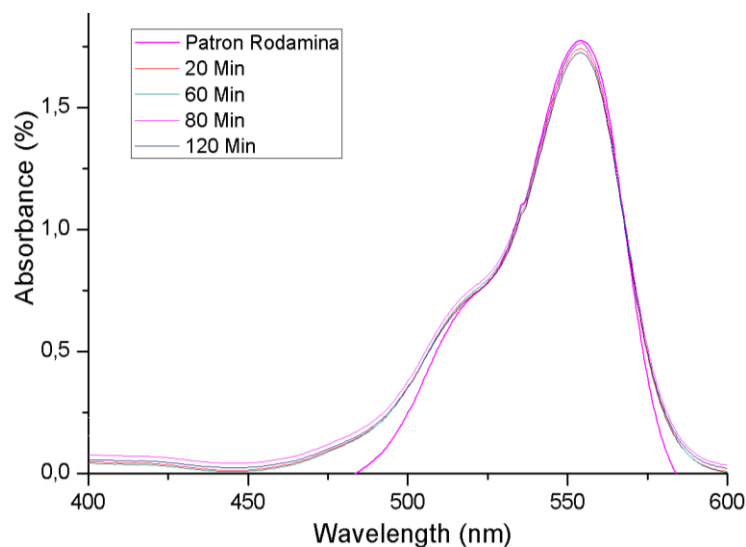


Figura 3.14. Evolución de los espectros UV-Vis correspondientes a alícuotas del sistema rodamina B - nanopartículas de CaO/Ca(OH)₂ tomados en diferentes momentos del ensayo y sometidos a un proceso de centrifugación.

3.3.2.2 Efecto de la radiación UV y pH del sistema sobre la remoción de rodamina B por el compuesto de calcio sintetizado

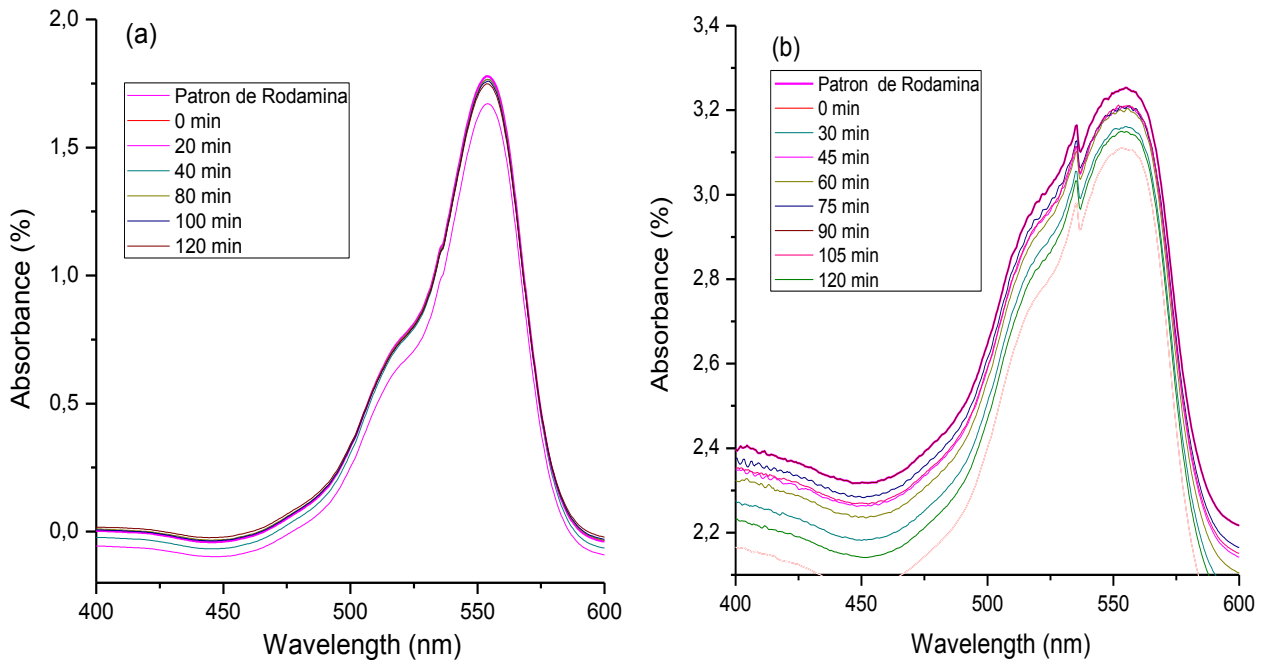


Figura 3.15. Evolución de los espectros UV-Vis correspondientes a alícuotas del sistema rodamina B - nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ tomados en diferentes momentos del ensayo, aplicando radiación UV (a) y modificando el pH del sistema, aun valor de 2, para realizar el ensayo (b).

En la figura 3.15 se muestra los espectros de absorción UV-Vis correspondientes a alícuotas del sistema rodamina B - nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ tomados en diferentes instantes del ensayo, sistema que fue sometido a la incidencia de radiación UV (figura 3.15(a)) y a variación del valor del pH a la que se realizó la prueba (pH 2 - figura 3.15(b)). En el primer caso se buscaba ionizar los electrones que se pudieran encontrar en los estados localizados asociados a los defectos superficiales, electrones que podrían propiciar reacciones de reducción sobre la superficie del compuesto $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ y/o generar especies reactivas de oxígeno (ROS por su nomenclatura en inglés). Observando los espectros UV-Vis de la figura 3.15(a) se ve una sutil variación en los espectros que se podría encontrar dentro del error experimental. Para el segundo caso (figura 3.15(b)), el interés era modificar la carga superficial de las nanopartículas para favorecer al adsorción de la rodamina B sobre la superficie del sólido. Observando la figura 3.15(b), al realizar el ensayo a pH 2 se percibe una pequeña disminución de la concentración de la rodamina B en solución, del 3,21%, que

no es significativa tecnológicamente hablando pero que pone en evidencia la posibilidad de que el compuesto de calcio puede remover rodamina B, en pequeña proporción.

3.3.2.3 Efecto de la temperatura a la que se realiza el ensayo sobre la capacidad de remoción de rodamina B por el $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$

Con el fin de favorecer la interacción entre las nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el colorante, buscando reducir de la concentración de este último por la presencia del compuesto de calcio, se suministró energía térmica a la solución. Se utilizó esta estrategia considerando que la adsorción de la rodamina B sobre la superficie del sólido es un proceso térmicamente activado y que para que se desarrolle se requiere superar una cierta energía de activación. Como no se conoce el valor de esta energía de activación del proceso, el sistema se sometió a la acción de dos valores de temperatura: 45°C y 80°C , usando para ello una plancha de calentamiento.

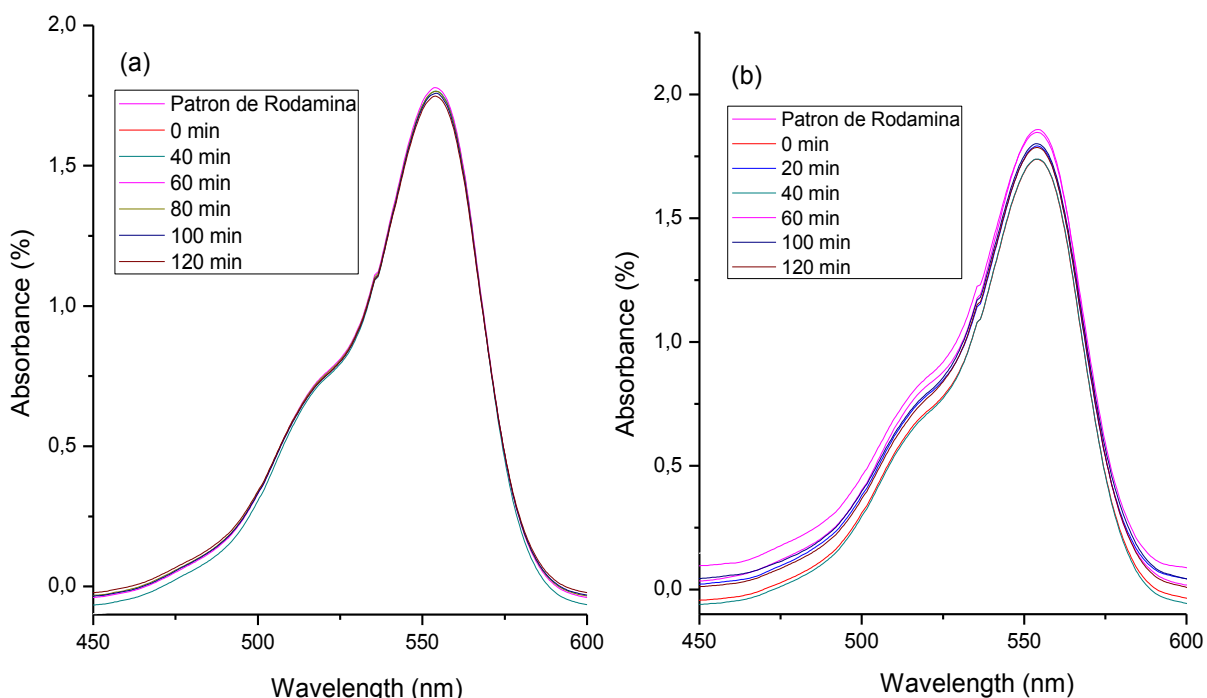


Figura 3.16. Evolución de los espectros UV-Vis correspondientes a alícuotas del sistema rodamina B - nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ tomados en diferentes momentos del ensayo, sometiendo el sistema a calentamiento a: (a) 45°C y (b) 80°C .

En la figura 3.16 se observa la evolución de los espectros UV-Vis del sistema rodamina B – nanopartículas $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ al someter el sistema a calentamiento durante la realización del ensayo. En los espectros correspondientes al sistema calentado a 45°C (figura 3.16(a)) no se

observaron cambios significativos mientras que para el calentado a 80°C (figura 3.16 (b)) se registró una reducción del 3,93 % de la concentración de rodamina B en el sistema. Considerando este último resultado, como sucede para otros sistemas ([10], [11], [29]), se debería someter el sistema a temperaturas mayores a 100 °C para favorecer la adsorción degradativa del colorante. En este caso, tal como se realizó el ensayo, no era posible elevar más la temperatura porque, como se utilizó agua como solvente, se alcanzaría o se superaría su punto de ebullición (100°C), lo que propiciaría la evaporación del líquido. Por lo tanto, es necesario diseñar un reactor que permitiera realizar el ensayo a temperaturas mayores, dispositivo con el que no cuenta el laboratorio en este momento.

3.3.2.4 Envejecimiento de las soluciones de rodamina B tratadas con los compuestos de calcio

Para determinar la interacción de la rodamina B y los compuestos de calcio sintetizados durante largo tiempo, se dejó en reposo estas suspensiones por un periodo de 6 días. Para realizar este estudio, se tomaron los sistemas con concentración de 1000 ppm de CaO/Ca(OH)₂, con 10 ppm de rodamina B, sin y sometidos a tratamiento térmico de 45°C y 80°C durante las dos primeras horas del ensayo. En la figura 3.17 se observan los resultados obtenidos para cada sistema, considerando la evolución de los espectros UV-Vis por días. Los resultados indican que se presentó, por la presencia de las nanopartículas de CaO/Ca(OH)₂ y sin aplicar temperatura durante el ensayo (figura 3.17(a)), una reducción de la concentración del colorante del 3,5% al sexto día, cambio significativo si se compara con la reducción que experimentó el sistema a las dos horas (figura 3.13(e)).

Para los sistemas sometidos a tratamiento térmico durante el ensayo, se obtuvo una reducción en la concentración de rodamina B del 2,47%, para la solución tratada a 45°C (figura 3.17(b)), y del 4,77% para la calentada a 85°C (figura 3.17(c)), siendo para este último sistema donde se obtuvo la mayor reducción de todos los tratamientos estudiados en este trabajo (figuras 3.13 a 3.16). Es importante indicar que los cambios, en los 3 sistemas evaluados, se observaron hasta el sexto día, a partir de ese momento no se percibieron cambios significativos en la concentración de la rodamina B por la presencia del compuesto de calcio.

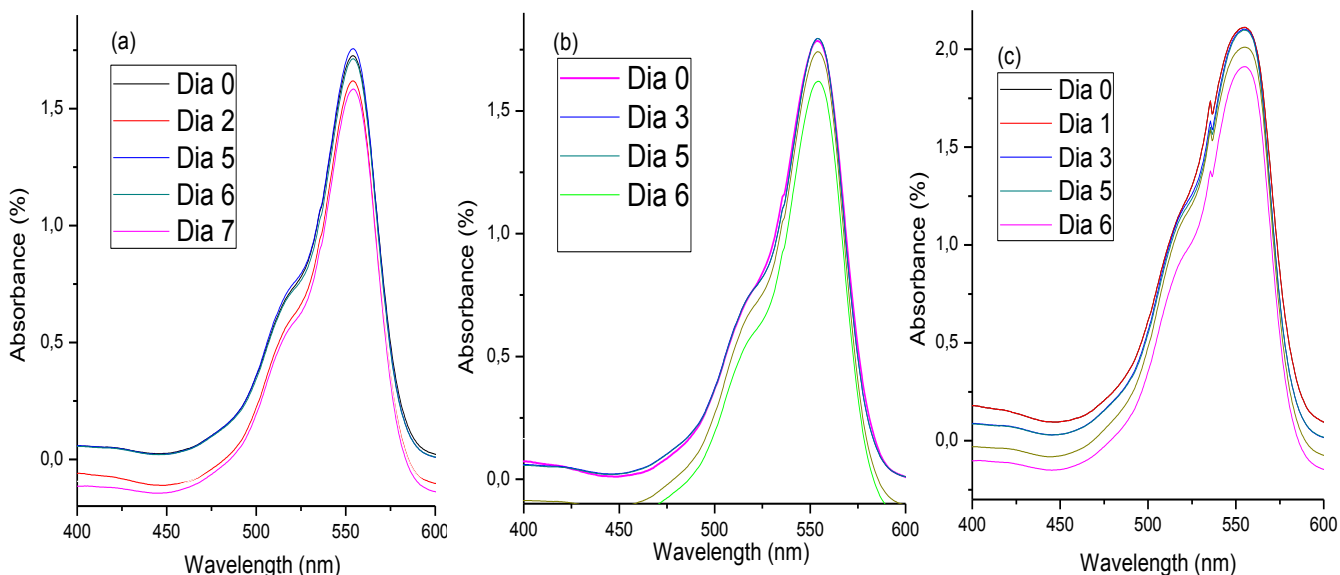


Figura 3.17. Evolución de los espectros UV-Vis correspondientes a alícuotas del sistema rodamina B - nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, con una concentración de 1000 ppm de compuestos de calcio tomados en diferentes momentos del ensayo (días), sin (a) y sometidos a temperaturas de 45°C (b) y 80°C (c) durante las dos primeras horas del ensayo.

En resumen, considerando los resultados de los ensayos realizados anteriormente para determinar la capacidad degradante que presentaron las nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizadas en remover rodamina B en solución acuosa (figuras 3.13 a 3.17), su acción es relativamente baja; el mejor resultado se obtuvo cuando el sistema se calentó a una temperatura de 85°C . Como lo indican trabajos previos [10], [11], [29], para remover y degradar compuestos orgánicos utilizando sólidos es necesario calentar el sistema con el objetivo de lograr el valor de la energía de activación requerido para favorecer la adsorción de la especie y la posible degradación de la misma. Por lo tanto, los resultados poco satisfactorios obtenidos en la remoción de rodamina B por los compuestos de calcio, usando el análisis de alícuotas de suspensiones Rodamina B - $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (diferentes concentraciones de sólido (ppm) y 10 ppm del colorante) en diferentes instantes del ensayo y evolución de sus espectros correspondientes de UV-Vis (figura 3.10), se podría justificar considerando que no se le suministro al sistema la energía térmica necesaria para alcanzar el valor de energía de activación requerido para que el proceso de adsorción del colorante, sobre la superficie de los compuestos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, ocurriera y se estimulara, si pudiera presentarse, la degradación de la rodamina B.

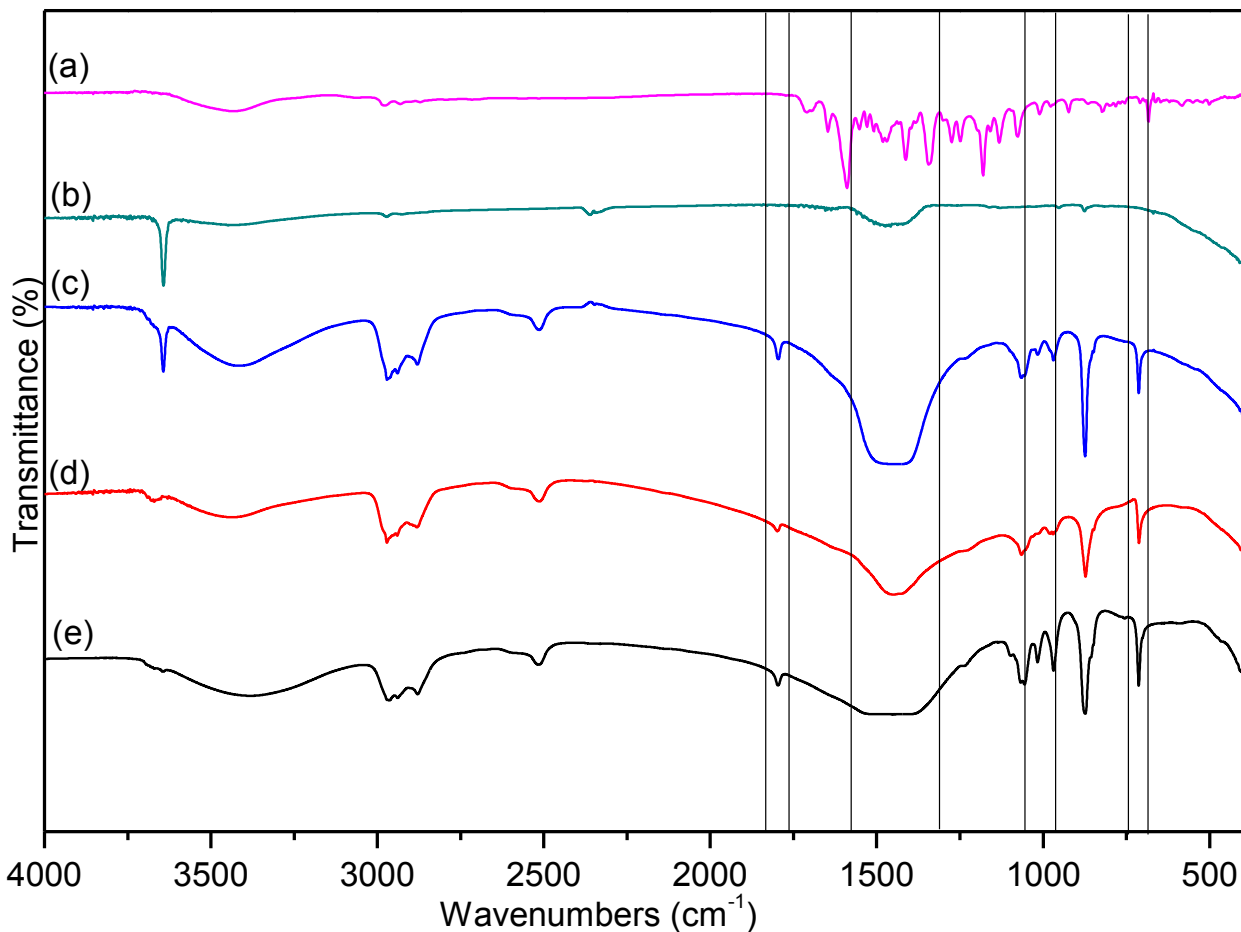


Figura 3.18. Espectros IR correspondientes a la rodamina B (a), polvos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizados (b) y al de los sedimentos de los ensayos realizados con 5000 ppm después de realizado el procedimiento a condiciones normales del ensayo ($\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -RB) (c), pH 2 (d) y sometiendo el sistema a radiación UV (e).

Para complementar este trabajo, se analizaron con espectroscopia IR los residuos sólidos obtenidos después de realizar los ensayos de remoción de la rodamina B (muestras $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -RB), en condiciones normales de temperatura y pH, y para los sistemas en condición ácida, pH 2, y sometido a radiación con UV, con una concentración a 5000 ppm de sólido; además, se analizó un sobre nadante que apareció en la parte superior de estos sistemas. Para comparar los grupos funcionales presentes en los sólidos analizados, se tomaron como referentes los espectros IR correspondientes al óxi-hidroxido de calcio a la rodamina.

Observando los espectros IR de la figura 3.18, se debió de presentar una interacción importante, a nivel superficial principalmente, entre el $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la rodamina B,

generando un producto que propiciaría las nuevas bandas, de intensidad apreciable, que aparecen en los sedimentos y que indican la presencia de nuevos grupos funcionales en 720, 994, 1030 y 1800 cm^{-1} , además de la gran banda que aparece entre 1400 y 1600 cm^{-1} que no corresponden a los asociados a las bandas características de la rodamina B. Esto pone en evidencia de que sí se presentó interacción entre el $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la rodamina B, y que la espectroscopia de absorción UV-Vis no sería, para este caso, la técnica más adecuada para estudiar la evolución de remoción del colorante. Para ello se debería utilizar otra técnica, por ejemplo la espectrometría de fluorescencia que se ha empleado con éxito en otros trabajos realizados en el grupo de investigación [32].

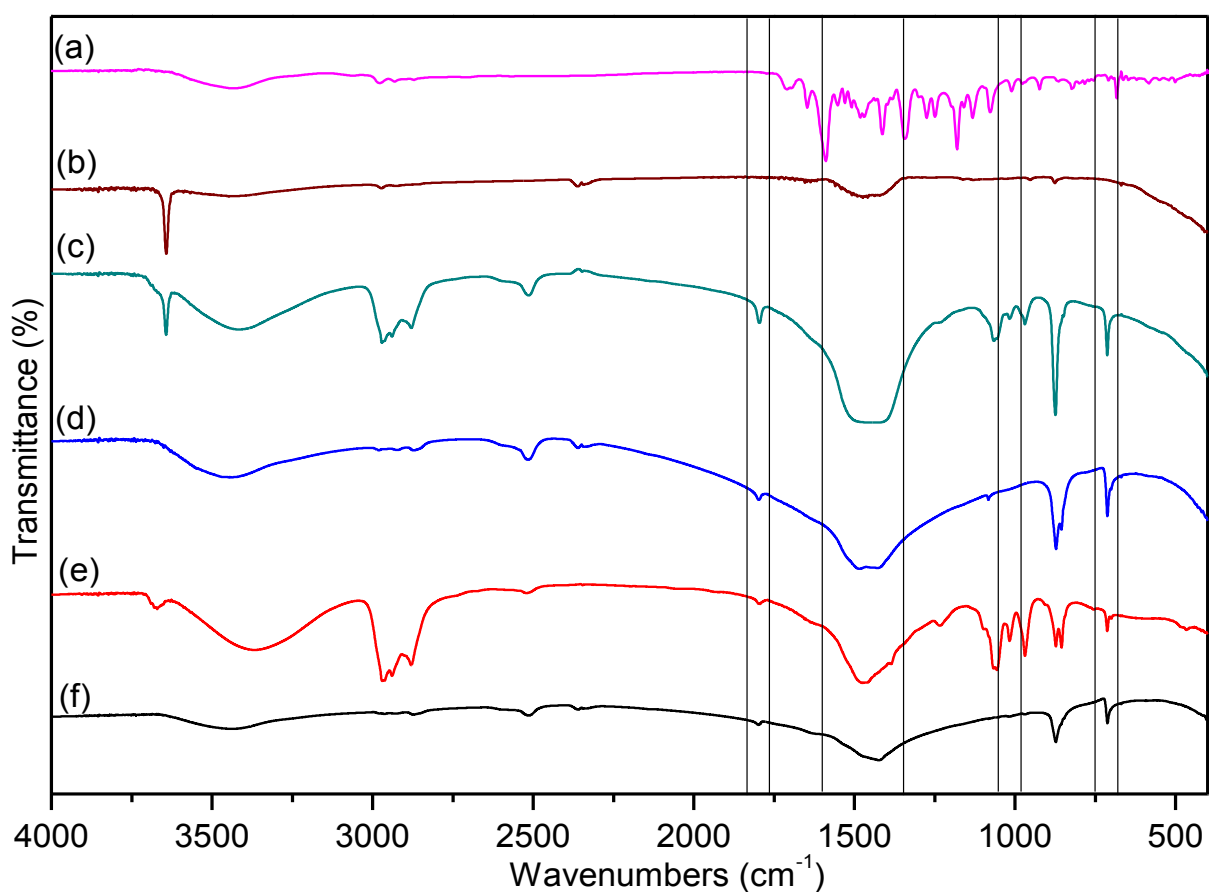


Figura 3.19. Espectros IR correspondientes a la rodamina B (a), polvos sintetizados de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b), sedimento obtenido del sistema con 5000 ppm de sólido (c) y el sobrenadante obtenido de los ensayos con 5000 ppm de sólido (d), a pH 2 (e) y sometido a irradiación UV (f).

Durante el ensayo donde se evaluó la interacción entre el compuesto de calcio sintetizado y el colorante, se generó una especie de sobrenadante en la superficie de la suspensión. En la

figura 3.19 se muestran los espectros IR correspondientes al sobrenadante que se generó en el sistema de rodamina B (10 ppm) – polvo cerámico en una concentración de 5000 ppm (figura 3.19(d)), a un pH de 2 (figura 3.19(e)) y sometido a radiación UV (figura 3.19(f)). Estos espectros se compararon con los correspondientes al colorante (figura 3.19(a)), al CaO/Ca(OH)₂ sintetizado (figura 3.19(b)) y al sedimento de este sistema al finalizar el ensayo (figura 3.19(c)). Nuevamente son evidentes la bandas del producto que se generaría por la interacción entre la rodamina B y los polvos de CaO/Ca(OH)₂, comparando los espectros IR de las figuras 3.19(b) y 3.19(c), bandas que no corresponden al colorante (figura 3.19(a)). Por otro lado, los espectros IR de los sobrenadantes también evidencian la presencia de un producto que se formaría en el sistema (similar al que indicarían los espectros IR en la figura 3.18), por la interacción colorante – compuesto de calcio, mostrando: todas las bandas, para el sobrenadante del sistema a pH 2 (figura 3.19(e)), o algunas bandas, para los sobrenadantes obtenidos en el ensayo normal, con 5000 ppm de sólido (figura 3.19(d)), y el sobrenadante del sistema sometido a radiación (figura 3.19(f)).

Realmente, de acuerdo a lo que muestran los espectros IR de la figura 3.18, las bandas que aparecen en el sedimento (figura 3.19(c)) y las que presentan los espectros de los sobrenadantes (figuras 3.19(d) a 3.19(f)), indicarían la existencia en el sistema de dos productos, tal que para el sistema evaluado a pH 2 (figura 3.198(e)) se desprenderían de la superficie del sólido los dos y para las otras condiciones, normales de ensayo e irradiación con UV, solo se desprendería uno de ellos. Para identificar los productos que se formarían durante la remoción de rodamina B por el compuesto CaO/Ca(OH)₂, habría que realizar un estudio con cromatografía líquida acoplada a un equipo de masas.

3.3.3 Determinación de la capacidad de las nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ para remover y/o degradar otros contaminantes: caso glifosato

En la figura 3.20 se muestran los espectros UV-Vis (figura 3.20(a)) e IR (figura 3.20(b)) del glifosato. Para el primer espectro, se hace evidente el máximo valor de absorbancia en 190 nm del herbicida. Para el caso del espectro IR, se observan las bandas características de los grupos funcionales que componen el glifosato.

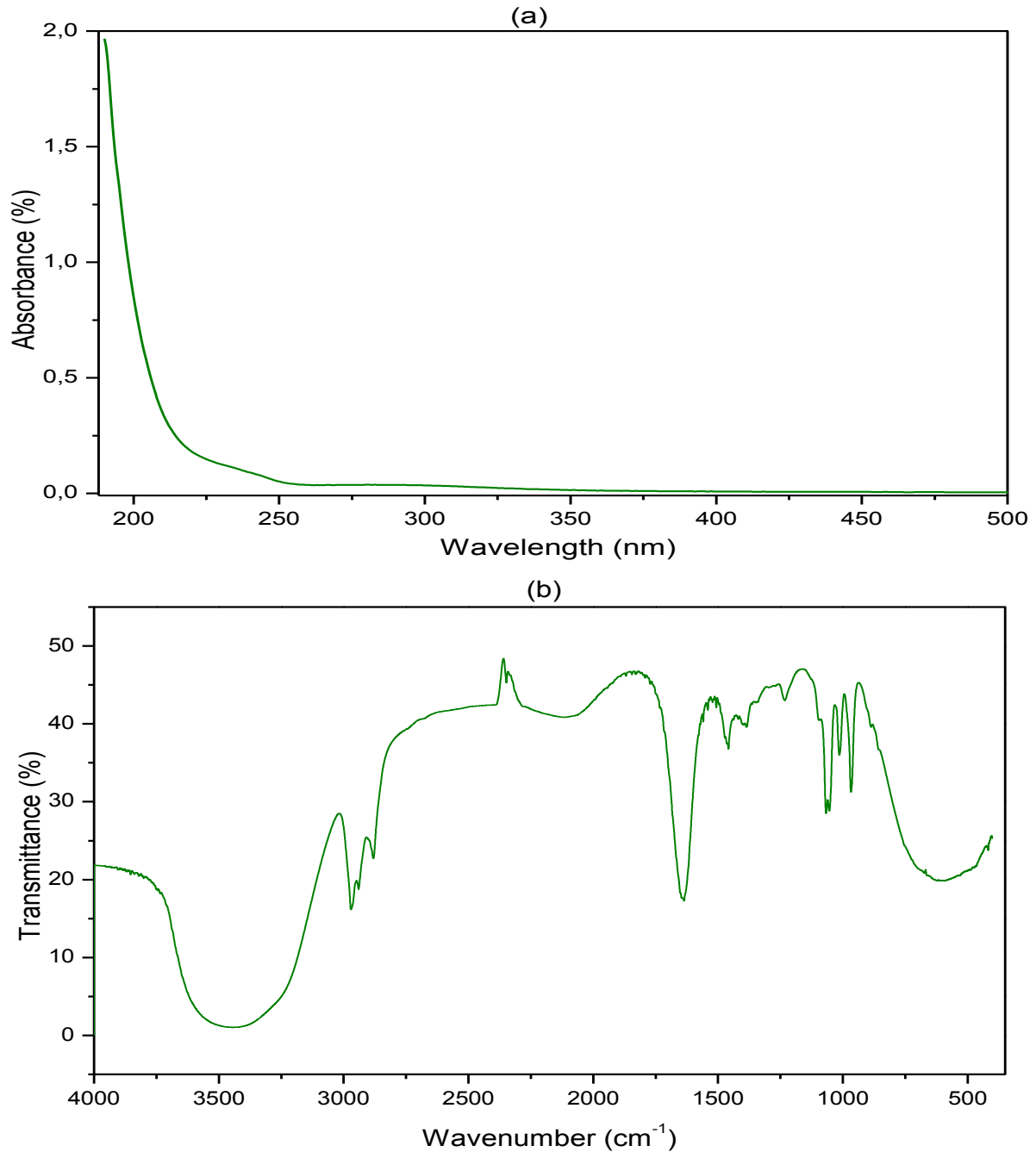


Figura 3.20. Espectros UV-Vis (a) e IR (b) del glifosato utilizado en los ensayos.

Para realizar la evaluación de la capacidad de remoción de glifosato, en solución acuosa, usando compuestos de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, inicialmente se obtuvo la curva de calibración (figura 3.21). Esta curva muestra los valores correspondientes a la intensidad del pico de máxima absorbancia del pesticida - herbicida para cada una de las concentraciones seleccionadas, siendo su comportamiento lineal. La curva de calibración (figura 3.21) permitirá determinar la concentración de glifosato en solución a partir de los espectros UV-Vis de alícuotas del sistema herbicida – compuesto de calcio, tomadas en diferentes instantes del ensayo. La curva concentración de glifosato en el sistema, en función del tiempo, permitirá determinar si el compuesto de calcio remueve o no glifosato de la solución. Para realizar el ensayo, se utilizó una concentración de glifosato de 500 ppm, valor de concentración que se encuentra en la región donde la curva de calibración es lineal (figura 3.20).

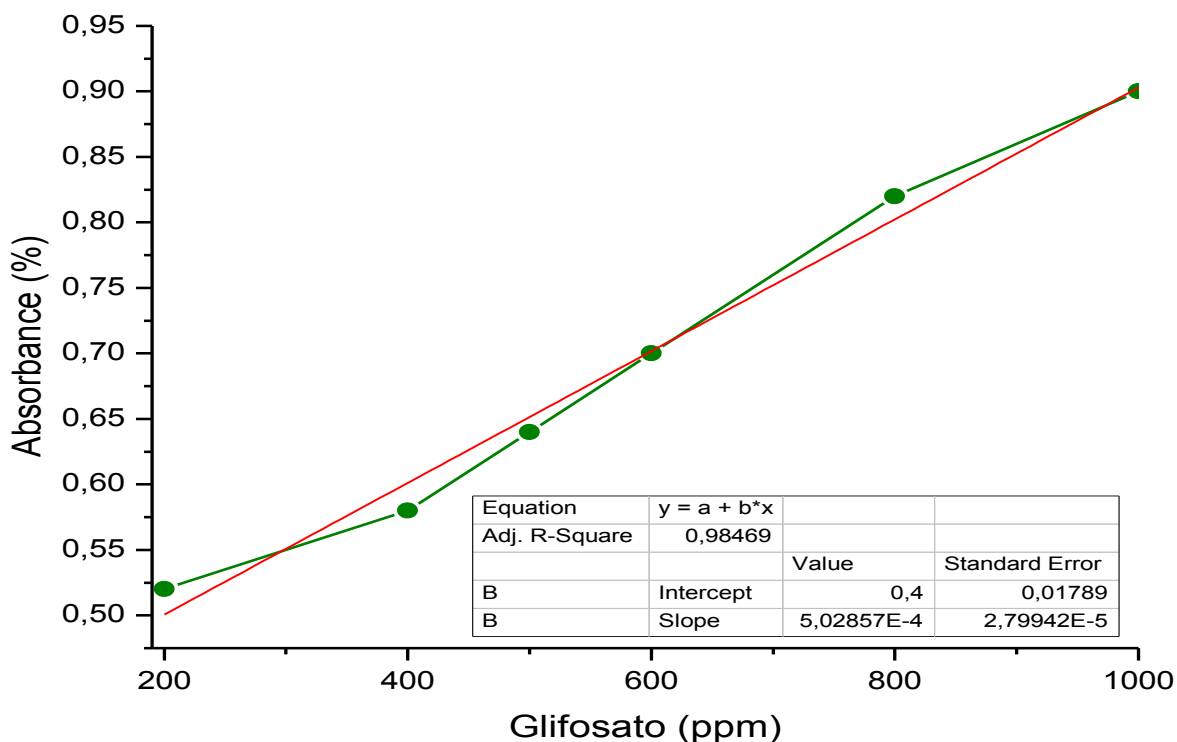


Figura 3.21. Curva de calibración para el glifosato considerando la absorbancia de la banda de máxima absorción ubicada en 190nm.

En la figura 3.22 se muestra la evolución de los espectros UV-Vis correspondientes a alícuotas de la suspensión de glifosato (500 ppm) y compuesto de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (500 ppm) sintetizado por el método Pechini (sistema 1:1), tomadas en ciertos intervalos pre-

determinados de tiempo. Con el objetivo de evitar la interferencia del espectro UV-Vis característico del $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (figura 2.10) sobre el espectro tomado a las diferentes alícuotas, dada la coincidencia del máximo de absorbancia del glifosato (~ 190 nm) con el del compuesto (~ 190 nm y ~ 204 nm), se eliminó tanto el espectro UV-Vis del solvente (blanco) como el correspondiente al sólido del espectro general de la alícuota y es por eso el comportamiento (existencia de una especie de rizado), que presenta el espectro de la “solución de glifosato” entre 190 y 200 nm.

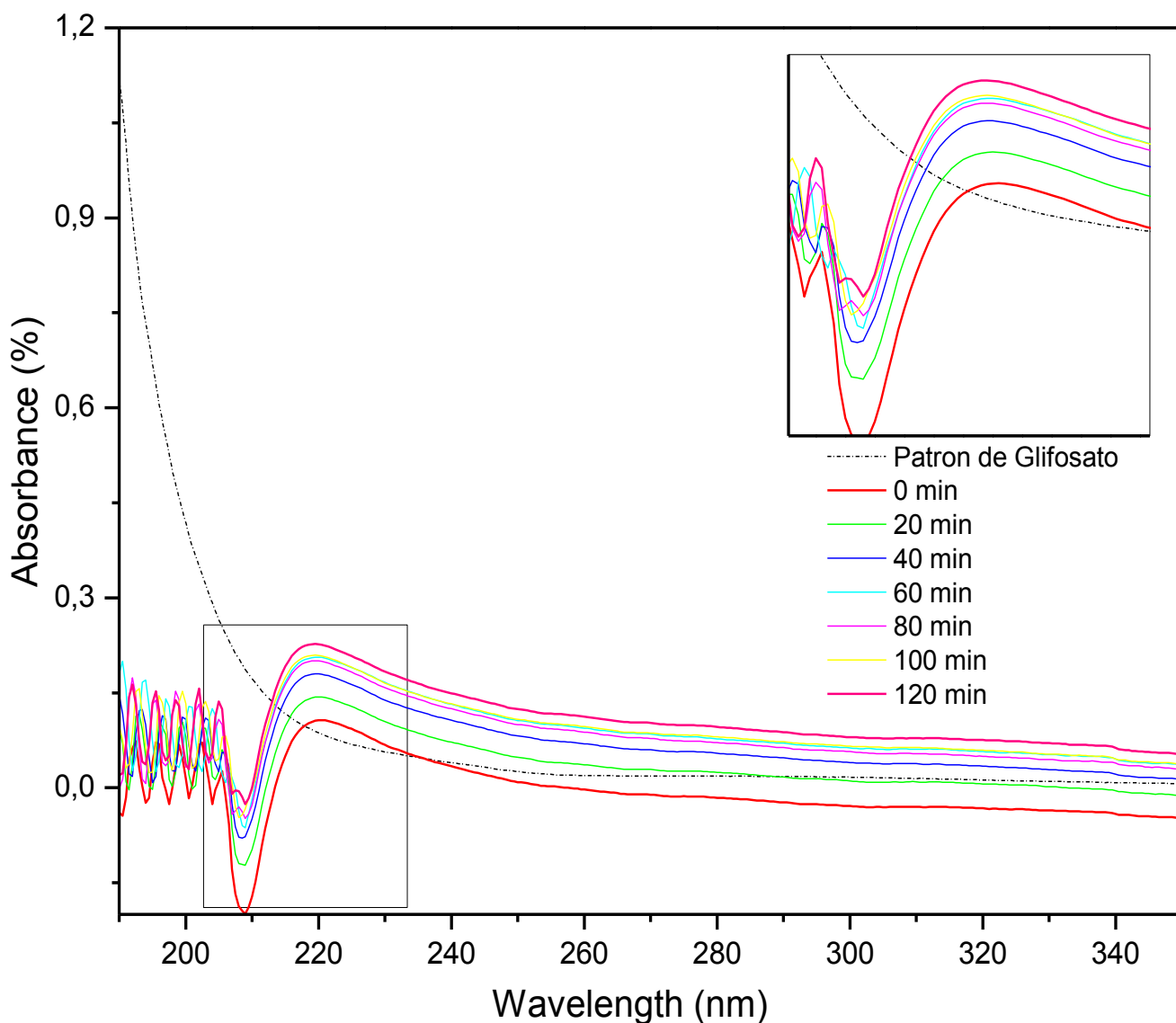


Figura 3.22. Evolución de los espectros UV-Vis correspondientes a diferentes alícuotas del sistema solución de glifosato (500 ppm) – $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (500 ppm) sintetizado por el método Pechini, tomadas en períodos de tiempos predefinidos.

En los espectros de la figura 3.22 se observa la aparición de una nueva banda alrededor de ~ 220 nm, que no corresponde al glifosato (figura 3.20(a)), y que indicaría la formación de un nuevo compuesto cuya concentración se incrementó a medida que se avanzó en el desarrollo del ensayo. La interacción entre el herbicida con el compuesto de calcio fue tan eficiente que no se obtuvo sedimento al finalizar el ensayo, para caracterizarlo, o sea que el producto de la reacción entre ellos quedó disuelto en el líquido; el sistema mantuvo el mismo color transparente de la solución del glifosato, antes de entrar en contacto con las nanopartículas del compuesto, al finalizar las dos horas. De acuerdo con este resultado se presentaría una evidente degradación del glifosato por el $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizado por el método de Pechini, formándose un nuevo compuesto cuya banda de máxima absorción se ubicaría en ~ 220 nm.

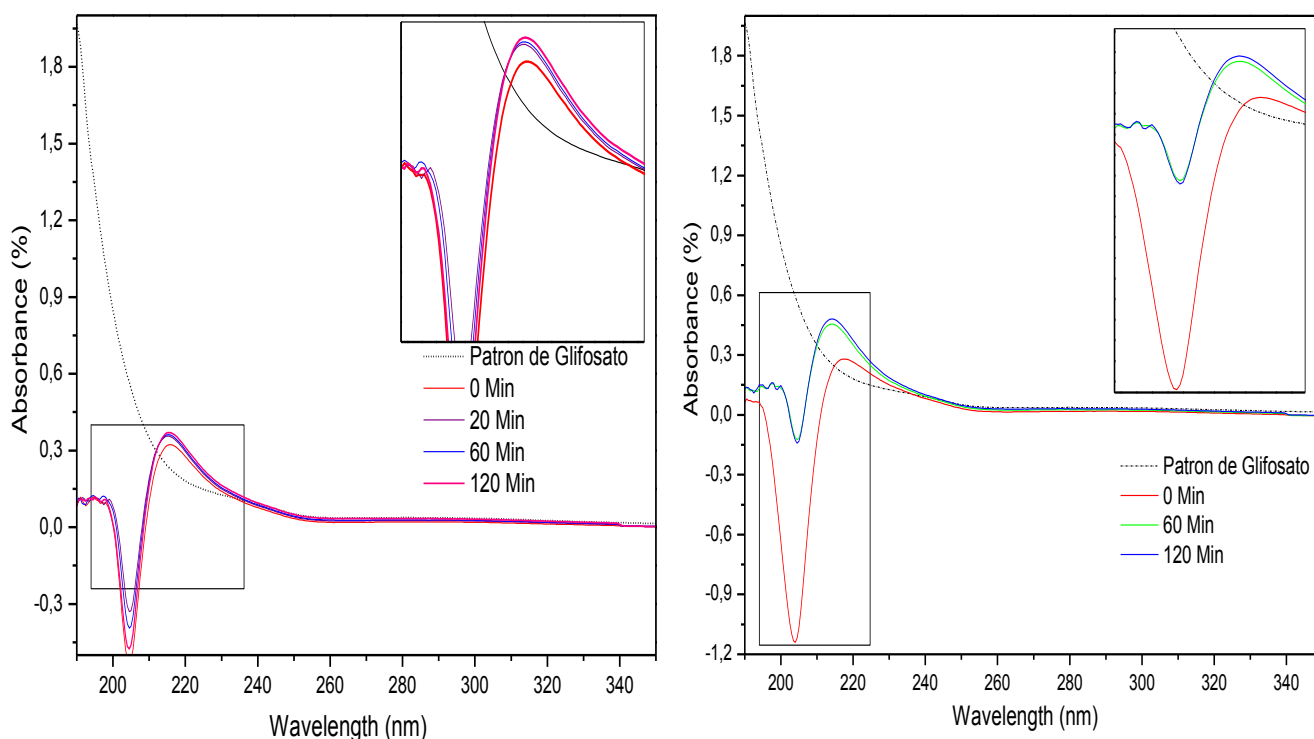


Figura 3.23. Evolución de los espectros UV-Vis correspondientes a diferentes alícuotas del sistema solución de glifosato (1000 ppm) – $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (500 ppm) sintetizado por el método de pechini (a) y precipitación controlada (b), tomadas en períodos de tiempos predefinidos.

En la figura 3.23 se tomó un sistema 2:1, 1000 ppm de glifosato y 500 ppm de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, sintetizado por diferentes métodos, y se registró la degradación del herbicida por el compuesto de calcio siguiendo la evolución de los espectros UV-Vis de alícuotas tomadas a

intervalos de tiempo predeterminados. En los espectros es evidente, nuevamente, la banda a ~ 220 nm, independiente del método de síntesis utilizado para obtener el compuesto de calcio, reiterando los resultados que se obtuvieron en el sistema 1:1 pero con una menor cantidad del compuesto $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Los resultados anteriores evidencian la eficiencia del oxi-hidróxido de calcio sintetizado en la remoción y degradación efectiva del glifosato. Indudablemente es necesario determinar la naturaleza del compuesto que se formó, por la reacción del herbicida con el compuesto de calcio, y garantizar que el compuesto obtenido no es un contaminante colateral. Para tener información de los grupos funcionales que podrían conformar la estructura del nuevo compuesto, se tomaron muestras de la solución que se obtuvo al final del ensayo que se realizó para evaluar la capacidad de remoción de glifosato por el $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el sistema 2:1, y se les tomo su correspondiente espectro IR. Los resultados se muestran en la figura 3.24.

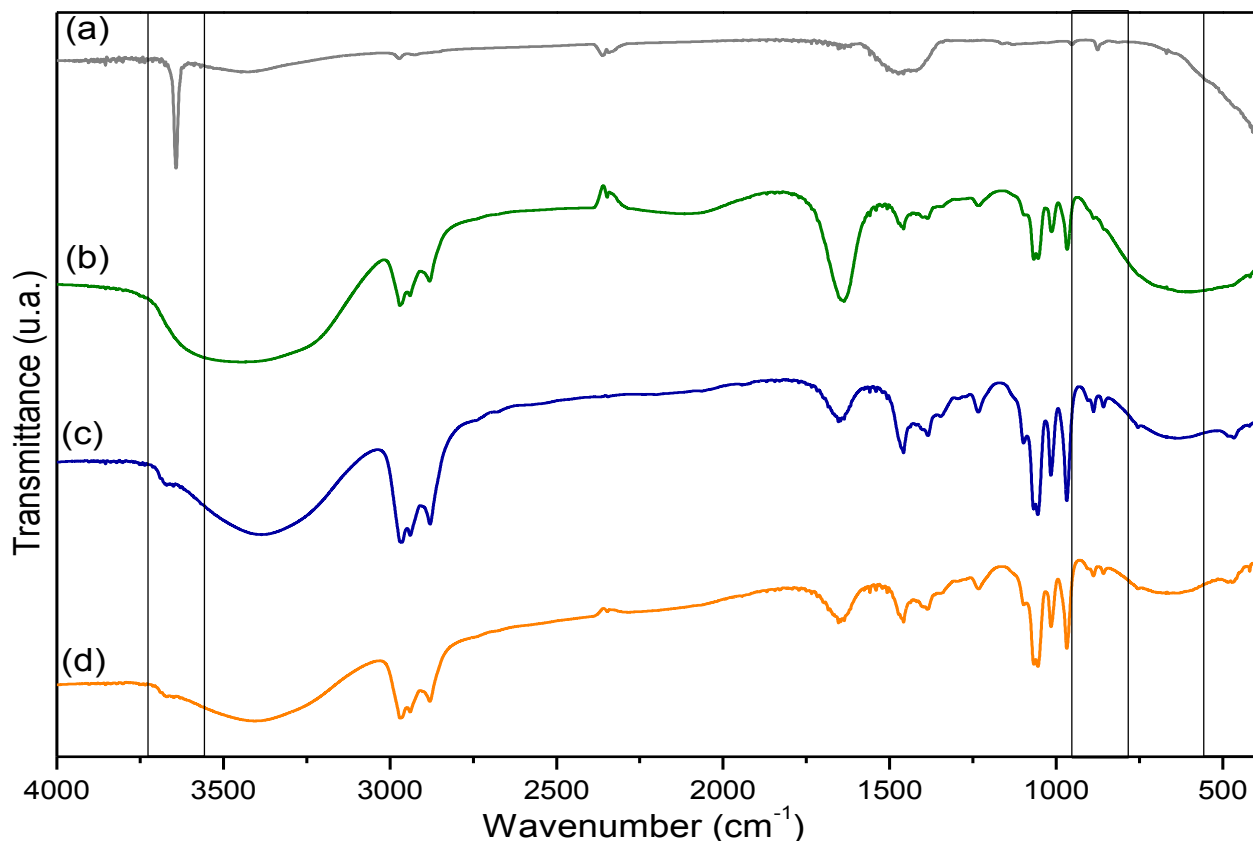


Figura 3.24. Espectros IR correspondientes a las nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) y al glifosato (b) así como los de las soluciones finales del ensayo del sistema 2:1, 1000 ppm de herbicida y 500 ppm del compuesto de calcio sintetizado por el método de pechini (c) y precipitación controlada (d).

Observando los espectros IR de la figura 3.24 y comparando los espectros correspondientes al material particulado (figura 3.24(a)) y el glifosato (figura 3.24(b)) con los de los sistemas (sin sedimento) que resultan de la interacción del herbicida con el compuesto de calcio (figuras 3.24(c) y 3.24(d)), es evidente la presencia de bandas diferentes a las características del agroquímico y las del sólido. Indudablemente, la disolución del polvo cerámico ($\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) fue propiciada por reacciones con el glifosato ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$) que generarían ciertos grupos funcionales, entre ellos algunos de tipo fosfatos y nitratos si se considera la estructura química del herbicida [33][34]. Considerando la posibilidad de formación de grupos fosfato y/o fosfato -calcio, se tomó como referente, para estudiar los espectros IR de la figura 3.24, la hidroxiapatita (HA mineral de fosfato de calcio). El espectro IR de la HA típica presenta bandas características a 474, 571, 601, 692, 1032, 1040, ~ 1087 y 1092 cm^{-1} , correspondientes a grupos PO_4^{3-} , y bandas a 870, 1420 y 1480 cm^{-1} si la muestra contiene grupo CO_3^{2-} [35][36]. Considerando las anteriores bandas, en los espectros IR de las figuras 3.24(c) y 3.24 (d) son evidentes las del grupo PO_4^{3-} a 474 cm^{-1} , así como las del grupo CO_3^{2-} entre 760 y 960 cm^{-1} . También aparece la banda ubicada a $\sim 873\text{ cm}^{-1}$, característica del material sintetizado ($\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ – figura 3.24(a)), que para la HA [37] es atribuida al modo de vibración del C-O de los grupos carbonatos CO_3^{2-} . En los espectros IR de las soluciones (figuras 3.24(c) y 3.24(d)) es apreciable la banda ubicada a $\sim 1081\text{ cm}^{-1}$ que también se puede asignar a grupos carbonatos así como la ubicada a $\sim 3680\text{ cm}^{-1}$ que se podría asociar al estiramiento de grupos O-H.

Por lo mencionado anteriormente, realizando el contraste de los espectros IR de la figura 3.24 con el correspondiente a un fosfato de calcio (hidroxiapatita -HA en este caso [35] [36] [37], se puede concluir que en las soluciones resultantes de la interacción del compuesto de calcio y el glifosato se formarían, principalmente grupos fosfatos y/o fosfatos-calcio. Este resultado es de interés si se considera el efecto sobre el medioambiente ya que el nuevo producto no presentaría efectos tóxicos para el mismo, por el contrario podrían propiciar procesos fisicoquímicas positivos sobre el agua y/o el suelo.

Para determinar el efecto de las concentraciones de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, así como el método de obtención, sobre la degradación del glifosato, se evaluó la formación del nuevo producto que

presentó en su espectro UV-Vis una banda a ~ 220 nm (figura 3.25). Observando los resultados de la figura 3.25, entre más cantidad de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ se aplique mayor sería la cantidad del nuevo producto obtenido, principalmente grupos fosfato y/o fosfato-calcio, siendo más evidente la formación de este producto para el sólido sintetizado por el método Pechini.

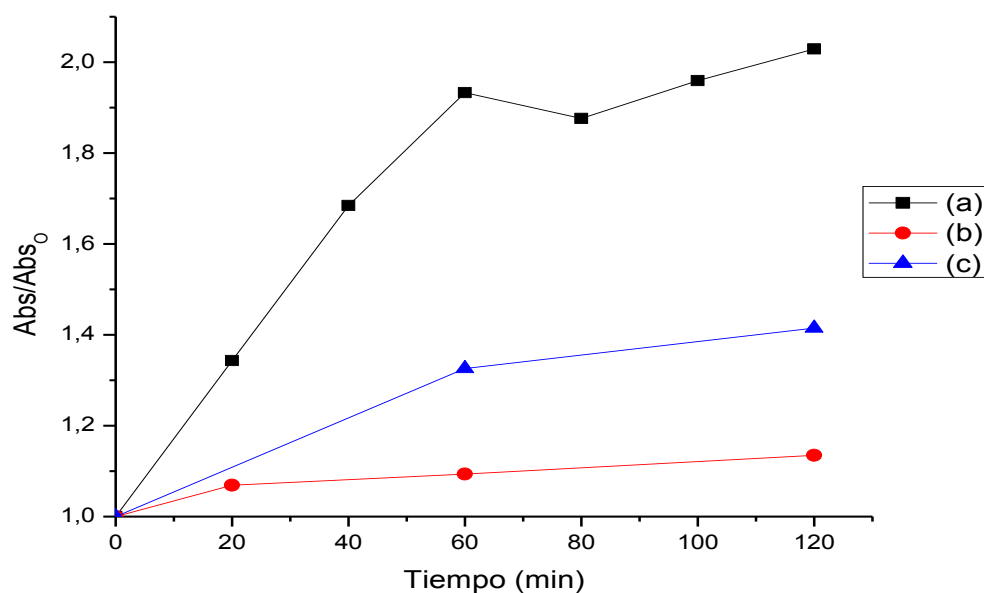


Figura 3.25. Variación de la concentración del nuevo compuesto formado por la interacción entre el glifosato y el $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtenido por el método de pechini, en la proporción: (a) 1:1 y (b) 2:1 respectivamente, y por precipitación controlada (sistema 2:1) (c).

En conclusión, al adicionar $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ a soluciones acuosas de Glifosato, en las concentraciones indicadas (sistemas 1:1 y 2:1 de herbicida: sólido), se registra una adecuada reacción entre estos compuestos, tal como los muestran los espectros de UV-Vis (Figuras 3.22 y 3.23) e IR (Figura 3.24) de las alícuotas tomadas a los sistemas de interés, evidenciándose una efectiva remoción y degradación del herbicida. Además, el resultado es relevante porque la degradación ocurre a temperatura ambiente, contrario a lo que sucede con otros sistemas que requieren tratamiento térmico, normalmente a temperaturas mayores a 100 °C [30] [31]. Aunque se requiere un estudio más cuidadoso del producto de la reacción del $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ con el glifosato, los resultados preliminares (figura 3.24) indican que se formarían principalmente compuestos de fosfato de calcio que no presentarían efectos tóxicos en el medioambiente.

3.4 Conclusión

En este capítulo se describieron los ensayos y se enunciaron los resultados obtenidos relacionados con el estudio de la capacidad degradante de muestras del $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizado en este trabajo, tanto por el método de precipitación controlada como por complejo polimérico (Pechini). Del análisis de estos resultados, obtenidos por espectroscopia UV-Vis, se pueden concluir que las muestras estudiadas propiciaron una reducida degradación de la rodamina B, dependiendo de los parámetros considerados durante el ensayo siendo de $\sim 4,8\%$ cuando se realizó a 85°C . Pero al analizar con espectroscopia IR los sedimentos de algunos sistemas evaluados, se observaron nuevas bandas diferentes a las características del colorante y del compuesto de calcio. Este resultado hace prever una interacción entre la rodamina B y el $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ que generaría el nuevo producto. Además fue notorio un cambio de coloración y de textura en el sistema, entre el que se tenía al inicio del ensayo y el que se obtuvo al final del mismo. Es posible, de acuerdo a estos resultados, que su hubiera presentado una interacción entre el compuesto de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la rodamina B que no fue posible evidenciar utilizando la espectroscopia UV-Vis, con la metodología indicada, lo que llevaría a evaluar de manera más minuciosa los cambios que ocurren al interior del sistema colorante – compuesto de calcio empleando otra técnica, como por ejemplo la espectrometría de fluorescencia. Además, se debería diseñar y construir un reactor que permitiera realizar el ensayo de remoción de la tinta por un sólido a diferentes temperaturas considerando las energías de activación de los procesos. Por otro lado, al usar el $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ sintetizado para evaluar la remoción del pesticida glifosato, se observó que durante el ensayo se formó un nuevo producto resultado de la interacción entre el sólido y la molécula orgánica. La interacción $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Glifosato, a temperatura ambiente, propicio que todo el sistema quedara en solución y no se pudiera obtener sedimento al final del ensayo para evaluarlo con espectroscopia IR, tal como se hizo con el sistema rodamina B – $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$. Del análisis con espectroscopia IR, de las alícuotas que se tomaron de la solución final, se observaron nuevas bandas que corresponderían, principalmente, a grupos fosfatos y fosfatos – calcio. Un estudio más cuidadoso de este sistema $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Glifosato se debe realizar a futuro utilizando cromatografía líquida asociada a espectroscopia de masas.

Los compuestos de calcio obtenidos en este proyecto requieren de un estudio más arduo y cuidadoso considerando su potencial uso en otros campos, concretamente en la remediación medioambiental considerando otros colorantes, así como otras moléculas orgánicas de agroquímicos de interés y la determinación de su capacidad antibactericida. Como un resultado colateral a este trabajo, queda la inquietud del uso tecnológico del carbonato de calcio, compuesto intermedio que se obtuvo durante la síntesis del $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$, por ejemplo en el campo de la remediación medioambiental. Además, hay que resaltar otra ventaja del uso de estas nanopartículas de $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la remediación medioambiental, quizás una de las más importantes, y está relacionada con el hecho de que el calcio es considerado como un macronutriente para los sistemas biológicos, lo que garantizaría que no se presentaría un efecto colateral negativo con su empleo.

3.5 Referencias

- [1] Calcinor, «Descubriendo el hidróxido cálcico y sus múltiples aplicaciones». [En línea]. Disponible en: <https://www.calcinor.com/es/actualidad/2017-07-02/hidroxido-calcico-aplicaciones/>. [Accedido: 02-abr-2019].
- [2] «La utilidad del óxido de calcio (cal viva) en la metalurgia | | Cales de Llierca». [En línea]. Disponible en: <https://www.calesdellierca.com/es/la-utilidad-del-oxido-de-calcio-cal-viva-en-la-metalurgia/>. [Accedido: 12-may-2019].
- [3] Tabassi, Nehal S. H., 2017. Synthesis and Characterization of Encapsulated Metal Oxides Mesoporous Silica and their Curcumin Complexes. Tesis para obtener el título de maestría en Química. Al –Azhar University – Gaza, deanship of Postgraduate Studies Faculty of Applied Science, Department of Chemistry.
- [4] Ameta R., Kumar D., Jhalora P., 2014. Photocatalytic degradation of methylene blue using calcium oxide. Vol. 4, pages 20-28.
- [5] Ruiz P. M., Sanchez M., Puentes E., Rubio E., Tzompantzi F, 2017. Evaluation of calcium oxide in Rhodamine 6G photodegradation. International symposium on advances in hydroprocessing of oil fractions. Vol 305, pages 75-81.
- [6] Lara L., 2017. Fitorremediación para la extracción del colorante “azul de metileno” mediante el uso de *Eichhornia crassipes*. Tesis para obtener el título de Licenciada en Ciencias Ambientales. Universidad Autónoma del estado de México. Estado de México.
- [7] Garzón, R. C., 2009. Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de Agave Tequilana Webber var. Azul. Pontificiana Universidad Javeriana. Facultad de ciencias. Bogotá.
- [8] Contreras R. R., 2007. El origen del color en la naturaleza. Una introducción a la química del color. Universidad de los Andes. Bogotá - Colombia. Pages 87-107.
- [9] Pey, J., Clemente J. P., 2008. Aplicación De Procesos De Oxidación Avanzada (Fotocatálisis Solar) Para Tratamiento Y Reutilización De Efluentes Textiles. Universidad Politécnica De Valencia.
- [10] Pintado M., 2010. Síntesis, propiedades fotofísicas y evaluación láser de colorantes con emisión en la región roja del espectro. Madrid, España.
- [11] Ortega, M. A., 2010. Estudio Espectroscopico de la interacción entre colorantes y nanopartículas coloidales. Universidad Simón Bolívar.
- [12] Juárez I., Cruz A., Garza L., 2008. Nanopartículas semiconductoras: Una alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en agua residual y la generación de energía de manera sustentable.
- [13] Domènech X., Jardim W., Litter M., 2004. «Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminante». [En línea]. Disponible en:

https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la_eliminacion_de_contaminantes.

[14] Herrera M., 2011. Implementación de una metodología para la determinación de glifosato en muestras de agua. Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[15] Barja, B. C., 1999. Interacción química del herbicida glifosato y compuestos relacionados con Fe (III). Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires, Argentina..

[16] Bortagaray V., Rodríguez-Ithurralde D., 2013. Evaluación de las propiedades embriotóxicas y teratogénicas de herbicidas a base de glifosato mediante el bioensayo de toxicidad embrio-larval en pez cebra (*Danio rerio*).

[17] Clarimón L., Cortés A., 2006. Alternativas al uso del glifosato y otros herbicidas de síntesis química. CCOO Aragón - Departamento de Medio Ambiente. Zaragoza.

[18] Eslava P., Ramirez W., Rondón I., 2007. Sobre los efectos del glifosato y sus mezclas: impacto en peces nativos. Instituto de Acuicultura de los Llanos (IALL). Instituto de Investigaciones de la Orinoquia Colombiana (IIOC). Universidad de los Llanos.

[19] «Drogas, conflicto armado y seguridad global en Colombia». [En línea]. Disponible en: www.nuso.org/upload/articulos/3212_1.pdf. [Accedido: 01-may-2019].

[20] «Las fumigaciones del Plan Colombia». [En línea]. Disponible en: www.grain.org/biodiversidad_files/biodiv37-2-plan_colombia.pdf. [Accedido: 01-may-2019].

[21] Evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides, 2015. International Agency for Research on Cancer (IARC), Monographs Vol 112.

[22] Vanlaeysa A., Dubuisson, F., Seralinia G., Travert C., 2018. Formulants of glyphosate-based herbicides have more deleterious impact than glyphosate on TM4 Sertoli cells. *Journal Toxicology in Vitro*, vol 52, pages 14-22

Romano et al. 2010. Dallegrave et al. 2007.

[23] Clarimón L., Cortés A., 2016. «Alternativas al uso del glifosato y otros herbicidas de síntesis química». [En línea]. Disponible en:

[24] «Fichas internacionales de seguridad química, INSHT». [En línea]. Disponible en: <https://www.insst.es/>

[25] Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate, 2015. *The Lancet Oncology*. International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group, IARC, Lyon, France.

[26] Morallón, E., 2016. Eliminación de glifosato por métodos electroquímicos. *Conselleria de agricultura*, Pages 13-161.

- [27] Aquino S., Andrade A. R., 2009. Electrochemical degradation of glyphosate formulations at DSA anodes in chloride medium: an AOX formation study. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 39, No. 10, pages 1863-1870.
- [28] Rubi-Juarez H., Cotillas S., Saez C., Canizares P., Barrera-Diaz C., 2016. Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. Pages 305-312.
- [29] Klabunde K. J., Stark J. V., Koper O., Mohs C., Park D. G., Decker S., Jiang Y., Lagadic I., Zhang D. J., 1996. *Nanoscale Materials in Chemistry*. *Phys. Chem.* 100, Pages 12142-12153.
- [30] Tao Lin S., klabunde K., 1985. Thermally Activated Magnesium Oxide Surface Chemistry. Adsorption and Decomposition of Phosphorus Compounds. Vol. 1, pages 600-605.
- [31] Kabunde K. J., Erickson L., Koper O., Richards R., 2010. Review of nanoscale materials in chemistry: Environmental applications, capítulo 1 en: L. E. Erickson, R. T. Koodali, R. M. Richards (Eds) "Nanoscale materials in chemistry: Washington , DC.: Environmental applications ACS Symposium.
- [32] Elvira J. S., 2018. Estudio de la funcionalidad de los sistemas $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ y $BiFeO_3$ obtenidos por los métodos de síntesis por combustión y sol-gel. Universidad Del Cauca Facultad De Ciencias Naturales, Exactas y de La Educación Departamento de Química.
- [33] Sundaram, A., Sundaram K.M.S., 1997. Sundaram Solubility products of six metal – glyphosate complexes in water and forestry soils, and their influence on glyphosate toxicity to plants. *J. Environ. Sci. Health, B* 32(4), pages 583-59.
- [34] Coutinho C. F. B., Mazo L. H., 2005. Complexos Metálicos Com O Herbicida Glifosato: Revisão. *Quim. Nova*, 28(6), pages 1038-1045.
- [35] Londoño M., Echavarría A., De La Calle F. 2006. Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. *Rev. EIA Escuela de ingeniería de Antioquia N.5 Enigado*, pages 109-118.
- [36] Pareja N., Escobar D. M., Ossa C. P., Echavarría A., 2008. Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, N 43, pages 67-76.
- [37] Khachani M., Hamidi A., Halim M., Arsalane S., 2004. Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $Ca(OH)_2$. *Khachani et al.*, vol 2, pages 615-624.