

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE: SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO PRELIMINAR DE SU CAPACIDAD
DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA.**



Euler Leonardo Cuarán Rosero

Universidad Del Cauca

Facultad De Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación

Departamento de Física

Popayán

2022

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE: SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO PRELIMINAR DE SU CAPACIDAD
DE REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN SOLUCIÓN ACUOSA.**

Euler Leonardo Cuarán Rosero

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniero Físico

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

2022

Nota de aceptación

Director: _____

Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado: _____

Mg. Jazmín Calvache Muñoz

Jurado: _____

Mg. Maribel Deicy Villota Enríquez

Lugar y fecha de sustentación: Popayán, 21 de Julio de 2022

Agradecimientos

Al Grupo de Investigación en materiales CYTEMAC de la Universidad del Cauca por permitirme desarrollar esta investigación.

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

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

Tabla de contenido

Resumen	7
1. Capítulo 1. Aspectos generales del proyecto	9
1.1 Introducción	9
1.2 Planteamiento del problema.....	11
1.3 Justificación	13
1.4 Objetivos.....	15
1.5 Referencias.....	16
2. Capítulo 2. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de óxido de cobre CuO	19
2.1 Aspectos generales del óxido de Cobre	19
2.1.1 Características fisicoquímicas del CuO	19
2.1.2 Usos del CuO	20
2.1.3 Métodos de síntesis utilizados para obtener nanopartículas de CuO.....	21
2.1.4 Aspectos generales del método de complejo polimérico (Pechini).....	23
2.1.5 Métodos de caracterización frecuentemente utilizados para determinar las propiedades de los óxidos sintetizados	25
2.2 Aspectos experimentales: síntesis de las partículas de óxido de cobre.....	33
2.2.1 Curvas de valoración potenciométrica	33
2.3 Caracterización de los polvos sintetizados.....	37
2.3.1 Análisis ATD/TGA.....	37
2.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	38
2.3.3 Espectroscopia RAMAN	42
2.3.4 Espectroscopia de Rayos X.....	44
2.3.5 Espectroscopia de absorción UV-Vis.....	47
2.3.6 Superficie específica y porosidad	48
2.3.7 Microscopia electrónica	50
2.4 Conclusión	55
2.5 Referencias.....	57
3. Capítulo 3. Capacidad de remoción y/o degradación de azul de metileno de las nanoestructuras de CuO sintetizadas	65
3.1 Aspectos generales.....	65

3.1.1	Uso industrial de tintas y pigmentos	65
3.1.2	Métodos convencionales de remoción de tintas.....	66
3.1.3	Uso de la nanotecnología para remover tintas.....	68
3.1.4	Estudios preliminares del óxido de cobre para remediación medioambiental.....	69
3.1.5	Características fisicoquímicas del azul de metileno	70
3.2	Aspectos experimentales	73
3.2.1	Caracterización del colorante de interés: Azul de metileno	73
3.2.2	Evaluación de la capacidad de las nanopartículas de CuO para remover y/o degradar azul de metileno	74
3.3	Conclusiones	92
3.4	Referencias.....	93

Resumen

El presente trabajo de investigación se enfocó en la síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de cobre. Realizándose posteriormente un estudio preliminar sobre el efecto del CuO en la remoción de tintas orgánicas presentes en el agua, específicamente el colorante azul de metileno. Los polvos cerámicos de óxido de cobre se obtuvieron mediante un proceso químico denominado complejo polimérico (pechini) modificado. Las nanopartículas de óxido de CuO (CuO-NPs) obtenidas, se caracterizaron fisicoquímicamente utilizando las técnicas de: análisis térmico (ATD/TG), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia UV-Vis, difracción de Rayos X (DRX), porosidad y microscopia electrónica de barrido.

Los resultados de estas técnicas de caracterización indicaron que para obtener el óxido de cobre II, es suficiente tratar el polvo precalcinado a una temperatura de 400°C. Asimismo, se logró observar que, para la resina del sistema de cobre tratada a 300 °C, ya hay presencia óxido de cobre II. En estudios más detallados se identificó también que las nanopartículas obtenidas presentan una morfología irregular y muestran una gran aglomeración. Además, lográndose determinar el tamaño de cristal de las nanopartículas de CuO el cual fue de aproximadamente 11,69 nm.

Una vez obtenidas las nanopartículas de óxido de cobre, se prosiguió con el estudio de la capacidad de remoción y/o degradación de las nanopartículas de óxido de cobre sintetizadas sobre azul de metileno. Para ello, se utilizó espectroscopia UV-visible, considerando la variación de la intensidad de la banda característica de mayor absorción del azul de metileno (664.5 nm), la cual se correlacionó con el cambio de la concentración del colorante en la solución. Para este estudio se consideraron diferentes condiciones de pH del sistema, siendo el más eficiente en la remoción (~38.43%), cuando el medio se encontraba a un pH básico. Además, se pudo identificar que el proceso de adsorción, fisisorción y quimisorción, fue el más relevante por lo que, principalmente, las moléculas de azul de metileno se adhirieron a la superficie del óxido de cobre sintetizado, sin embargo, después de analizar con espectroscopia infrarroja el sedimento, se pudo concluir que también pueden ocurrir algunas reacciones químicas entre estas moléculas y las CuO-NPs. A pesar de dicha interacción, las nanopartículas de óxido de cobre no son afectadas estructuralmente durante el ensayo.

CAPITULO 1

Aspectos generales del proyecto

1. Capítulo 1. Aspectos generales del proyecto

1.1 Introducción

La nanotecnología es una ciencia que se dedica al estudio, análisis, estructuración, formación, diseño y operación de materiales a escala nanométrica, denominados nanomateriales. Estos materiales son de gran interés por presentar propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas únicas y, por lo tanto, son potenciales candidatos para diversas aplicaciones, en diversos campos, como dispositivos nano [1]. Específicamente, los óxidos nanoestructurados, de metales de transición, son una clase particular de nanomateriales que se vienen empleando para desarrollar diversos dispositivos novedosos, funcionales e inteligentes. Estos han atraído la atención de los científicos, como objeto de estudio, por sus propiedades fisicoquímicas que han propiciado diversas aplicaciones [2].

En esta relación, el desarrollo tecnológico ha ocasionado un crecimiento en la demanda de recursos naturales, lo que ha generado cambios reflejados en diferentes ámbitos, entre ellos alteraciones naturales que repercuten sobre el medio ambiente [3]. Un ejemplo de este tipo de desarrollos tecnológicos, son las sustancias empleadas en los procesos de impresión y coloración, normalmente denominadas tintas o colorantes, las cuales son una combinación o mezcla de diferentes compuestos que, dependiendo de sus características, dan lugar a diversas técnicas de proceso de coloración de distintos objetos [4].

La presencia de estas sustancias en el agua, elemento que se utiliza normalmente para eliminar los colorantes, puede propiciar la intoxicación de algunas especies de animales e impedir la fotosíntesis de las plantas acuáticas, ocasionando serios problemas en los ecosistemas. Las aguas residuales se deberían someter así, a un tratamiento previo antes de su liberación al medio ambiente, pues este proceso sin duda ayudaría a minimizar los impactos negativos que ellas pueden generar [5]. Surge la importancia actualmente, de realizar el tratamiento de los efluentes industriales, que provienen de industrias que empleen colorantes, aplicando procesos o técnicas eficientes y seguras para devolver al entorno el agua utilizada, dentro de los diferentes procesos tecnológicos, en condiciones óptimas de descarga, lo que permitiría evitar que gran parte de los agentes contaminantes terminen en el medio ambiente [3].

En este trabajo de grado se obtuvo nanopartículas de óxido de cobre - CuO, usando un método químico en el que, se caracterizaron y, posteriormente estudiaron, preliminarmente su capacidad degradante, utilizando como molécula patrón el colorante referente (azul de metileno), en solución acuosa. Esta evaluación se realizó en diferentes condiciones de trabajo, variando el pH y las concentraciones de CuO-NPs en el sistema, determinando las condiciones más adecuadas para el proceso de remoción de tinta.

1.2 Planteamiento del problema

Numerosos estudios se han realizado utilizando nanopartículas de óxidos metálicos debido a las propiedades ópticas, electrónicas y catalíticas especiales que estas presentan [1]. Entre los nanomateriales analizados, el óxido de cobre -CuO- ha generado un interés por ser el miembro más simple de la familia de los compuestos de cobre y porque, además, presenta una gran variedad de propiedades fisicoquímicas tecnológicamente útiles. En los últimos años para su obtención, se han utilizado diversos métodos de síntesis, tanto de naturaleza física - química como biológica, destacándose: la precipitación controlada, hidrotermal, sol gel, combustión, entre otros [6][7][8][9]. Se conoce que cada procedimiento que se utiliza para obtener las nanopartículas de CuO, afecta las propiedades fisicoquímicas finales del nanomaterial producido, como, por ejemplo: su tamaño, forma, composición y estructura. Estas características condicionan la capacidad y eficiencia que pueden presentar las nanopartículas de óxido de cobre en una aplicación científico-tecnológica o técnica específica. Es por ello que es necesario realizar una adecuada caracterización de las mismas, pues este tipo de información importante, se puede emplear como referente para investigaciones futuras en las que se busque aplicar este nanomaterial en algún campo científico y/o tecnológico específico.

Por otro lado, más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en diversas industrias, tales como: la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras [3] [5]. Estas prácticas industriales repetitivas en el mundo, liberan al medio ambiente grandes cantidades de efluentes, contaminadas con distintos tipos de colorantes, siendo la industria textil, la principal fuente emisora de esta actividad [10][11].

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 o dar color a la prenda se pierden por la ineficiencia del proceso y son descargados directamente, a través de las aguas residuales, a las fuentes hídricas [3][5]. Los colorantes más comunes, empleados en la industria textil son: antraquinona, azo, triarilmetano, nitro y el índigo [12]. El uso de esta amplia variedad de colorantes químicos da origen, en periodos cortos de tiempo, a efluentes extremadamente variados en composición que requieren de un tratamiento muy complejo para reducir o tratar de eliminar los compuestos contaminantes [13]. Diversos procesos de tratamiento de aguas residuales se han implementado con este fin,

destacándose así los procesos de: 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 [14][15]. Lamentablemente, ninguno de los procesos enunciados soluciona el problema completamente, pues, al implementarlos, estos generan productos secundarios, como, por ejemplo, cloruros aromáticos y metálicos, que al interactuar con el oxígeno disuelto en el agua pueden llegar a ser más tóxicos que los mismos colorantes [16].

Actualmente, se evalúa el empleo de nuevas alternativas que permitan degradar y eliminar las tintas contaminantes del agua de manera efectiva y amigable con el medio ambiente. Específicamente, la nanotecnología y concretamente las nanopartículas, podrían propiciar la posibilidad de recuperar aguas residuales de una manera eficiente y económica, sin propiciar grandes alteraciones de la biota. Para evaluar esta posibilidad, se está investigando el uso de las nanopartículas de óxido de cobre (CuO) en este proceso, considerando que es un catalizador básico sólido heterogéneo emergente eficiente y que presenta la capacidad de regeneración, lo que permitiría su reutilización, y que, además, muestra una actividad catalítica alta [2].

En este contexto, una de las preguntas que se pretendió responder, con el desarrollo de esta investigación, fue si mediante métodos químicos (complejo polimérico) se podían obtener, de manera controlada y reproducible, polvos nanométricos del óxido de cobre con tamaño y morfología adecuada, con ciertas propiedades fisicoquímicas predeterminadas. Así, se evaluó la capacidad de remoción de colorantes que presentaba este óxido de cobre sintetizado, tomando como referente azul de metileno, y se determinó el porcentaje de remoción de la molécula orgánica contaminante.

1.3 Justificación

Actualmente, las nanopartículas de óxido de cobre están siendo estudiadas para el desarrollo de diversos materiales novedosos, funcionales e inteligentes, debido a que poseen propiedades fisicoquímicas especiales, lo que origina posibilidades de uso en diversas aplicaciones tecnológicas. Esta es la razón por la que es necesario tener una amplia y adecuada caracterización de estas nanopartículas, pues la información adquirida servirá como referente para investigaciones futuras. Documentar este tipo de procesos es interesante para la comunidad científica en la medida que se busca aplicar las nanopartículas de óxido de cobre en diversos campos de estudio, reportándose así, propiedades fisicoquímicas que presenta un material sintetizado por el método de complejo polimérico.

Esta investigación es importante, considerando la contaminación a la que son sometidas las fuentes hídricas por parte de industrias textiles, tintas, papel y plásticos, dando un valor agregado a los materiales nanoparticulados a partir de propiedades físicas y químicas adecuadas que sirvan para remover y/o degradar los contaminantes presentes en el agua. Con este fin, se eligió el óxido de cobre – CuO, para determinar su efecto degradante sobre el azul de metileno, compuesto que se tomó como referente de tintes orgánicos contaminantes usualmente utilizados en estas industrias actuales. La eficiencia de las CuO-NPs en estos procesos de degradación, depende de las propiedades fisicoquímicas, determinadas en parte, por el método de síntesis empleado.

El cobre tiene un papel fundamental que desempeñar en los procesos de remediación ambiental, pues influye directamente en la capacidad de asimilación de otros elementos considerados esenciales para las plantas. Específicamente, el cobre activa ciertas enzimas implicadas en la síntesis de lignina y es esencial para diversos sistemas enzimáticos. Además, este elemento es necesario en el proceso de fotosíntesis, siendo esencial para la respiración de las plantas y coadyuvante en el metabolismo de carbohidratos y proteínas. En este proceso se destaca que además que al agregar CuO-NPs a muestras de aguas contaminadas después de haber sido evaluadas y haber mostrado que son adecuadas para la degradación de colorantes, dichas nanopartículas no se constituirían en un contaminante colateral. En esta relación, cabe destacar que al entrar en contacto directo estas nanopartículas con el suelo, el agua y/o seres vivos, el -

CuO se puede disolver, disociar e incorporar como el elemento esencial que es para estos sistemas (por ejemplo, micronutriente para las plantas).

Los avances, procesos y resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo de grado, pueden considerarse relevantes más adelante en futuras investigaciones en el campo de la degradación de colorantes, moléculas orgánicas contaminantes y en general en estudios ambientales que trabajen con remediación ambiental, importante partiendo del hecho de la funcionalidad que estas nanopartículas de CuO presentaron durante el desarrollo de esta investigación.

1.4 Objetivos

Objetivo general

Obtener nanopartículas de óxido de cobre (CuO-NPs) por un método químico y evaluar su capacidad para remover un colorante contaminante referente.

Objetivos específicos

- Estructurar una metodológica que permita obtener, mediante una ruta química, nanopartículas de CuO de manera controlada y reproducible.
- Determinar las características fisicoquímicas de las CuO-NPs sintetizadas, utilizando para ello técnicas convencionales de caracterización.
- Evaluar, de manera preliminar, la remoción de azul de metileno por las CuO-NPs sintetizadas, considerando diferentes condiciones de trabajo: valores de pH del sistema y concentraciones de nanopartículas

1.5 Referencias

- [1]. Gómez Garzón M. (2018). Nanomateriales, Nanopartículas y Síntesis verde. *Revista Repertorio de Medicina y Cirugía*, 27(2), 75–80. <https://doi.org/10.31260/repertmedcir.v27.n2.2018.191>
- [2]. Pastrana E. C. (2017) "*Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de cobre por hidrólisis forzada con actividad fungicida*", Trabajo de grado, Universidad Nacional De Ingeniería, Lima-Perú.
- [3]. Zaldumbide Ortiz Francisco Xavier (2008). *Remoción de Color en Aguas Contaminadas con Tintas Flexoacuosas mediante un Sistema acoplado Electroquímico-Ozono*. Tesis de Maestría de la Facultad de Química de la UAEM, pp 1, 3
- [4]. Cifuentes, M., Durand G. M., Sepúlveda C. L. (1999). Degradación fotoquímica de tintas flexográficas con radiación UV/H₂O₂. *Revista Ciencia Abierta*. 7, pp 1,5
- [5]. Kent J. (1987). *Biblioteca Riegel de Química Industrial*. Tomo III. Editorial Continental. México. pp. 693-706
- [6]. Zhuang, Z., Peng, Q., & Li, Y. (2011). Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase. *Chem. Soc. Rev.*, 40(11), 5492–5513. <https://doi.org/10.1039/C1CS15095B>
- [7]. Rodríguez J. E. (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.
- [8]. Samiey, B., Cheng, C. H., & Wu, J. (2014). *Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review*. *Materials*, 7(2), 673–726. <https://doi.org/10.3390/ma7020673>
- [9]. Ren, G., Hu, D., Cheng, E. W. C., Vargas-Reus, M. A., Reip, P., & Allaker, R. P. (2009). Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33(6), 587–590. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2008.12.004>
- [10]. Anjaneyulu, Y., Chary, N. S., & Raj, D. S. S. (2005). Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 245–273.
- [11]. Cortazar Martínez, A., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, A., & González Ramírez, C. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Vida Científica Boletín Científico De La Escuela Preparatoria No. 4*, 2(3). Recuperado a partir de <https://repository.uaeh.edu.mx/revistas/index.php/prepa4/article/view/1862>
- [12]. Dias, A. A., Sampaio, A., & Bezerra, R. M. (2007). *Environmental applications of fungal and plant systems: Decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs*.

Environmental Bioremediation Technologies, 445–463. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34793-4_19

- [13]. Brañez, Marco; Gutierrez, Romulo; Perez, Ronald; Uribe, Carmen; Valle, P. (2018). *Pollution of aquatic environments generated by textile industry*. Escuela Universitaria de Posgrado UNFV, Lima - Perú, V.XXIII, 129–143. <https://doi.org/http://doi.org/10.24265/cmpus.2018.v23n26.03>
- [14]. Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30(7), 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- [15]. Agudelo, D. R. (2012). Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe. *Revista Universidad EAFIT*, 43(146), 80–101.
- [16]. Beekaroo D., y Mudhoo A. (2011). Adsorption of reactive red 158 dye by chemically treated Cocos nucifera L. shell powder. Dordrecht: *Springer*.

CAPITULO 2

Síntesis y caracterización de las nanopartículas de óxido de cobre

2. Capítulo 2. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de óxido de cobre CuO

2.1 Aspectos generales del óxido de Cobre

2.1.1 Características fisicoquímicas del CuO

El óxido de cobre – CuO es un compuesto inorgánico, que contiene cobre y oxígeno en formas iónicas. El cobre pertenece a los metales de transición y posee un par de electrones de valencia que utiliza para generar enlaces con otros átomos [1]. Presenta dos estados de oxidación: Cu^{+1} y Cu^{+2} , donde el Cu^{+2} se ubica dentro los ácidos denominados intermedios y el Cu^{+1} se localiza dentro de los ácidos blandos. Como el ion Cu^{+2} es más pequeño que el Cu^{+1} , el primero interactúa más fuertemente con el agua y es por eso en soluciones acuosas es el predominante. En las soluciones acuosas, el Cu^{+2} se puede coordinar con las moléculas de agua de forma tetraédrica u octaédrica, y presenta coloración azul o verde dependiendo de su geometría [2]; esto se debe a la existencia de una banda de absorción electrónica, ancha y asimétrica, que se sitúa en la región entre 600 y 900 nm, y que puede presentar varias transiciones. Ciertos complejos de este metal de transición absorben significativamente en la región visible (400-800 nm), debido a las transiciones del tipo d-d, así como en la región ultravioleta (200-400 nm), donde se observan fuertes absorciones debido a las transiciones por transferencia de carga M-L y L-M, siendo L el ligando y M el metal. En los complejos tetraédricos, solo se observa una banda característica en la región aproximada de 600-900 nm bastante ancha, y los complejos octaédricos, presentan la misma banda solo que su rango es mayor a 820 nm con absorción en la región visible [3].

La tenorita u óxido de cobre (II) es un material de color gris opaco que se genera en el medio ambiente a partir del sublimado volcánico [4,5,6]; su fórmula química es CuO. Este óxido de cobre pertenece al sistema monoclinico, con grupo cristalográfico 2m o C2h. El grupo espacial de su celda unidad es C2/c, y sus parámetros de red se indican en la Figura 2.1. El átomo de

cobre está coordinado con cuatro átomos de oxígeno, en una configuración aproximadamente cuadrangular plana. [7]

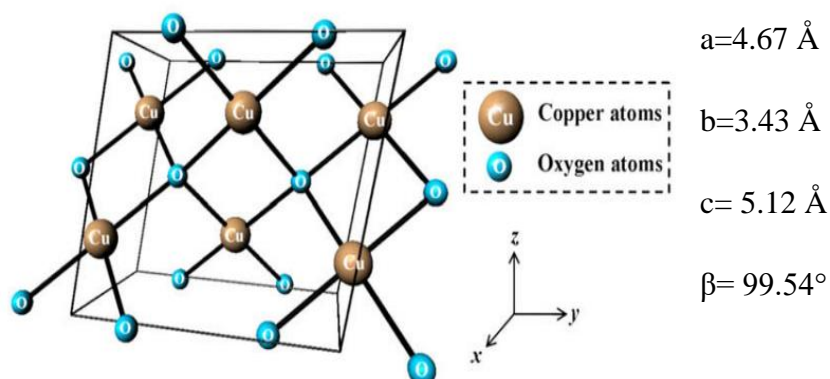


Figura 2.1 Celda unitaria monoclinica de CuO [7].

2.1.2 Usos del CuO

El CuO (óxido cúprico) es un semiconductor tipo p, con una banda prohibida de energía (“banda gap”) estrecha de 1.2 eV. Entre sus aplicaciones se destacan: sensor de gases [8], catalizador [9], material para baterías [10], superconductores de alta temperatura crítica [11], convertidores de energía solar [12] y emisor de emisión de campo [11]. Adicionalmente, es conocido que tanto el cobre metálico como algunos complejos de cobre, han sido usados por siglos como líquidos y sólidos desinfectantes de tejidos humanos [13]. Estudios recientes reportan reacciones catalíticas en la superficie de nanopartículas de óxidos metálicos, especialmente del MgO recubierto con CuO, que propician la degradación del tetracloruro de carbono CCl_4 [14].

El óxido cúprico también se emplea como pigmento en cristales, esmaltes de porcelana y gemas artificiales, añadiéndoles un matiz azulado a verdoso. Además, el CuO es usado como agente desulfurante de los gases de petróleo, catalizador en reacciones de oxidación y electrodo [15]. Actualmente, el cobre es usado como purificador de agua, alguicida, fungicida, nematicida, molusquicida y como agente bactericida [16]. Un uso muy frecuente de este tipo de óxido es como conservante de la madera, para proteger los postes de los cercados, el techo de las casas, las tejas, las paredes del mar y otras estructuras de agua dulce y marinas, contra insectos y de hongos [17].

Es de destacable importancia, que el CuO es más barato que el óxido de plata y por ello se utiliza para remplazar este último en las mezclas con polímeros para obtener compuestos con propiedades químicas y físicas únicas, entre ellas las que permiten reducir la fricción y reparar superficies desgastadas [18].

2.1.3 Métodos de síntesis utilizados para obtener nanopartículas de CuO

El desarrollo de métodos de síntesis es importante para la obtención de los nanomateriales y así poder evaluar sus potenciales aplicaciones. Estos métodos, han permitido a los científicos hoy modular diferentes parámetros de las nanopartículas tales como su morfología, tamaño de partícula, distribución de tamaño y composición. Considerando el óxido de interés para este trabajo, se han desarrollado numerosos métodos para sintetizar diversas nanoestructuras de CuO, con diversas morfologías, tamaños y dimensiones, utilizando para ello una amplia gama de estrategias químicas y físicas. A continuación, se presentarán las estrategias sintéticas, más comunes, empleadas para la obtención de CuO.

2.1.3.1 Método hidrotermal

La síntesis hidrotérmica es un proceso de dos pasos. El primero involucra la formación de las partículas de hidróxido cúprico [Cu (OH)₂] por la reacción de la sal cúprica con una solución básica, como hidróxido sódico o hidróxido de amonio. Estas partículas de Cu(OH)₂ se deshidratan a temperaturas fijas, previamente establecidas, para obtener las nanopartículas de CuO finales [19]. Parámetros experimentales como la concentración de la solución que contiene el precursor de cobre, su pH, el tiempo y/ o temperatura de crecimiento, determinan la morfología y tamaño final, así como la pureza química de las nanopartículas de CuO [20].

El método hidrotermal, presenta las siguientes ventajas: (i) numerosas sales inorgánicas se pueden disolver bien en agua, permitiendo un ajuste muy flexible de la fuente de iones metálicos, dependiendo de los requisitos; (ii) el agua es un solvente de bajo costo, no tóxico y amigable con el medio ambiente; (iii) se pueden emplear moléculas de coordinación pequeñas para modular el crecimiento de los nanocristales finales; y (iv) la fuerte polaridad del agua puede favorecer el crecimiento orientado de los nanocristales [21].

2.1.3.2 Método de precipitación controlada (MCP)

Con respecto al 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 finalmente las que determinan las propiedades físicas y químicas de los polvos sintetizados [22]. 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. El proceso de precipitación controlada involucra cuatro (4) etapas: (i) conformación de especies polinucleares; (ii) nucleación primaria y crecimiento de estas unidades; (iii) cambios secundarios como: recristalización, envejecimiento y agregación; y (iv) nucleación secundaria. 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 [23].

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*’ de la fase sólida que, al alcanzar un tamaño crítico, daría origen a los núcleos del sólido; a este proceso de formación de núcleos se le denomina *nucleación homogénea* [24]. Otro proceso de nucleación puede ocurrir sobre las impurezas o “*semillas*”, presentes en el sistema, al cual se denomina *nucleación heterogénea* [25]. Los núcleos crecen hasta formar las partículas primarias, las cuales pueden estar constituidas por varios cristalitas (áreas monocristalinas mínimas que propician difracción), partícula policristalina, o por un solo cristallito, partícula monocristalina. La etapa de crecimiento de los núcleos puede estar acompañada por la formación de nuevos núcleos, lo que podría ocasionar 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, la cual depende de las

condiciones experimentales tales como: concentración inicial de los reactivos, pH del sistema, intensidad o fuerza iónica, aditivos empleados, temperatura, naturaleza del solvente, etc.

2.1.3.3 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel es un método económico, que se puede realizar a baja temperatura y que permite obtener materiales sólidos homogéneos con alta pureza química, a partir de moléculas pequeñas que permiten controlar la composición química de los productos [26].

El proceso Sol-Gel, consiste en la estructuración de redes poliméricas híbridas, metal-cadena orgánica, a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de partículas de tamaño entre ~ 1 y 100 nm, con la posterior gelificación del sol para formar una red en una fase líquida y continua (gel). Los precursores de estas redes están generalmente coordinados a un ligando, que realiza dos funciones: formar complejos con el metal, en un estado estable en la fase líquida, y la de monómero de polimerización para formar dicho gel [27].

Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida, que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el *movimiento Browniano* que ocurre en el sistema. Habitualmente, el sol es obtenido por vía polimérica, proceso que involucra reacciones de hidrólisis y condensación de las sales metálicas o los compuestos metal-orgánicos que se utilizan como precursores [26].

Este proceso se puede realizar en agua y/o disolventes orgánicos, utilizando como precursores haluros metálicos [28] o alcóxidos metálicos como: $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{SiR}'(\text{OR})_3$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, etc. [29]. Estos compuestos, experimentan una serie de reacciones de hidrólisis (o procesos no hidrolíticos en disolventes orgánicos) y de condensación que, a través de mecanismos de sustitución nucleofílica, dan como resultado la formación del sol. En esta solución coloidal, las partículas individuales interactúan débilmente entre sí y debido a reacciones de condensación, se convierte en una red integrada (gel húmedo). Esta estructura se somete a procesos de secado para obtener el gel [26].

2.1.4 Aspectos generales del método de complejo polimérico (Pechini)

A continuación, se indican aspectos generales del método de síntesis utilizado durante el desarrollo de esta investigación, para obtener el óxido de Cobre –CuO.

El método Pechini se desarrolla en un medio acuoso que contiene un polialcohol, normalmente el etilenglicol, y un ácido carboxílico, ácido cítrico –C₆H₈O₇. La presencia simultánea del polialcohol y del ácido cítrico en el sistema, facilita el proceso de poliesterificación [30]. Si en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos que por calentamiento experimentarían un proceso de polimerización, dando origen a una resina viscosa. Para el caso de compuestos mixtos, este proceso permite distribuir adecuadamente los precursores de los diferentes cationes presentes 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 posibilidad de segregación de los mismos durante el proceso de descomposición del polímero, a altas temperaturas [31].

La ventaja del método Pechini con respecto a otros métodos, se encuentra en la eliminación del paso en el que los metales forman complejos tipo hidróxido, esto 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 [32]

En el método Pechini, la 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, quedando 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 compactación de las partículas. Los factores que se consideran en el proceso Pechini son: (i) la naturaleza del solvente; (ii) la temperatura; (iii) los precursores;

(iv) el pH del sistema; (v) los aditivos y (vi) la agitación mecánica. Estos parámetros afectan la cinética de la reacción, las reacciones de poliesterificación y al agregar el NH₄OH al sistema, se favorecerían reacciones de hidrólisis y condensación de los cationes “libres”, reacciones que se adicionarían a las primeras. Específicamente, el solvente influye en la cinética y conformación de los sub-productos, y el pH en las reacciones de hidrólisis y de condensación [33].

La unión del citrato a los iones metálicos depende del pH de la solución. A 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

garantizar la homogeneidad del gel y el tamaño de partícula del producto. Muchos autores sugieren optimizar el pH de la solución inicial que contiene complejos metal-citrato, usando hidróxido de amonio u otras bases [34]. 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.

2.1.5 Métodos de caracterización frecuentemente utilizados para determinar las propiedades de los óxidos sintetizados

2.1.5.1 Análisis ATD/TGA

El análisis térmico se basa en la medida de las propiedades químicas o físicas de un material en función de la temperatura. Por medio de la Termogravimetría (TGA), se registra la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo. Por otro lado, el Análisis Térmico Diferencial (ATD) mide la diferencia de temperatura entre la muestra en estudio y un material inerte de referencia, también en función de la temperatura [35].

El objetivo de esta técnica es establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material, a ciertas condiciones. El resultado de estas medidas son las denominadas curvas de análisis térmico, donde las características de estas curvas (picos, discontinuidades, cambios de pendiente, etc.) se relacionan con eventos fisicoquímicos, que pueden ocurrir en la muestra al someterla a un programa de calentamiento pre-determinado en cierta atmósfera.

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, inmersa en una atmósfera controlada, en función de la temperatura y/o del tiempo. De manera general, permite realizar medidas para determinar de manera indirecta, el cambio de la composición de los materiales sometidos a este ensayo, y predecir su estabilidad a temperaturas de hasta 1500 ° C.

Esta técnica permite, por lo tanto, caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación [35].

Por su parte, el Análisis Térmico Diferencial (acrónimo en inglés DTA, Differential Thermal Analysis) mide la diferencia de temperatura entre la muestra de interés y un material inerte de referencia, también en función de la temperatura. En la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se obtiene 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 del suministro de energía térmica) o exotérmico (libera energía térmica), durante el desarrollo del ensayo [35].

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 y a qué temperatura se presentan. Es por esto que estas técnicas se utilizan frecuentemente para caracterizar el comportamiento térmico de polímeros y adhesivos, productos farmacéuticos, productos alimenticios y biológicos, cerámicas, semiconductores y materiales orgánicos, inorgánicos, metálicos y compuestos [36].

2.1.5.2 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. El principio básico de esta técnica, se basa en la excitación de grupos moleculares por un haz de luz infrarroja (2.5 a 15 μm ; equivalentes a número de onda comprendido entre 4000 a 650 cm^{-1}), esta genera movimientos vibracionales en los enlaces de la molécula [37].

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 entra en resonancia y 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 [38].

El análisis de una muestra por FT-IR permite obtener como resultado, un espectro de absorción de infrarrojo el cual proporciona información de la estructura y concentración molecular. Todas las moléculas pueden presentar una serie de bandas de absorción, tal que cada banda corresponde a un movimiento vibracional de un enlace específico dentro de la molécula; a este conjunto de señales se les conoce como la “*huella dactilar*” del compuesto [39].

2.1.5.3 Espectroscopia Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica que utiliza el fenómeno de dispersión de la luz, por medio de los enlaces del material. La interacción entre la especie química y una pequeña cantidad de luz dispersa, está asociada con una pérdida de energía que origina la radiación Raman. Es una técnica que provee información sobre la estructura química de un sistema, las fases, el polimorfismo, la cristalinidad e interacciones moleculares [40].

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 semicuantitativa, 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 [41].

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, lo que propicia 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 se dé la relajación y reemisión del sistema [38].

2.1.5.4 Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopía UV-Vis, se basa en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula. La absorción de esta radiación ocasiona la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitarían, al absorber radiación de esta frecuencia, podrían ser electrones involucrados en el enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se podrían correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza, además de determinar las transiciones electrónicas más importantes que ocurren en el sistema, para identificar grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. [42].

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 pueden estar atrapados electrones o huecos [43].

Los electrones involucrados en dichas transiciones, serían aquellos que son más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos, que componen la molécula, y cuyos estados pueden ser descritos, como primera aproximación, utilizando los orbitales atómicos localizados o moleculares localizados y que se pueden expresar como una combinación lineal de los orbitales atómicos que conforman la capa de valencia [44].

La espectroscopia UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 900 nm, con una energía entre 12.4 y 15.6 eV, y su interacción con la materia, lo que permite conocer las transiciones electrónicas que pueden ocurrir en el sistema.

2.1.5.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Los Rayos-X son ondas electromagnéticas de alta energía (entre 200 eV y 1 MeV) que se producen al desacelerar rápidamente partículas cargadas negativamente. El proceso de desaceleración de los electrones involucra una colisión inelástica entre un electrón ubicado en

un orbital cercano al núcleo atómico y un electrón libre. Esta interacción inelástica promueve una transición electrónica que origina un rayo-X característico del material.

La difracción de Rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficientes 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 [45]. La energía de las ondas electromagnéticas usadas en el ensayo es de varios miles de electronvoltios (eV), donde la fuente de Rayos X suministra su radiación $K\alpha$ característica (por ejemplo, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ para el cobre), la cual se origina cuando electrones de alta energía (8.05 keV con un valor de λ de 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, estas estarán orientadas aleatoriamente exponiendo diferentes planos cristalinos al haz de Rayos X incidente, con un ángulo θ , propiciando interferencia constructiva de los haces difractados y generando una señal en el detector. El ángulo al que 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 [46]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad n = 1,2,3, \dots$$

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 la distancia entre los planos cristalinos de la red y θ 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 patrón que se toman como referentes [47].

Además, se puede hallar el tamaño de cristalito (D) y para ello se utiliza la fórmula de Debye Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{Ecuación 2.1. Debye Scherrer.}$$

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) [48].

Por otro lado, aplicando el método de Rietveld, se puede realizar el refinamiento de la estructura cristalina utilizando la información obtenida del ensayo de difracción. Mediante este método, se puede obtener información cristalográfica del material de interés (parámetros de red, coordenadas atómicas, coeficientes de Debye-Waller, deformaciones de la red, porcentajes de las diferentes fases cristalinas presentes, etc.) con muy alta precisión. Se puede usar, también, para estudiar la microestructura, realizar análisis cuantitativo, determinar transiciones de fases, efectuar el ajuste combinado de datos de Rayos X y neutrones, etc. Los programas que se emplean, para realizar el análisis con el método de Rietveld, permiten descontar el efecto del perfil de los picos de difracción y analizar la microestructura de la muestra para conocer, por ejemplo, el tamaño medio de cristalito y las micro deformaciones.

2.1.5.6 Superficie específica y porosidad

El análisis textural de los sólidos activos (sólidos con gran relación superficie/masa) incluye la determinación de su superficie específica (externa e interna) así como el del volumen de poros, en función de su radio, y la distribución de tamaño de poros; estas son propiedades físicas importantes que permiten determinar particularidades y utilidad del material. Estos parámetros se pueden obtener experimentalmente mediante la técnica de absorción de gases [49].

El proceso de adsorción de gases, sobre la superficie de un sólido se puede presentar de dos formas según la fortaleza de la interacción: física, dando lugar a la adsorción física o fisisorción, y química, que conduce a la adsorción química o quimisorción [50].

Para la caracterización textural de un sólido se emplean gases que se adsorban físicamente. La fisisorción implica sólo fuerzas dispersivas, por lo que los calores de adsorción son bajos, del orden del calor latente de vaporización o sublimación del adsorbato, lo que involucraría, esencialmente, la condensación del adsorbato sobre la superficie del adsorbente. La fisisorción es reversible, pudiéndose estudiar tanto el fenómeno de adsorción como el de desorción [50]

La representación gráfica de la cantidad adsorbida de gas en función de la presión relativa “ p/p_0 ”, a temperatura constante, se conoce como isoterma de adsorción.

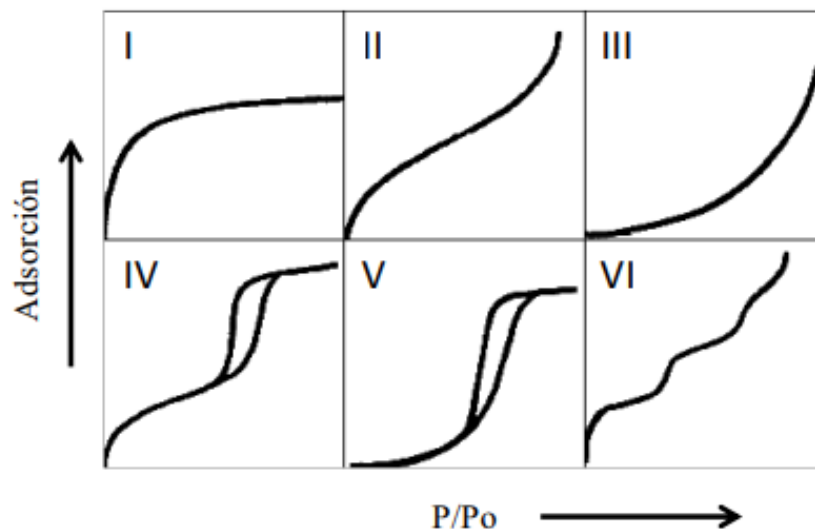


Figura 2.2 Tipos de isothermas de adsorción [50].

En la Figura 2.2 se muestran diferentes tipos de isothermas de adsorción, cuya forma particular depende de la textura porosa del adsorbente y de los valores relativos de las energías de interacción adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente [51].

2.1.5.7 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Mediante la microscopia electrónica de barrido, se adquieren imágenes de una muestra a partir de la interacción de un haz de electrones emitido por una fuente, que se hace incidir sobre la misma. Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material, las cuales se pueden analizar en función de la energía del haz de electrones incidente y de las características de la naturaleza de la muestra.

La 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. Esta técnica permite obtener información morfológica, topográfica y composicional de la misma, produciendo imágenes de alta resolución de su superficie [52]. Es posible obtener imágenes en dos dimensiones, usando los electrones secundarios emitidos por la muestra,

después de ser bombardeada con el haz de electrones; como estos electrones secundarios son de baja energía (menos de 50 eV), estos corresponderían a los electrones más cercanos a la superficie. Es por ello que se pueden producir 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. [53].

2.2 Aspectos experimentales: síntesis de las partículas de óxido de cobre

En esta investigación, se utilizó la ruta química Complejo polimérico (Pechini) modificado para obtener el óxido de cobre – CuO. El óxido sintetizado se caracterizó utilizando técnicas convencionales y los resultados obtenidos se indican a continuación.

2.2.1 Curvas de valoración potenciométrica

El precursor utilizado fue acetato de cobre (II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - ALFA AESAR) disuelto en agua. Como solvente se realizó una mezcla entre etilenglicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ - PANREAC) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - MERCK), y como base débil NH_4OH (solución al 28-30% - MALLINCKRODT). Para obtener las nanopartículas de óxido de cobre, se mezcló inicialmente etilenglicol y ácido cítrico en una relación molar 4:1. La mezcla se colocó en una plancha de calentamiento a una temperatura de 70 °C en continua agitación, por un tiempo de 10 minutos hasta obtener una solución homogénea (solución 1). Aparte, se disolvió acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en 230 mL de agua desionizada, agitando el sistema hasta obtener una solución completamente traslúcida (solución 2).

Luego, se procedió a mezclar las soluciones 1 y 2 con ayuda de agitación. En seguida, se adicionó de forma controlada, hidróxido de amonio (NH_4OH) a la mezcla, utilizando para ello un dosificador Metrohm 775 Deimat. Durante esta etapa del proceso, la mezcla se mantuvo en continua agitación, midiendo el pH después de cada adición de la base. Esto permitió el registro de la curva de valoración potenciométrica (pH en función del volumen de hidróxido de amonio adicionado), la cual permitió determinar los cambios de pH que se presentaron en el sistema, durante la adición de la base débil, NH_4OH (Figura 2.3). Esta curva muestra información sobre las diferentes etapas de los procesos, así como algunas características de las posibles reacciones químicas que ocurren en el sistema, reacciones que involucrarían al reactivo NH_4OH adicionado o que son propiciadas por su presencia. Además, esta curva se puede usar como medio de control para garantizar la reproducibilidad del proceso y, por lo tanto, de las características del producto final.

En la Figura 2.3 se muestran las curvas de valoración potenciométrica obtenidas para el sistema de acetato de cobre mediante el método de síntesis Pechini. Esta curva está constituida por diferentes regiones o zonas, si se considera el cambio de pendiente en las mismas.

Específicamente para este trabajo, en cada una de estas zonas debieron de ocurrir reacciones químicas que involucraron, principalmente, a los iones de Cu^{2+} , los iones acetato del precursor de cobre (soluto), así como a las moléculas del solvente, es decir, implicaría, la interacción soluto - solvente. La base débil se adicionó para favorecer los procesos de hidrólisis y condensación del cobre existente, adicionales a las reacciones de esterificación y poliesterificación que ocurrieron al mezclar el etilenglicol y el ácido cítrico, a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

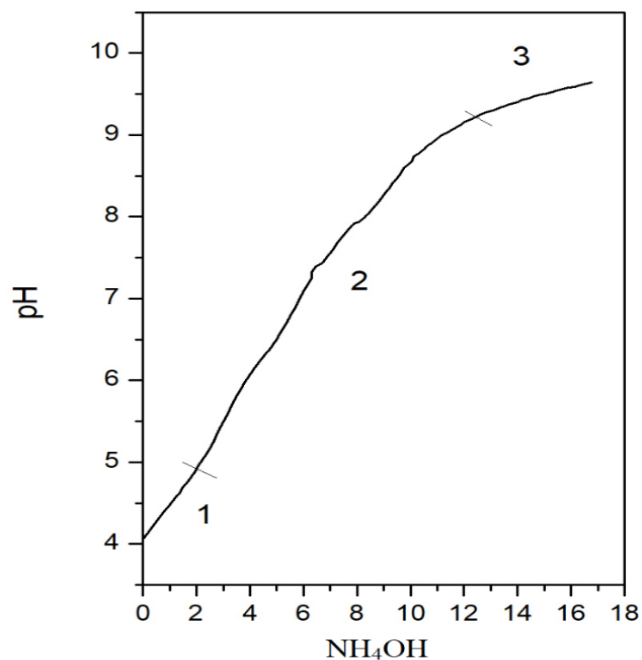


Figura 2.3 Curvas de valoración potenciométrica, correspondiente a soluciones de acetato de cobre, durante el desarrollo del método Pechini modificado (solvente etilenglicol – ácido cítrico).

En la curva de valoración potenciométrica obtenida (Figura 2.3) son evidentes tres zonas. La zona 1, donde el consumo del OH^- , suministrado por el hidróxido de amonio, es relativamente lento y progresivo, indicando que las reacciones de hidrólisis y condensación 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, incrementando el valor de pH; finalmente se alcanza la saturación del sistema (zona 3).

Experimentalmente, las soluciones que contenían el etilenglicol – ácido cítrico – precursor de cobre y agua se llevaron hasta alcanzar un pH básico (9.9), agregando lentamente la base

seleccionada. Al alcanzar el valor de pH 9.9, al que se le denominó pH de trabajo, se colocó la mezcla en una plancha de calentamiento a una temperatura de 150 °C por un periodo de 16 horas, para favorecer las reacciones de poliestirificación e incorporación del catión cobre a la red polimérica, hasta que se formó una resina (Figura 2.4). Esta se trató, posteriormente, a una temperatura de 300 °C, por un periodo de 2 horas, obteniéndose un sólido negro de textura suave, al que se denominó pre-calcinado. Este sólido se maceró en un mortero de ágata, hasta obtener un polvo fino, del cual se tomó una muestra que se caracterizó con análisis térmico. Este ensayo se realizó para determinar la temperatura a la que se debería someter el sólido para obtener el óxido de interés. El resultado de este análisis llevó a que el precalcinado se tratará térmicamente a 400 °C, durante 6 horas y 30 minutos, en un horno marca Termolyne, para sintetizar el CuO.

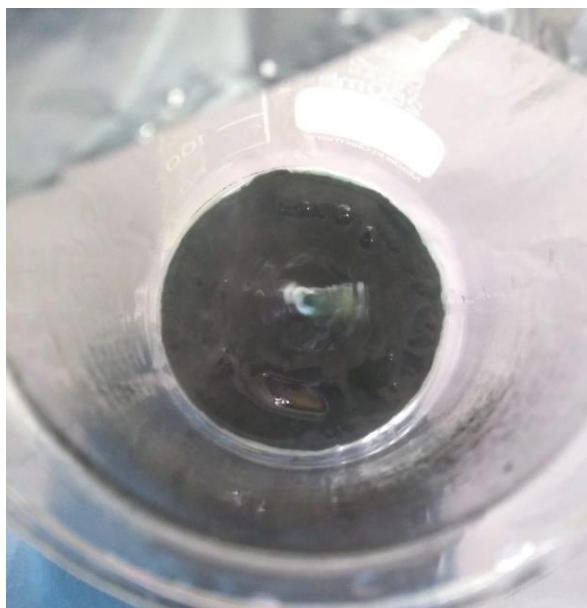


Figura 2.4 Resina obtenida en una de las etapas del proceso Pechini modificado utilizado para sintetizar el CuO.

En la Figura 2.5 se muestra de manera resumida las etapas del proceso y en la tabla 2.1 la cantidad empleada de los reactivos:

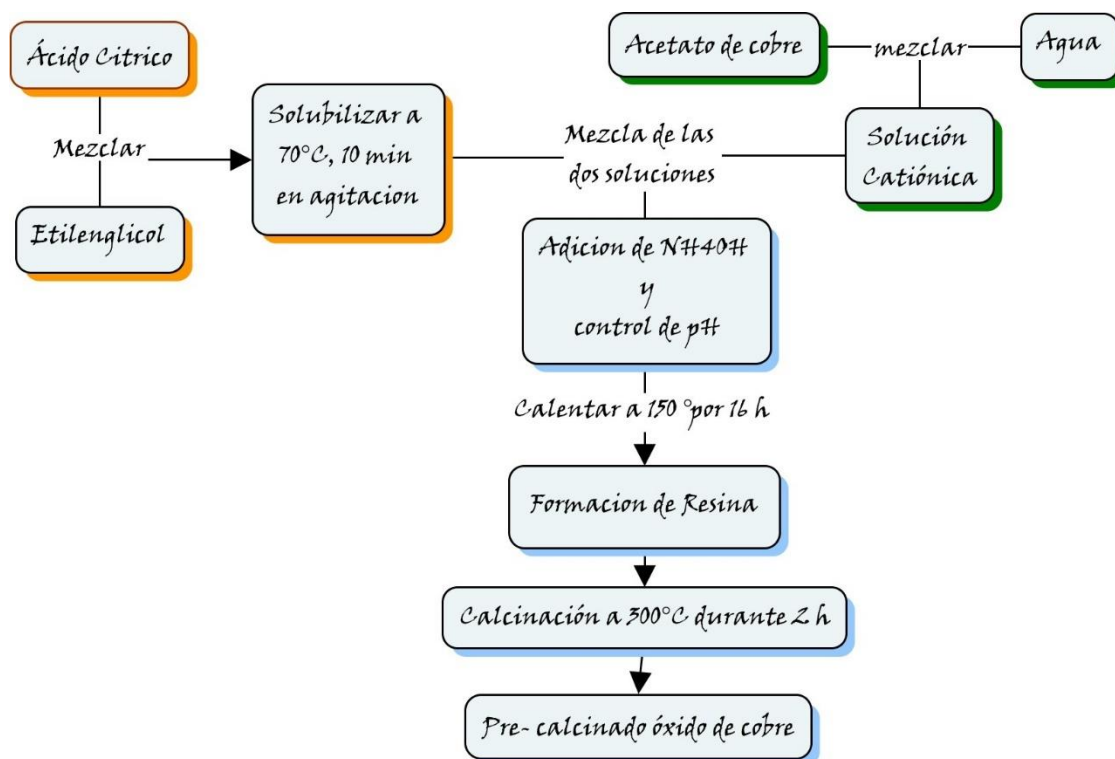


Figura 2.5 Esquemas del método Pechini modificado utilizado para sintetizar el CuO

Tabla 2.1 Cantidad de reactivos usados para sintetizar 3 g de CuO por el método de Pechini modificado.

<i>Reactivo</i>	<i>Formula química</i>	<i>Cantidad</i>
Acetato de cobre	$\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6.85 g
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,25 g
Etilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	9 mL
Agua	H_2O	230 mL

2.3 Caracterización de los polvos sintetizados

2.3.1 Análisis ATD/TGA

En este trabajo se utilizó la técnica de Análisis Térmico Diferencial – Térmico Gravitacional - ATD/TG para analizar la muestra precalcina del sistema que contenía Cu. Para ello, se utilizó un analizador térmico gravimétrico y diferencial SDT Q600 V20.9 Build 20, modelo DSC-TGA Standard. Los resultados obtenidos, al realizar el ensayo al precalcina, se muestran en la Figura 2.6. En ella se observan las curvas de pérdida de peso (Weight %) y flujo de calor (Heat flow W/g), en función de la temperatura (°C).

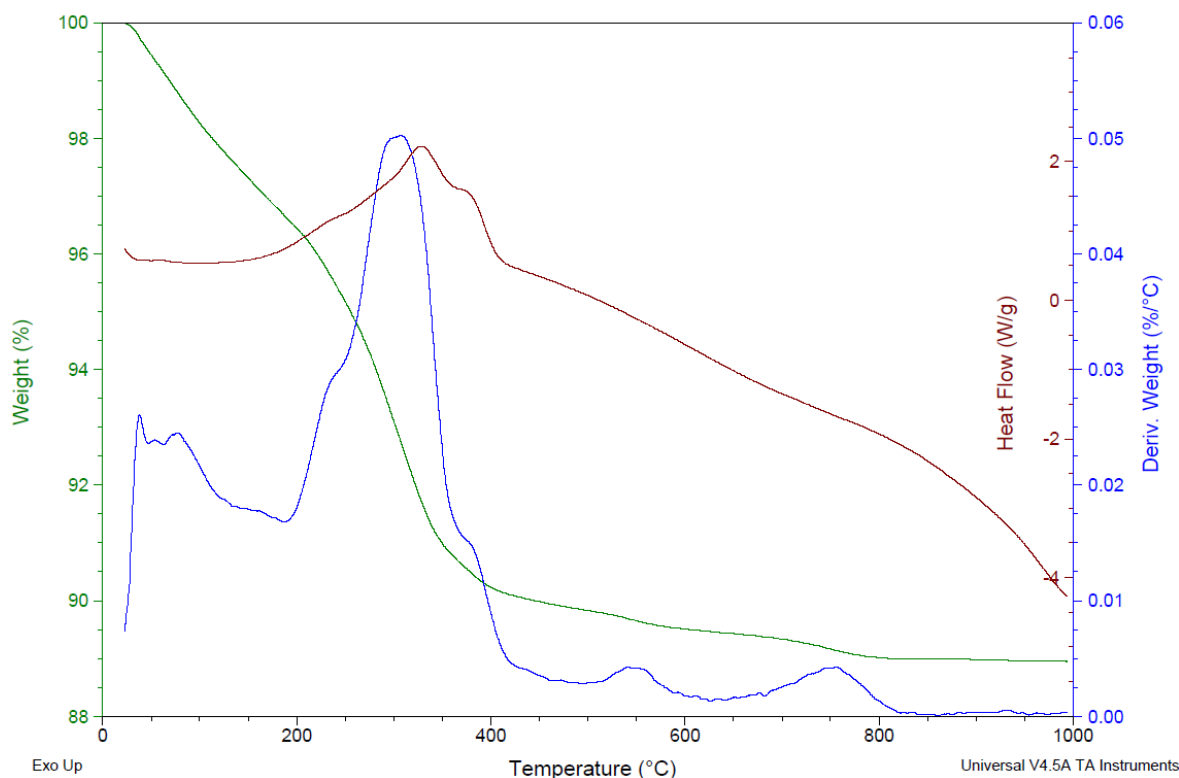


Figura 2.6. Curvas del Análisis térmico (ATD/TG) obtenidas para el polvo precalcina del sistema de Cu.

En la curva de TG de la Figura 2.6, se puede apreciar la pérdida de peso que experimentó el material al aumentar la temperatura. Se observa que hasta los 350°C hubo una pérdida considerable de peso, aproximadamente del 8% y que, a partir de los 400 °C, la muestra siguió perdiendo peso, pero de forma menos apreciable.

Considerando en la Figura 2.6, tanto la curva pérdida de peso como su derivada, se podría indicar que la pérdida de peso que ocurre hasta los 200° sería propiciada, principalmente, por la volatilización del agua fisisorbida, quimisorbida y el amoníaco, presentes en la muestra. Desde los 200°C hasta los 280°C, la pérdida de peso se podría atribuir a la combustión de parte de la fase orgánica existente en el sólido, con el desprendimiento de CO₂ y H₂O como productos del proceso, favoreciéndose la formación de oxi-carbonatos de cobre. Entre los 280°C y los 400°C, continuaría la combustión de la fase orgánica presente en la muestra, proceso que favorecería la formación del óxido.

La curva ATD (heat Flow - Figura 2.6) muestra el desarrollo de varios procesos endotérmicos y exotérmicos durante el tratamiento térmico del precalcinado. Por debajo de los 100 °C, se observa un “sutil” pico endotérmico que estaría asociado con la volatilización del agua fisisorbida. Aproximadamente a los 230°C se presenta en la curva un primer hombro, el cual indicaría el inicio de la formación de los oxido-carbonatos de Cu. Cerca a los 330°C, se observa un pico más evidente, el cual se podría asociar a la finalización de las reacciones que propiciaron la formación de los diversos oxicarbonatos de Cu. A continuación, alrededor de los 380°C, se observa un segundo hombro, el cual indicaría la transformación de los compuestos oxicarbonatados al óxido correspondiente (CuO). A partir de los 400°C, la línea de base de la curva sigue decayendo, lo que indicaría que la muestra está cambiando sus propiedades térmicas con relación a la referencia, tanto su capacidad térmica como su conductividad térmica principalmente, esto debido a que se podrían presentar procesos difusionales en el óxido de cobre sintetizado.

2.3.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

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 presionó usando 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. Este análisis fue realizado, en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.

Los espectros IR obtenidos se muestran en la Figura 2.7 y corresponden a muestras sólidas, en polvo, tanto del precalcinado como de muestras tratadas térmicamente entre 400°C y 700°C.

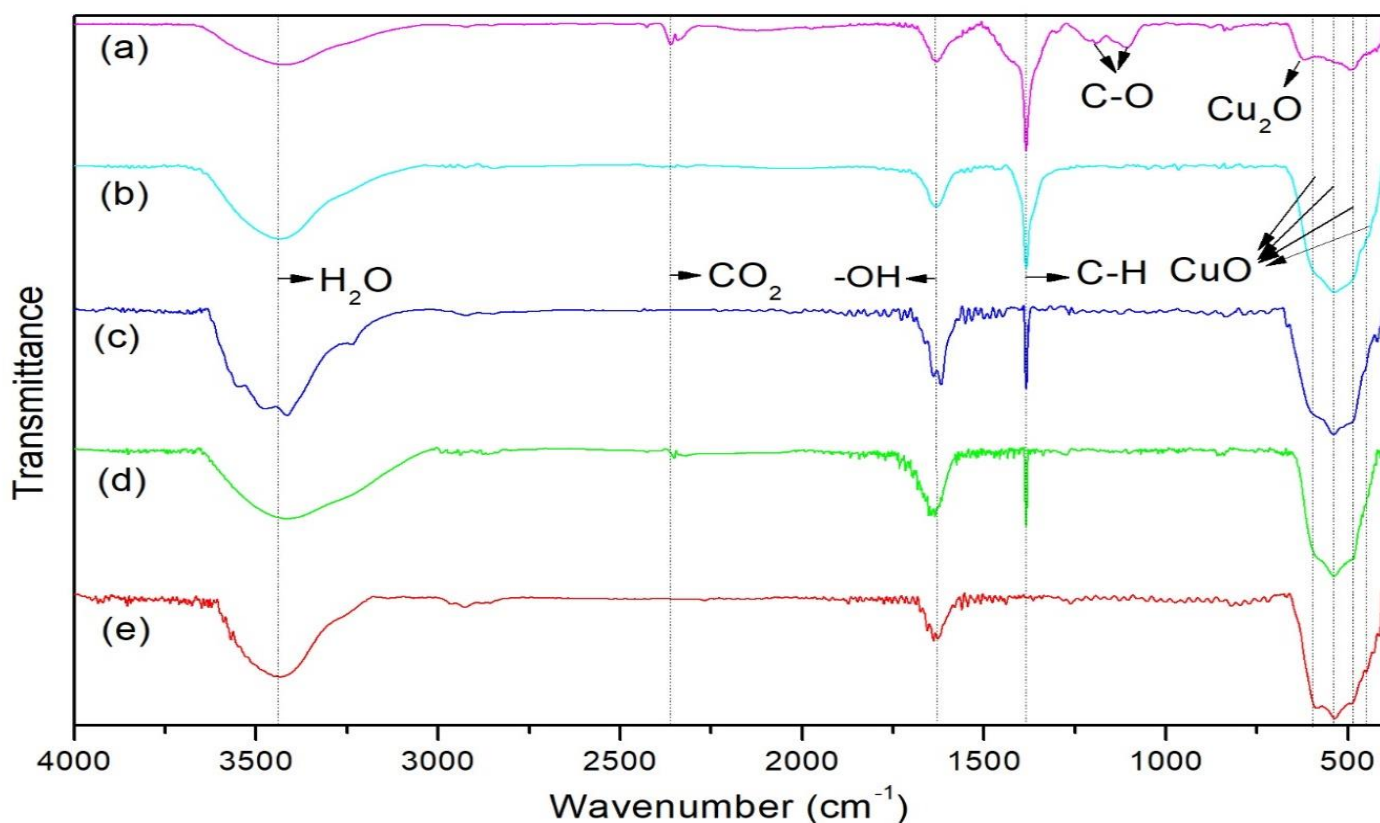


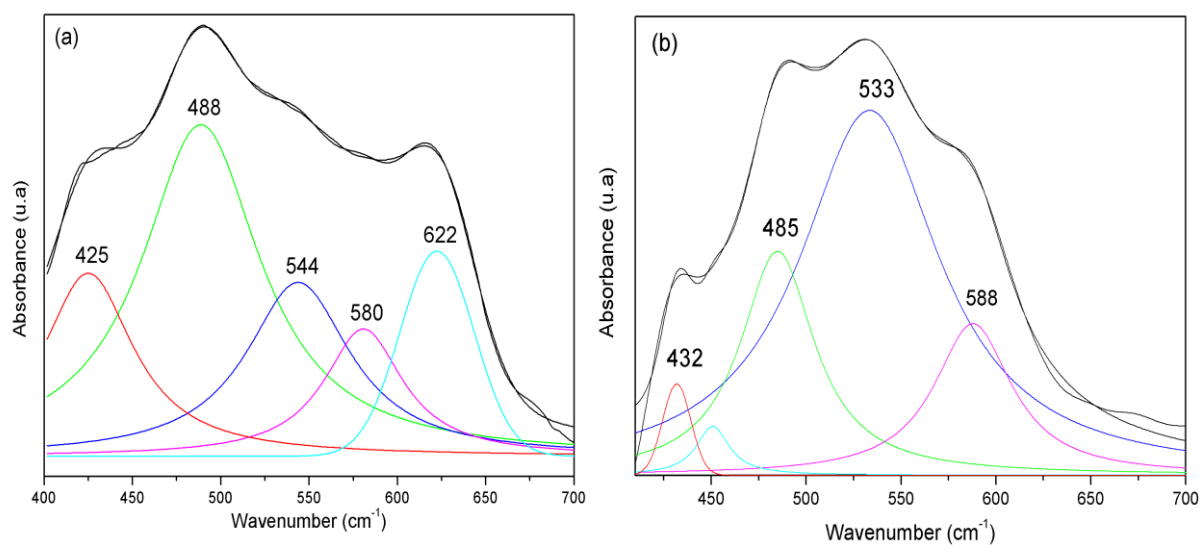
Figura 2.7. Espectros IR correspondientes al sólido precalcinado (a) así como de muestras del mismo tratadas térmicamente a: (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C y (e) 700°C, sintetizadas por el método Pechini modificado.

Todos los espectros IR que se muestran en la Figura 2.7 presentaron bandas de absorción similares, excepto el espectro IR correspondiente a la muestra tratada a 700°C, la cual no mostró la banda de absorción ubicada en 1384 cm^{-1} . Las dos primeras bandas, ubicadas aproximadamente a 3425 cm^{-1} y 1628 cm^{-1} , se pueden asociar a la vibración de estiramiento del OH de las moléculas de agua, lo cual indicaría la existencia de una capa de hidratación en la superficie de las nanopartículas de CuO [54][55][56]. Una tercera banda se observa alrededor de 2340 cm^{-1} , característica del CO_2 que se adsorbió sobre la muestra del polvo caracterizada durante su manipulación. Una cuarta banda a 1384 cm^{-1} , se puede atribuir a vibración del grupo funcional C-H [57]. Las otras bandas ubicadas a 431 cm^{-1} , 489 cm^{-1} , 538 cm^{-1} y 589 cm^{-1} , son características de los modos vibracionales de CuO [54][58][59][60]. Por otro lado, en el espectro

IR de la Figura 2.7(a), se puede apreciar una banda a 622 cm^{-1} , que no aparece en los demás espectros infrarrojos, y que es característica del Cu_2O [61]. Además, en Figura 2.7(a), se observan dos bandas de absorción que solo aparecen en este espectro, ubicadas a 1194 cm^{-1} y 1106 cm^{-1} , y que pueden atribuirse a modos vibración del grupo funcional C-O [57][62].

Los espectros IR obtenidos para las muestras tratadas a 400°C , 500°C y 600°C (Figuras 2.7(b) a 2(d)), eran similares, presentaron las mismas bandas, indicando que su estructura y grupos funcionales eran semejantes. Esto no sucede con el espectro IR correspondiente al precalcinado (Figura 2.7(a)) que, como se mencionó previamente, mostró tres bandas exclusivas a 622 , 1994 y 1106 cm^{-1} , indicando que puede presentar cambios estructurales y presencia de otros grupos funcionales con relación a las muestras tratadas térmicamente (Figura 2.7). El espectro IR de la Figura 2.7(e) es el que contiene menos bandas, presentando únicamente las bandas correspondientes al óxido de cobre y al agua presente en el polvo.

Para tener información más precisa sobre los grupos funcionales presentes en los diferentes sólidos obtenidos, se realizó la deconvolución del espectro IR general (Figura 2.7), concretamente de la zona entre 400 y 700 cm^{-1} donde se ubican las bandas más representativas del óxido de interés (CuO). Los resultados obtenidos, al realizar este procedimiento matemático, se indican en la Figura 2.8,



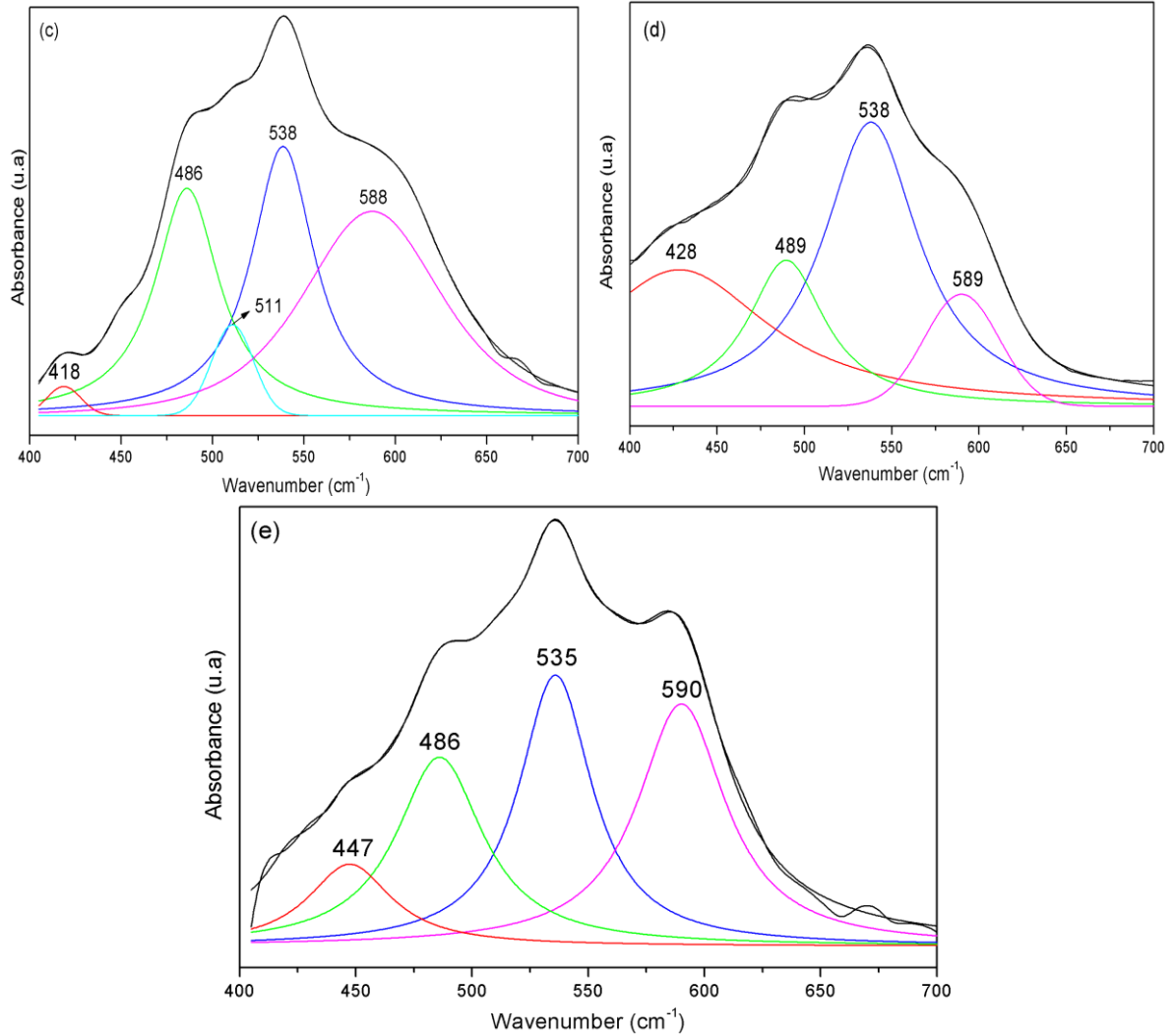


Figura 2.8. Deconvoluciones de los espectros IR generales, entre 400 y 700 cm^{-1} , correspondientes al sólido del precalcinado (a) y a muestras del mismo tratadas térmicamente a 400 °C (b), 500 C°(c), 600 °C (d) y 700°C (e), sintetizadas por el método Pechini modificado.

En la deconvolución de la Figura 2.8(a) se observan 5 bandas de las cuales, las que se encuentran en 425, 544 y 580 cm^{-1} , corresponderían a modos vibracionales del óxido de cobre (II) [56][59][62]. Las otras dos bandas estarían ubicadas a 488 y 622 cm^{-1} , tal que la primera se podría asociar al enlace Cu-O, en la dirección [101], y es característica de la estructura monoclinica del óxido de cobre (II). La segunda banda a 622 cm^{-1} , solo se observó en el espectro IR del precalcinado (Figuras 2.7(a) y 2.8(a)) y se puede asociar al óxido de cobre Cu_2O [61]. Este resultado confirmaría que en el sólido precalcinado, se tendrían dos tipos de óxido de cobre,

CuO y Cu₂O, condición interesante a considerar al evaluar las potenciales aplicaciones del polvo sintetizado en este trabajo.

En la Figura 2.8 se puede apreciar que, al ir variando la temperatura, las bandas cambiaron su posición y su intensidad, lo que indicaría que entre mayor fue la temperatura de tratamiento más se favoreció la difusión de los iones de Cu y O, modificándose localmente la estructura cristalina y de defectos presentes en el sólido, y la oxidación del material, prevaleciendo en el Cu²⁺ en el mismo. Además, algunas bandas se hicieron más evidentes, como se puede apreciar al comparar las Figuras 2.8(a) con la 2.8(e), tal que en el primer espectro IR se presentó apreciable solapamiento de las diferentes bandas (Figura 2.8(a)), condición que no se observó en el último espectro (Figura 2.8(e)), donde las bandas estaban mejor definidas.

En la Figura 2.8 se observan 3 bandas cuyo desplazamiento es pequeño, ubicadas entre 485-489 cm⁻¹, 535-538 cm⁻¹ y 588-590 cm⁻¹, respectivamente. Estas bandas son características del óxido de cobre (II), tal que la primera banda se podría asociar al enlace Cu-O en las direcciones [101] [62], la segunda estaría relacionada con la vibración de estiramiento del grupo funcional Cu-O, en las direcciones [002] [56], y la tercera banda correspondería al estiramiento de Cu-O en la dirección [101] [59]. Además, el hombro que se presenta en todos los espectros IR de la Figura 2.8 y que se encuentra ubicado entre 425 y 447 cm⁻¹, se podría asociar al estiramiento del enlace CuO a lo largo de la dirección cristalográfica [111] [56].

2.3.3 Espectroscopia RAMAN

Para realizar el análisis con espectroscopia Raman de las muestras de óxido de cobre sintetizadas, se empleó una pequeña porción de las mismas que se depositó sobre un portamuestra (Slide). Este se colocó en el micro-Raman LabRam HR Evolution y el análisis de la muestra de interés se realizó en un rango de adquisición entre 50 y 2000 cm⁻¹, usando para ello un láser con longitud de onda 532 nm. Cada muestra tuvo un tiempo de integración de 10 s. Este análisis se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia de la Universidad Industrial de Santander – UIS, Colombia.

En la Figura 2.9 se muestran los espectros obtenidos tanto para el sólido precalcinado como para el tratado a 400 °C. Para realizar la asignación de las bandas presentes en los espectros obtenidos (Figura 2.9), se tomó información de la literatura [63,64,65,66].

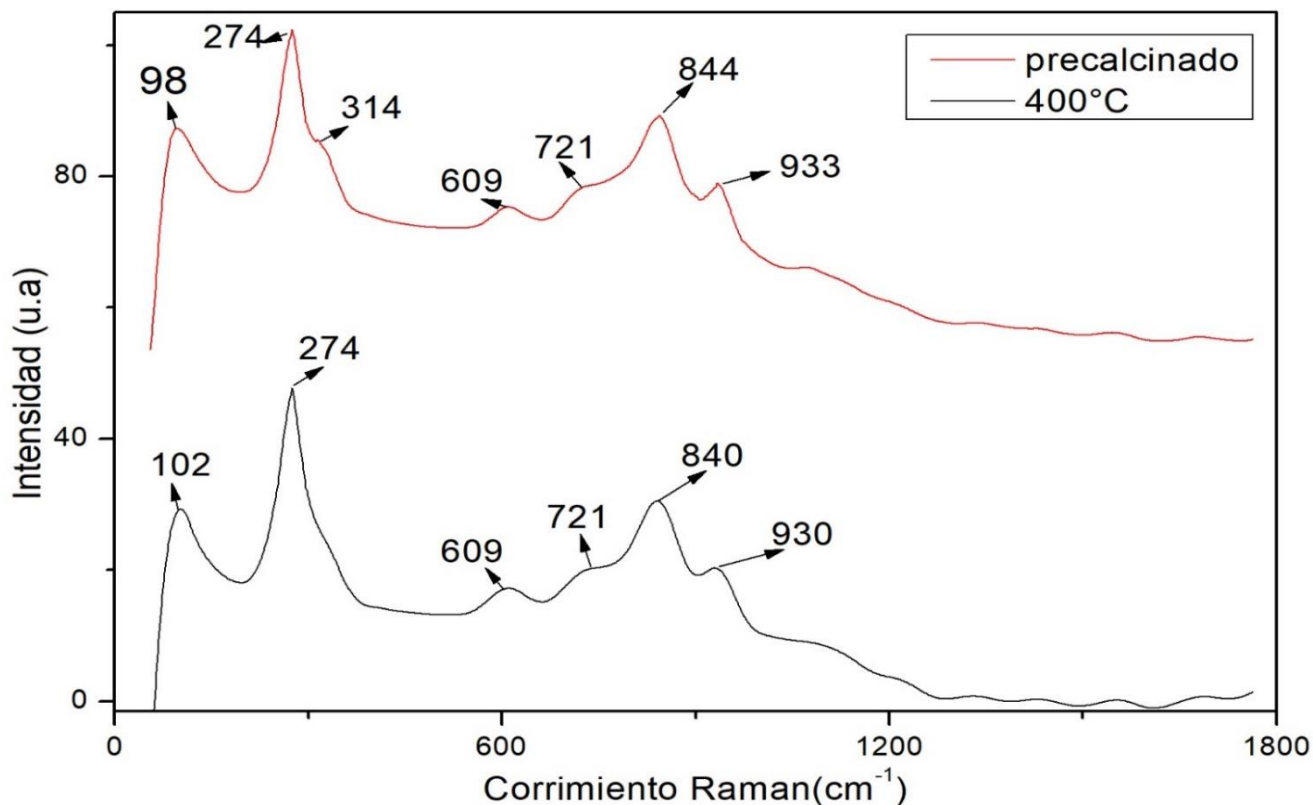


Figura 2.9. Espectros Raman correspondientes a sólidos del precalcinado y del tratado térmicamente a 400°C, del sistema que contenía cobre sintetizado por el Método Pechini modificado, usando para ello un láser de $\lambda=532$ nm.

Las bandas ubicadas a 290 cm^{-1} , 338 cm^{-1} y 624 cm^{-1} son las bandas características de CuO monocristalino reportadas en la literatura [63]. En la Figura 2.9 se puede apreciar que las bandas correspondientes, en los sólidos sintetizados se encuentran en 274 cm^{-1} , 314 cm^{-1} y 609 cm^{-1} , desplazadas hacia la izquierda con respecto a las de referencia. Dicho desplazamiento, hacia un número más bajo de onda, se podría justificar considerando que las partículas analizadas tendrían un tamaño pequeño tal que, entre más pequeñas fueran las partículas, mayor sería el desplazamiento a la izquierda [63]. Considerando lo enunciado, el pico a 274 cm^{-1} se podría asociar al modo A_g y los picos a 314 cm^{-1} y 609 cm^{-1} a modos B_g .

Por otro lado, los picos ubicados en 102 cm^{-1} y 98 cm^{-1} (Figura 2.9) estarían cerca al pico característico de referencia 131 cm^{-1} , que se asocia con la vibración de dos átomos de Cu normales al plano Cu-O [64, 65]. El pico ubicado a 721 cm^{-1} , según la literatura, se podría atribuir al estiramiento A_1 , modo $\nu(\text{CC})$, y a la deformación A_1 , modo $\delta(\text{OCO})$, del anión acetato [66]. Finalmente, se puede observar que los picos ubicados en 844 cm^{-1} y 933 cm^{-1} , serían sobretonos de las bandas 274 cm^{-1} y 314 cm^{-1} , respectivamente.

2.3.4 Espectroscopia de Rayos X

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, que poseía una fuente de $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ (condiciones de trabajo 40 mA y 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 2θ , en un tiempo por paso de 0.6 s y con pasos de 0.02035° (2θ). El tiempo aproximado de cada medida fue de aprox. 34 min y 52 s.

Los datos de difracción de Rayos X obtenidos de los polvos sintetizados, precalcinado y muestra tratada a 400°C , fueron analizados utilizando el método de Rietveld, con ayuda del software match 3. Este análisis permitió realizar un refinamiento de la estructura cristalina y obtener información cristalográfica del material de interés, con mayor precisión; además del análisis de la microestructura de la muestra, se determinó el tamaño medio de cristalito.

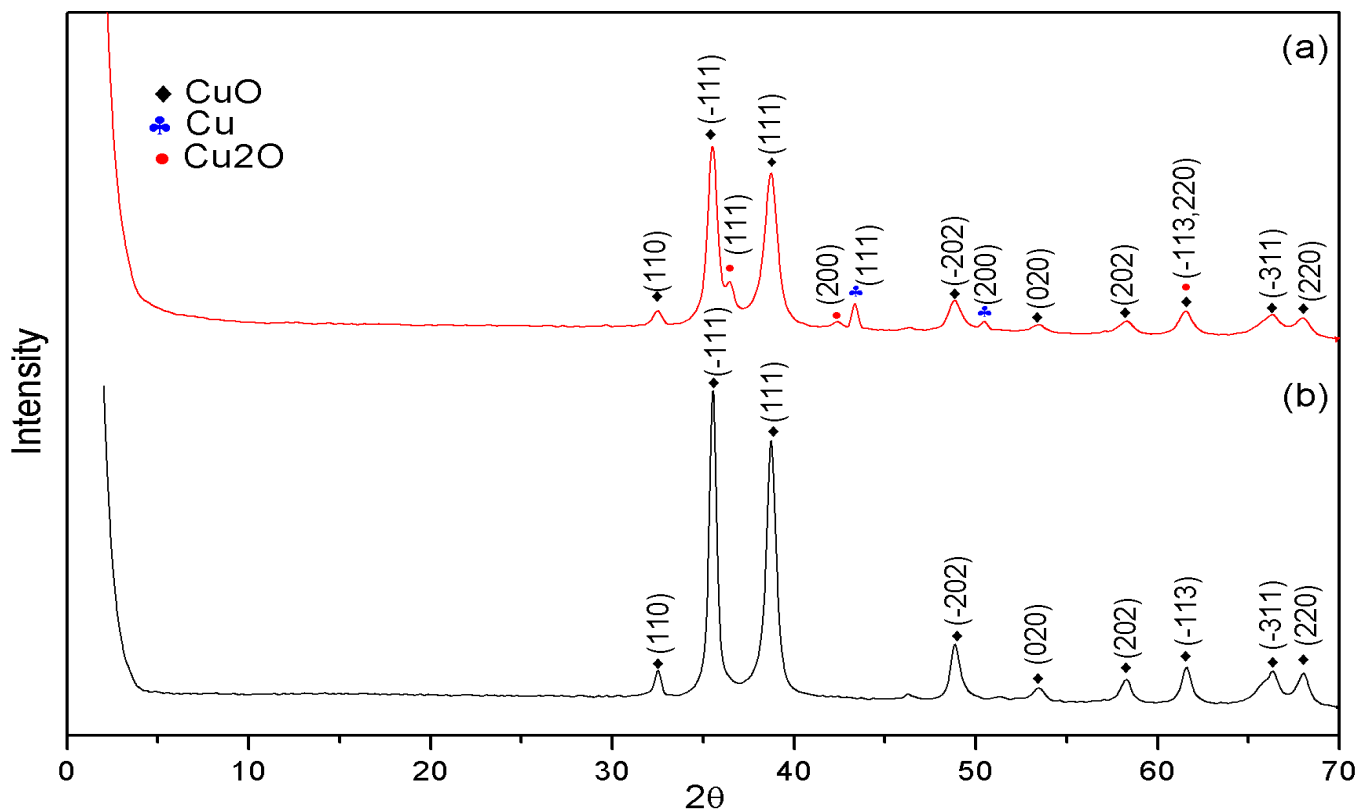


Figura 2.10. Difractogramas correspondientes a los sólidos: (a) precalcinado y (b) muestra tratada a 400°C, sintetizados por el método Pechini modificado.

En la Figura 2.10(a), se muestra el difractograma del polvo precalcinado, el cual se refinó utilizando el método de Rietveld obteniéndose un refinamiento con un factor de Bragg de 3.4 y un chi cuadrado de 1.9. El difractograma resultante presentó picos de difracción a 32.50°, 35.51°, 38.73°, 48.88°, 53.46°, 58.30°, 61.68°, 66.32° y 68.01° que corresponderían a los índices de Miller (110), (-111), (111), (-202), (020), (202), (-113), (-311) y (220) del CuO tenorita (JCPDS: 96-901-5925), con estructura monoclinica y parámetros de red $a=4.679 \text{ \AA}$, $b=3.43 \text{ \AA}$, $c=5.124 \text{ \AA}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$ y $\beta=99.335$ [67]. Además, se observaron picos de difracción en 36.51°, 42.39° y 61.63°, correspondientes a Cu₂O (JCPDS: 96-101-0942), cuyos índices de Miller fueron (111), (200) y (220), respectivamente. La estructura para dicho óxido de cobre fue cúbica y sus parámetros de red: $a=4.258 \text{ \AA}$, $b=4.258 \text{ \AA}$, $c=4.258 \text{ \AA}$ y $\alpha=\gamma=\beta=90$ [68]. Además, se observan picos correspondientes al Cu (JCPDS: 96-901-3015), los cuales se ubican a 38.58 y 50.49, y le corresponderían los índices de Miller (111) y (200), respectivamente. El cobre

presentó una estructura cristalina cubica, con parámetros de red: $a=3.611 \text{ \AA}$, $b=3.611 \text{ \AA}$, $c=3.611 \text{ \AA}$ y $\alpha= \gamma= \beta =90$ [69].

Al aplicarle el método de Rietveld a los datos de difracción de Rayos X correspondientes a la muestra tratada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, Figura 2.10(b), se obtuvo un refinamiento con un factor de Bragg de 4.0 y un chi cuadrado de 3.9. El difractograma resultante presentó picos de difracción a 32.55° , 35.56° , 38.76° , 48.89° , 58.32° , 61.61° , 66.35° y 68.06° que le corresponderían, respectivamente, los índices de Miller (110), (-1,1,1), (111), (-202), (202), (-113), (-311) y (220) del CuO tenorita (JCPDS: 96-901-5925), con estructura monoclinica y parámetros de red $a=4.679 \text{ \AA}$, $b=3.43 \text{ \AA}$, $c=5.124 \text{ \AA}$, $\alpha= \gamma=90^\circ$ y $\beta=99.346$ [67].

Por otro lado, usando la ecuación de Debye -Scherrer (Ec. 2.1), se calculó el valor de tamaño de cristalito correspondiente utilizando los picos representativos del difractograma de la Figura 2.10.

Tabla 2.2. Valor del tamaño de cristal obtenido considerando algunos picos del difractograma de las muestras precalcinaada (a) y tratada a 400°C (b), sintetizadas por el método Pechini modificado.

(a)			(b)		
2theta	Ancho de pico	Tamaño de cristal (nm)	2theta	Ancho de pico	Tamaño de cristal (nm)
32,50	0,490	13,671	32,55	0,448	14,957
35,51	0,626	10,334	35,56	0,488	13,232
36,51	0,666	9,583	38,76	0,611	10,147
38,73	0,905	6,850	48,89	0,57	9,167

Se calculó el tamaño promedio de cristalito, utilizando los picos más representativos de los difractogramas de Rayos X de la Figura 2.10, y los valores obtenidos se indican en la tabla 2.2. Estos valores indican, que el cristalito era asimétrico y su tamaño varió dependiendo de la dirección cristalográfica; se obtuvo un valor máximo de 13.67 nm y mínimo de 6.5 nm, para el sólido precalcinado, y de 14.95 nm y 9.17 nm, para la muestra tratada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Como era de

esperarse, el tamaño de cristalito se incrementó al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a la que se sometió el material.

El difractograma de la Figura 2.10(a) confirmó los resultados obtenidos con espectroscopia infrarroja (Figuras 2.7 y 2.8), donde se evidenciaba la presencia de óxido cuproso (Cu_2O) además del óxido cúprico (CuO), en el polvo precalcinado, aunque en pequeña cantidad. Por otro lado, el difractograma de la Figura 2.10(b), indica que en la muestra tratada a 400°C solamente había presencia de óxido de cobre II.

2.3.5 Espectroscopia de absorción UV-Vis

Los espectros de absorción UV-Vis de los óxidos sintetizados, se obtuvieron empleando un espectrofotómetro UV-1280 marca Shimadzu del 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 a 900 nm.

El estudio fue realizado para una muestra de óxido de cobre tratado térmicamente a 400°C (100 ppm), disuelto en 200 mL de agua. En la Figura 2.11(a) se muestra el espectro de absorción UV-Vis correspondiente a dicha muestra. La literatura reporta que uno de los factores que puede afectar el espectro de absorción de radiación UV-Vis de un compuesto es el proceso de síntesis utilizado y, específicamente, el precursor empleado para obtener las nanopartículas de óxido de cobre [70]. Para la obtención del CuO , en este trabajo, se usó acetato de cobre II por lo que, según trabajos previos [70], el óxido sintetizado debería presentar un espectro de absorción UV-Vis con bandas características entre 200 nm y 300 nm. En el espectro de la Figura 2.11(a), se observan tres bandas de absorción: la primera, la más intensa, se ubica a los ~ 198 nm, mientras que la segunda y tercera banda, que presentan menor intensidad, estarían en ~ 229 nm y ~ 277 nm respectivamente. Los valores de la ubicación de las bandas de absorción en el espectro de UV-Vis (Figura 2.11(a)), correspondientes al CuO sintetizado, se encuentran dentro del rango reportado en la literatura (200nm-300nm) [70]. Para determinar el valor del gap de energía del sólido sintetizado, se utilizó el modelo de Tauc (gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ a partir de los datos obtenidos de la espectroscopia de absorción UV-Vis - Figura 2.11(b)). Considerando las zonas lineales de la curva obtenida y extrapolándolas para que corten el eje de energía ($h\nu$), se obtuvieron dos valores: ~ 4.9 eV y ~ 5.9 eV. Se reportan diferentes valores experimentales de la

energía del gap para el CuO, que van desde 1.03 eV hasta 4.6 eV [70][71][72][73], y el valor obtenido en este trabajo, de $\sim 5,9$ eV, es mayor a los reportados en dichos estudios. Este valor se puede justificar considerando el tamaño de partícula del óxido de cobre y, por lo tanto, el efecto de confinamiento cuántico: entre más pequeñas sean las nanopartículas, mayor sería el valor del gap de energía [74][75][76][77]. De acuerdo a este enunciado, es de esperar que en las partículas sintetizadas algunas sean de menor tamaño que las obtenidas en los otros trabajos reportados. El gap de 4.9 eV estaría relacionado con las partículas de un tamaño aproximado de 11 nm [75]. Por otro lado, se debe considerar que la presencia de defectos en el sólido, por ejemplo, vacancias de oxígeno, puede afectar el valor de la energía del gap del CuO, así como el de los parámetros cristalográficos [78].

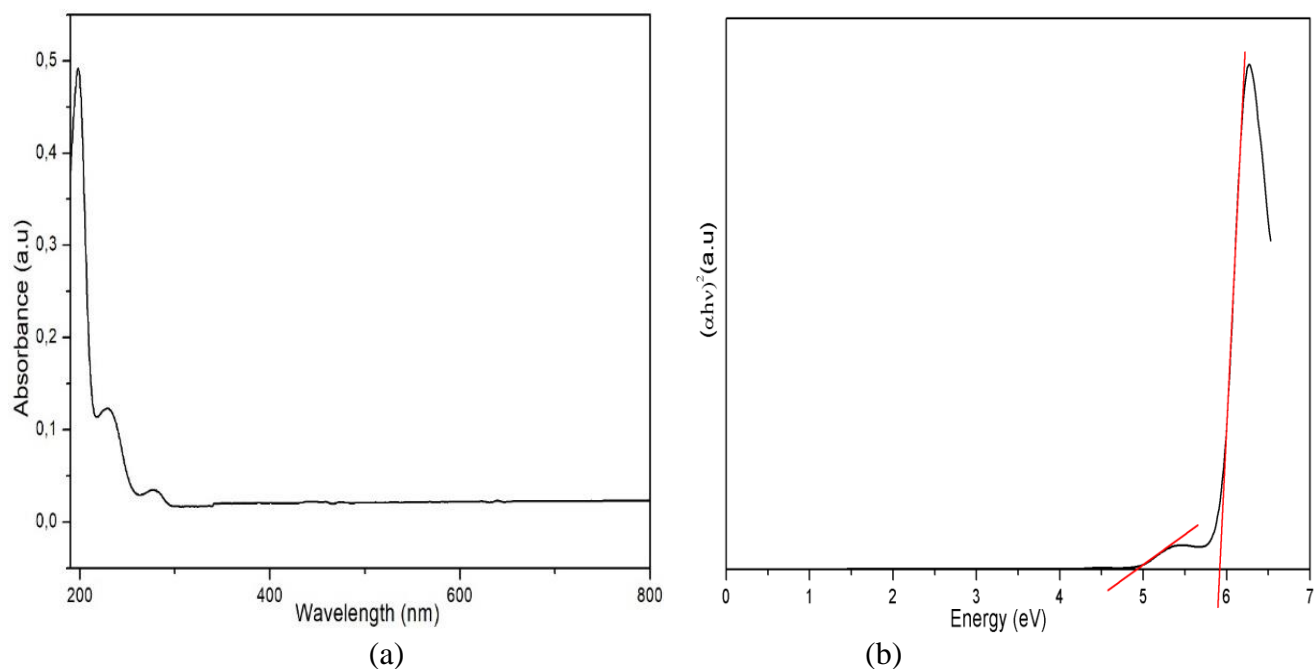


Figura 2.11. (a) Espectro UV-Vis de la muestra de CuO obtenida a 400°C, sintetizada por el método Pechini modificado, y (b) diagrama de Tauc usado para determinar el valor del “gap” de energía de este sólido

2.3.6 Superficie específica y porosidad

La medición del área superficial o superficie específica usando el método BET, y de la porosidad (método BJH), del CuO sintetizado, se realizó utilizando el método interno del equipo Gemini

V2.00 de Micrométricas, equipo adscrito al Laboratorio de Combustibles PQI de la Universidad de Antioquia. El método involucró la inicial desgasificación de las muestras a analizar, durante 15 horas a 100°C, en atmósfera de nitrógeno. Para ello se utilizaron las isothermas de adsorción-desorción del N₂ con el objetivo de determinar el área superficial de los materiales sintetizados, así como el diámetro de poro y el volumen de los poros que ellos poseían. Estos cálculos se pueden realizar, usando los datos obtenidos de este ensayo, porque algunas características de los materiales porosos, tales como: volumen de poro acumulativo - diámetro de poro y área superficial, se pueden relacionar con la naturaleza de adsorción de gases de estos materiales [79].

En la Figura 2.12, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ por parte de una muestra de CuO sintetizada en este trabajo. Considerando la forma de las isothermas se puede concluir que el CuO analizado presentó una isoterma de tipo IV, según la clasificación de la UIPAC [80], con un pequeño bucle de histéresis en rangos de presión relativa de 0,47 a 0,9. Este bucle de histéresis representa la existencia de mesoporosidad en el material [80].

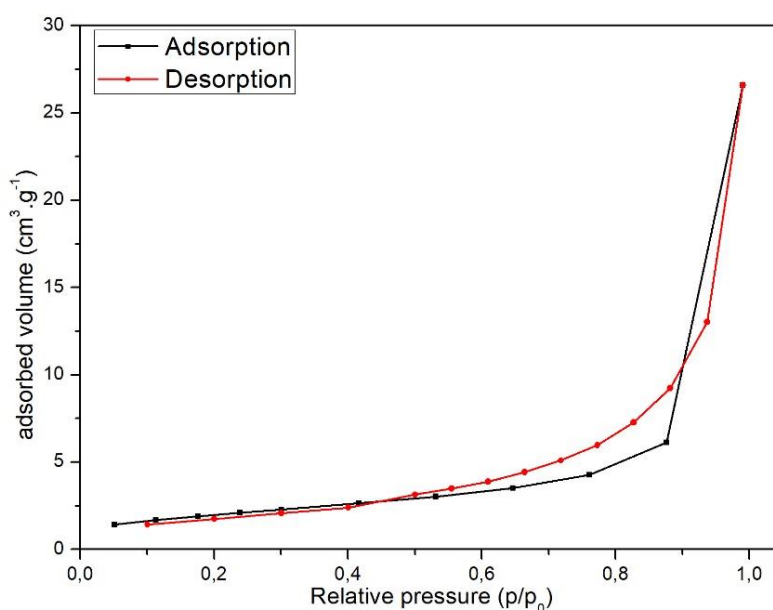


Figura 2.12. Isothermas de adsorción - desorción de nitrógeno correspondientes al CuO sintetizado por el método de Pechini modificado, tratado a 400°C.

Según el gráfico BJH (Barret, Joyner y Halenda) (Figura 2.13) y los datos de la Tabla 2.3, se puede concluir que las partículas de CuO sintetizadas presentaban un tamaño medio de poro de

17.3 nm, en el rango de los mesoporos según la clasificación de la UIPAC [80]. Además, este polvo cerámico de CuO presentó un área de superficie específica de 9.5 m²/g y un volumen de poro de 0.04 cm³/g.

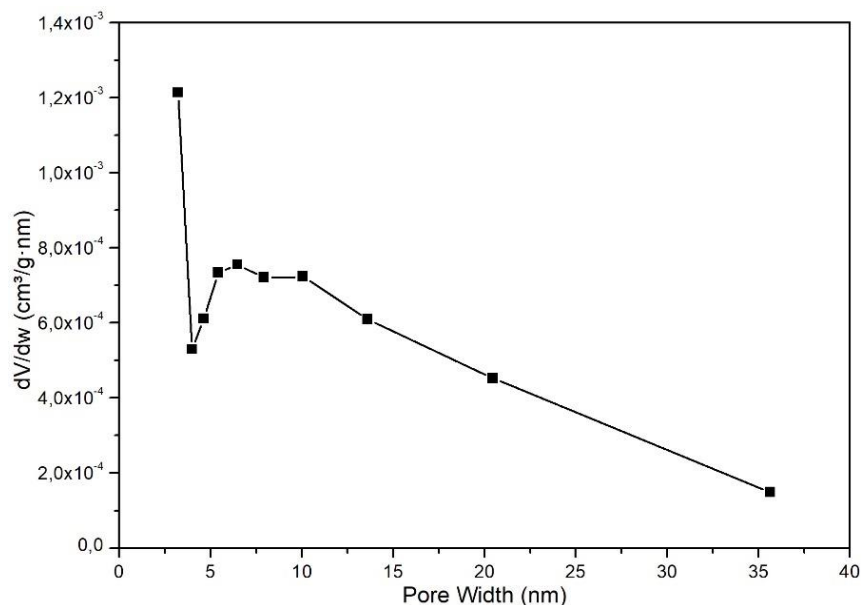


Figura 2.13. Distribución del tamaño de poro BJH correspondientes al CuO sintetizado por el método de Pechini modificado, tratado a 400°C.

Tabla 2.3. Área superficial y volumen de poro de las partículas de CuO sintetizadas por el método Pechini modificado, tratadas térmicamente a 400°C

Sistema		Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
CuO	<i>Adsorción</i>	9.527000	0.041168	17.2845
	<i>Desorción</i>	9.519300	0.041192	17.3089

2.3.7 Microscopia electrónica

Para conocer el tamaño, morfología y estado de aglomeración de los compuestos de cobre, sintetizados en este trabajo, se utilizó MEB. Para ello, se tomaron microfotografías de los sólidos de CuO usando el microscopio electrónico de barrido Phenom Pro X, en el modo de electrones

retro dispersados, utilizando un voltaje de aceleración de 15kV. Este equipo se encuentra en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido adscrito a la Escuela de Ingeniería de Materiales - Facultad de Ingeniería de la Universidad del Valle.

En la Figura 2.14 se muestran las micrografías obtenidas con MEB de los sólidos de CuO sintetizados por el método Pechini modificado, tratados térmicamente a 400 °C. En las Figuras 2.14(a), 6500x, y 2.14(b), 9000x, se observa que en el polvo de óxido de cobre sintetizado existían grandes aglomerados, del orden de las micras. Utilizando una mayor magnificación, se obtuvieron las fotografías de las Figuras 2.14(c), 15000x, y 2.14(d), 20000x, donde se observa que las partículas primarias de CuO, no presentaron un tamaño uniforme, aunque fue evidente que estas tenían un tamaño < a los 100 nm, y su morfología era irregular.

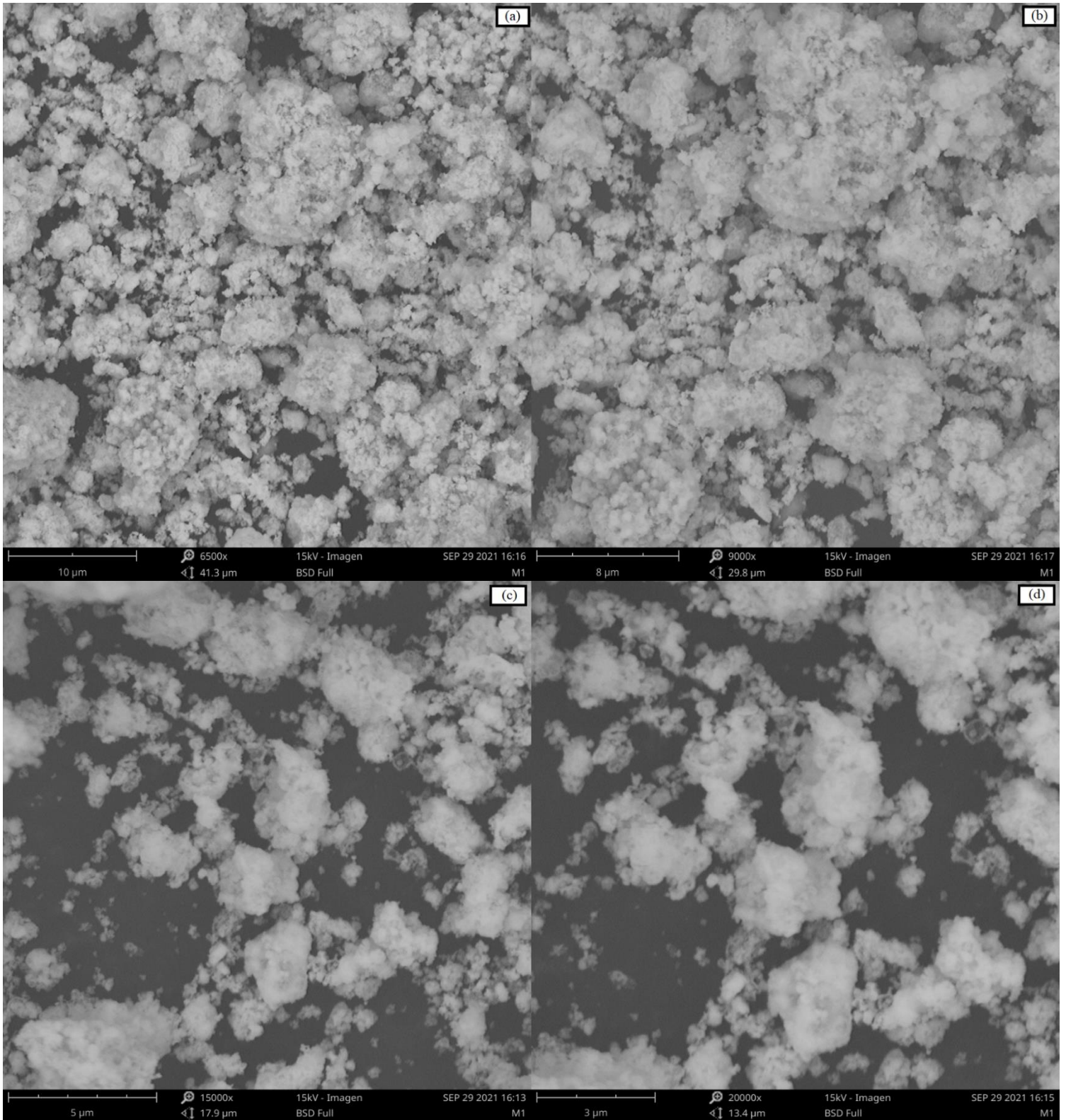


Figura 2.14. Micrografías obtenidas con MEB correspondientes a muestras de CuO sintetizadas por el método de Pechini modificado, tratadas térmicamente a 400°C, usando magnificaciones de: (a) 6500x, (b) 9000x, (c) 15000x y (d) 20000x

Para obtener información de la composición química elemental del óxido de cobre sintetizado, se utilizó la microsonda que poseía el microscopio electrónico y se tomó el espectro EDS en dos regiones definidas en la muestra, tal como se indica en la Figura 2.15. Analizando los datos obtenidos de los espectros EDS, indicados en la tabla 2.4, considerando los pesos atómicos del Cu (63.546 u.m.a.) y del O (15.99 u.m.a.) y realizando los cálculos correspondientes, considerando que en la muestra predomina el CuO tal como lo indican los resultados de DRX (Figura 2.10), se encontró que existe un exceso de oxígeno en el sólido o sea que el compuesto es no estequiométrico. Este resultado se podría justificar si se considera que el exceso de oxígeno provendría de otro grupo funcional presente en la muestra, por ejemplo, el OH; este grupo se puede generar por la quimisorción disociativa del agua atmosférica. Este proceso es normal que ocurra ya que permite “balancear” la carga superficial del CuO. Otra posibilidad, para justificar este resultado, sería considerar la generación de defectos, principalmente, en la superficie del CuO: vacancias de Cu^{2+} (faltarían iones de cobre que se unieran a los oxígenos que existen en exceso) u oxígeno intersticial (el oxígeno adicional se ubicaría en estos sitios de la red cristalina). Esto daría origen a sitios superficiales coordinativamente no saturados, lo que los haría altamente activos para la quimisorción molecular y, además, se constituirían espacialmente en canales para la transferencia de energía y electrones [80]. La presencia de estos defectos favorecería una “mediación” en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS por su sigla en inglés), por parte del CuO sintetizado, que afectaría su reactividad química y toxicidad.

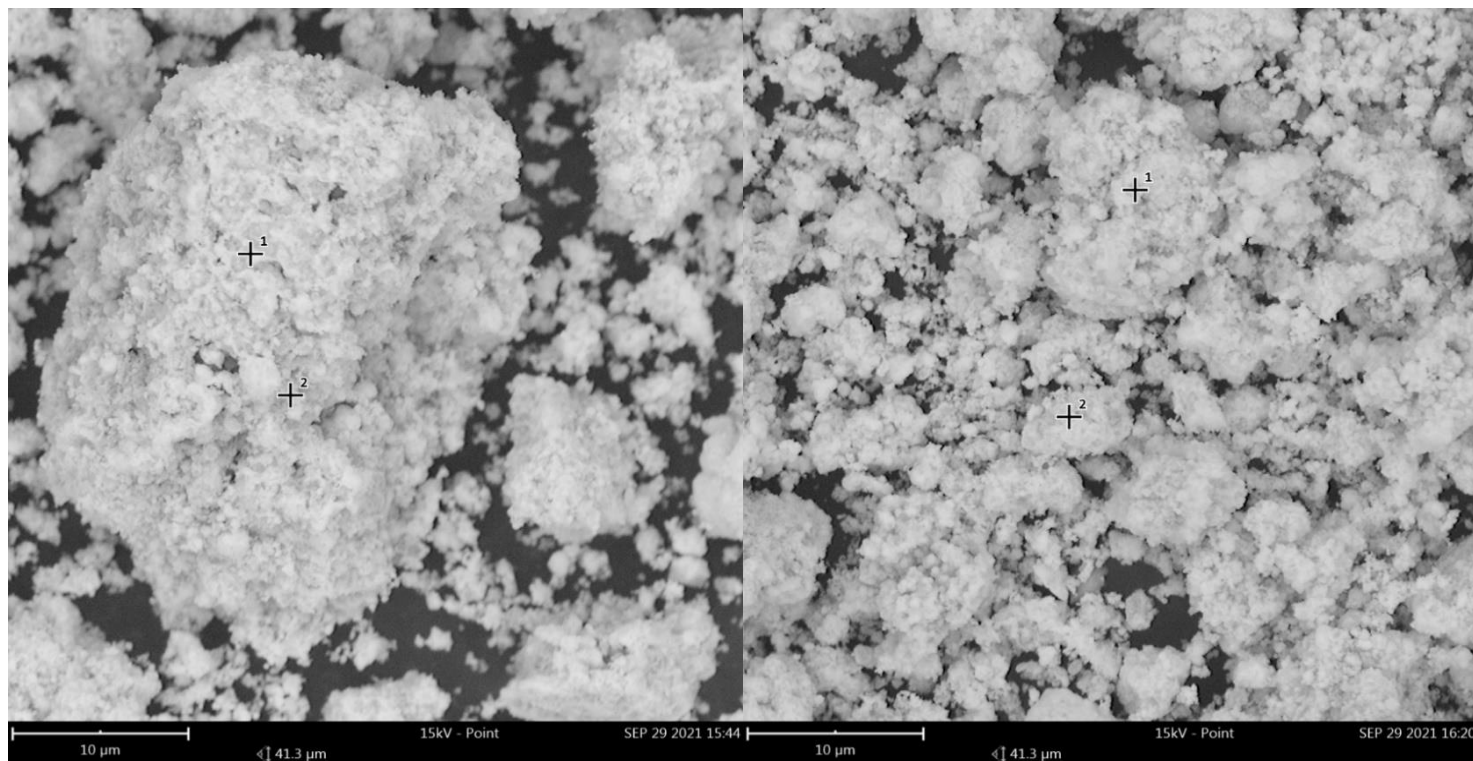


Figura 2.15. Fotografías que indican las zonas donde se realizó el microanálisis, con EDS, en la muestra de óxido de cobre obtenida a 400°C.

Tabla 2.4. Resultados del análisis químico elemental – EDS realizado al óxido de cobre sintetizado.

	Símbolo elemento	Concentración atómica (%)	Concentración peso (%)
Zona 1	Cu	40,21	72,76
	O	59,79	27,24
	Total	100	100
Zona 2	Cu	32,32	65,47
	O	67,68	34,53
	Total	100	100

2.4 Conclusión

- Utilizando el método de complejo polimérico Pechini modificado se obtuvieron nanopartículas del compuesto Óxido de Cobre II a 400 °C de manera reproducible y controlada.
- Los resultados de espectroscopia infrarroja y DRX mostraron que para el sólido precalcinado, resina del sistema de cobre tratada a 300 °C, indican la presencia óxido de cobre II, en mayor cantidad, y óxido de cobre I, en menor cantidad. Dicha combinación de óxidos de cobre, en la muestra, podría presentar potenciales aplicaciones que se podrían evaluar en futuros proyectos.
- Para la muestra tratada térmicamente a 400°C, los resultados de DRX indicaron que en la muestra existía, como fase cristalina principal, el óxido cúprico (CuO), con un tamaño de cristalito de ~11,69 nm. Además, los resultados de porosidad indican que posee poros con un tamaño medio 17.3 nm, un volumen de poro de 0,04 cm³/g y un área superficial de 9,5 m²/g. Los resultados de espectroscopía IR y Raman reiteran la existencia en esta muestra del óxido de cobre. Por lo tanto, para obtener el óxido de cobre II, es suficiente tratar el polvo precalcinado a una temperatura de 400°C.
- Las partículas del CuO obtenidas a 400°C, mostraron gran aglomeración, con un tamaño de partícula secundaria de orden de las micras, y las partículas primarias no presentaron un tamaño uniforme, pero sí menor a los 100 nm, con una morfología irregular. Además, el análisis químico elemental realizado a las muestras de CuO mostró que estas eran no estequiométricas. En el sólido de CuO se evidenció un exceso de oxígeno, lo que indicaría que el material se podría hidratar fácilmente y generar gran cantidad de grupos hidroxilos - OH. Además, es posible que en él existieran defectos tipo vacancias de cationes u oxígeno intersticial, sitios superficiales coordinativamente no saturados, que podrían propiciar una mayor reactividad química y toxicidad al CuO sintetizado.
- Los resultados de espectroscopia de absorción UV-Vis llevaron a obtener, utilizando el método de Tauc, dos valores del gap de energía: 4 eV y ~5,86 eV. Este resultado indica que hay una distribución de pequeños tamaños de partícula, como lo mostraron las

micrografías obtenidas con MEB, y el alto valor de energía del gap se podría justificar considerando un fenómeno de confinamiento cuántico.

2.5 Referencias

- [1].Kotz, J. C., Treichel, P. M., & Weaver, G. C. (2005). *Química y reactividad química*. Thomson Learning. <https://books.google.com.co/books?id=tH2gngEACAAJ>
- [2].Brown Theodore L., Bursten Bruce E., Burdge Julia R. (2004). *Química: la ciencia central*, prendice Hall, novena edición, Pearson Educación, México. págs 941-942.
- [3].Espinós, J. P., Morales, J., Barranco, A., Caballero, A., Holgado, J. P., & González-Elipe, A. R. (2002). Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 106(27), 6921–6929. <https://doi.org/10.1021/jp014618m>
- [4].Wu, H., Lin, D., & Pan, W. (2006). Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers. *Applied Physics Letters*, 89(13). <https://doi.org/10.1063/1.2355474>
- [5].Bravo Sanchez, M., Huerta-Ruelas, J. A., Cabrera-German, D., & Herrera-Gomez, A. (2017). Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum. *Surface and Interface Analysis*, 49(4), 253–260. <https://doi.org/10.1002/sia.6124>
- [6].Pola Albores J. F, Miki Yoshida Mario. (2012). *Sintesis y caracterización de óxidos de cobre sobre ZnO nanoestructurados para sensado de gases*. Tesis doctoral.
- [7].Clarendon. A.P. Moura, L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, D.G. Stroppa, E.C. Paris, A.J. Ramirez, J.A. Varela, E. Longo (2010). *Advanced Powder Technology*, Vol 21, 197-202.
- [8].Chowdhuri, A., Gupta, V., Sreenivas, K., Kumar, R., Mozumdar, S., & Patanjali, P. K. (2004). Response speed of SnO₂-based H₂S gas sensors with CuO nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 84(7), 1180–1182. <https://doi.org/10.1063/1.1646760>
- [9].Jammi, S., Sakthivel, S., Rout, L., Mukherjee, T., Mandai, S., Mitra, R., Saha, P., & Punniyamurthy, T. (2009). CuO nanoparticles catalyzed C-N, C-O, and C-S cross-coupling reactions: Scope and mechanism. *Journal of Organic Chemistry*, 74(5), 1971–1976. <https://doi.org/10.1021/jo8024253>
- [10].Zhang, D.-W.; Yi, T.-H; Chen, C.-H. (2005). Cu nanoparticles derived from CuO electrodes in lithium cells. *Nanotechnology*, 16, 2338–2341.
- [11].Dar, M. A., Kim, Y. S., Kim, W. B., Sohn, J. M., & Shin, H. S. (2008). Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 254(22), 7477–7481. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.004>
- [12].Yin, M.; Wu, C.-K.; Lou, Y.; Burda, C.; Koberstein, J.T.; Zhu, Y.; O'Brien, S. (2005), Copper oxide nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc*, 127, 9506–9511.

- [13]. Dizaj, S. M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H., & Adibkia, K. (2014). Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering*, 44, 278–284. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.031>
- [14]. Jiang, Y., Decker, S., Mohs, C., & Klabunde, K. J. (1998). Catalytic Solid State Reactions on the Surface of Nanoscale Metal Oxide Particles. *Journal of Catalysis*, 180(1), 24–35. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2257>
- [15]. Roa-Bohórquez, K., Paredes-Roa, R., Lara-González, L., & Peña-Rodríguez, G. (2019). Aplicación De Feo, Zno Y Cuo Como Pigmentos En Compuestos Cerámicos. *Informador Técnico*, 83(1), 44–54. <https://doi.org/10.23850/22565035.1592>
- [16]. Chang, Y. N., Zhang, M., Xia, L., Zhang, J., & Xing, G. (2012). The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. *Materials*, 5(12), 2850–2871. <https://doi.org/10.3390/ma5122850>
- [17]. Alferi, P., Mohamed, C., & Canosa, G. (2019). Protección contra el deterioro biótico y abiótico de madera mediante el uso de sistemas silano/nanopartículas. *Clem*, 8(1).
- [18]. Hernández Battez, A., González, R., Viesca, J. L., Fernández, J. E., Díaz Fernández, J. M., Machado, A., Chou, R., & Riba, J. (2008). CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. *Wear*, 265(3), 422–428. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.11.013>
- [19]. Pastrana Alta, E. C. (2017). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de cobre por hidrólisis forzada con actividad fungicida*. (505), 10–12. http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/1130/1/lopez_gj.pdf
- [20]. Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C., & Yang, S. (2014). CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60, 208–337. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
- [21]. Zhuang, Z., Peng, Q., & Li, Y. (2011). Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase. *Chem. Soc. Rev.*, 40(11), 5492–5513. <https://doi.org/10.1039/C1CS15095B>
- [22]. Qian, H., Lin, G., Zhang, Y., Gunawan, P., & Xu, R. (2007). A new approach to synthesize uniform metal oxide hollow nanospheres via controlled precipitation. *Nanotechnology*, 18(35), 355602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/35/355602>
- [23]. Rodríguez-Páez, J. E. (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.
- [24]. Rodríguez-Páez, J. E. (2001). Ceramic powdes synthesis to precipitation method. *Boletín de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, 40(3), 173–184. <https://doi.org/10.3989/cyv.2001.v40.i3.742>

- [25]. Lin, H.-Y., Yang, H.-C., & Wang, W.-L. (2011). Synthesis of mesoporous Nb₂O₅ photocatalysts with Pt, Au, Cu and NiO cocatalyst for water splitting. *Catalysis Today*, 174(1), 106–113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.052>
- [26]. Samiey, B., Cheng, C. H., & Wu, J. (2014). Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. *Materials*, 7(2), 673–726. <https://doi.org/10.3390/ma7020673>
- [27]. C Jeffrey Brinker, George W. Scherer (1990). *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-Gel processing*. London-UK, *Academic Press INC*.
- [28]. Raval H. M. (2001). Síntesis de híbridos orgánicos-inorgánicos mediante el proceso sol-gel no hidrolítico. *Chem. Mater*, 13, 3396–3403.
- [29]. Wen XF, Wang K., Pi P.-H., Yang J.-X., Cai Z.-Q., Zhang L.-J., Qian Y., Yang Z.-R., Zheng D.-F., Cheng J. (2011). Superficies superhidrófobas híbridas orgánico-inorgánicas que utilizan materiales derivados de sol-gel de metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano en emulsión. *Apl. Navegar. Sci.*, 258, 991–998.
- [30]. Stoimenov, P. K., Klinger, R. L., Marchin, G. L., & Klabunde, K. J. (2002). Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir*, 18(17), 6679–6686. <https://doi.org/10.1021/la0202374>
- [31]. Ren, G., Hu, D., Cheng, E. W., Vargas-Reus, M. A., Reip, P., & Allaker, R. P. (2009). Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International journal of antimicrobial agents*, 33(6), 587–590. <https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2008.12.004>
- [32]. Galhardi, C. M., Diniz, Y. S., Rodrigues, H. G., Faine, L. A., Burneiko, R. C., Ribas, B. O., & Novelli, E. L. (2005). Beneficial effects of dietary copper supplementation on serum lipids and antioxidant defenses in rats. *Annals of nutrition & metabolism*, 49(5), 283–288. <https://doi.org/10.1159/000087294>
- [33]. Uauy, R., Olivares, M., & Gonzalez, M. (1998). Essentiality of copper in humans. *The American journal of clinical nutrition*, 67(5), 952–959. <https://doi.org/10.1093/ajcn/67.5.952S>
- [34]. Karlsson, H. L., Cronholm, P., Gustafsson, J., & Möller, L. (2008). Copper Oxide Nanoparticles Are Highly Toxic: A Comparison between Metal Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes. *Chemical Research in Toxicology*, 21(9), 1726–1732. <https://doi.org/10.1021/tx800064j>
- [35]. “Instituto universitario de ciencias de los materiales”. (2021). [En línea]. Disponible en: <https://www.uv.es/uvweb/instituto-ciencia-materiales-icmuv/es/icmuv/tecnicas-disponibles/tecnicas-analisis-termico-1285931280699.html> [Accedido: 14-Julio-2021]. Universidad de Valencia.
- [36]. “Unidad de Análisis Térmico”. Universidad Autónoma de Madrid, (2018). [En línea]. Disponible en: <https://www.uam.es/uam/sidi/unidades-de-an%C3%A1lisis/unidad-an%C3%A1lisis-termico/an%C3%A1lisis-termico>. [Accedido: 14-julio-2021].

- [37]. Lagarde, P. (1978). Infrared spectroscopy with synchrotron radiation. *Infrared Physics*, 18(5–6), 395–399. [https://doi.org/10.1016/0020-0891\(78\)90046-5](https://doi.org/10.1016/0020-0891(78)90046-5)
- [38]. Skoog D., Niteman H. (2001). *Principios de análisis instrumental*, Quinta edición, Cap. 6. Madrid: Editorial MacGraw Hill.
- [39]. Colagar, A. H., Chaichi, M. J., & Khadjvand, T. (2011). Fourier transform infrared microspectroscopy as a diagnostic tool for distinguishing between normal and malignant human gastric tissue. *Journal of Biosciences*, 36(4), 669–677. <https://doi.org/10.1007/s12038-011-9090-5>
- [40]. Wang, Y., Lany, S., Ghanbaja, J., Fagot-Revurat, Y., Chen, Y., Soldera, F., Horwat, D., Mücklich, F., & Pierson, J.-F. (2016). Electronic structures of Cu₂O, Cu₄O₃, and CuO: A joint experimental and theoretical study. *Phys. Rev.* 94, 245418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.245418>
- [41]. IPICYT. (2010). *Manual de Operación del espectrómetro MICRO-RAMAN RENISHAW*. Instituto Potosino De Investigación Científica Y Tecnológica, 37. <http://www.linan-ipicyt.mx/Manual de Raman.pdf>
- [42]. 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.
- [43]. West, A. R. (2007). *Solid State Chemistry and Its Applications*. Wiley India Pvt. Limited. <https://books.google.com.co/books?id=I4QvmCdKEd0C>
- [44]. Khoshhesab Z. M. (2012). *Reflectance IR Spectroscopy. Materials Science Engineering and Technology*, pp. 13-67.
- [45]. Grimmer, H. (2016). *The Basics of Crystallography and Diffraction. Fourth Edition. By Christopher Hammond. IUCr Texts on Crystallography*, No. 21. IUCr/Oxford Science Publications, 2015. Paperback, Pp. 544. Price GBP 34.99. ISBN 978-0-19-873868-8. Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances, 72. <https://doi.org/10.1107/S2053273315020926>
- [46]. Milanesio, M., & Viterbo, D. (2013). Solution and Refinement of Crystal Structures. *Fundamentals of Crystallography*, 417–511. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199573653.003.0006>.
- [47]. Lee B., Komarneni, S. (2005). *Chemical processing of ceramics. Second edition. Boca Raton*. USA, Taylor & Francis Group.
- [48]. Kambalagere, Y. (2012). A comparative study on Photocatalytic degradation of Violet GL2B azo dye using CaO and TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 02, 1300–1307.
- [49]. Steele, W. A. (1983). Adsorption surface area and porosity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 94(2), 597–598. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90305-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90305-3)

- [50]. Vesga M. J. (2012). *Sistemas transportadores para el control de dosificación de cisplatino*. Tesis doctoral. 26-30. <http://hdl.handle.net/11201/151909>.
- [51]. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- [52]. I. S. Oku M., Hirokawa K. (1975). Doublet Separation for Photoelectron Lines DS - 2p, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom*, (7), 465.
- [53]. Torres Ochoa, J. A., Mulato-Gómez, D., Cabrera-Germán, D., Bravo-Sanchez, M., & Herrera-Gomez, A. (2017). *Detailed analysis of the photoemission spectra of copper films with coexistent Cu¹⁺, Cu²⁺ and Cu³⁺ oxidation states*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22438.01600>
- [54]. Chen, L., Li, L., & Li, G. (2008). Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1–2), 532–536. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.058>
- [55]. Habibi, M. H., & Karimi, B. (2014). Application of impregnation combustion method for fabrication of nanostructure CuO/ZnO composite oxide: XRD, FESEM, DRS and FTIR study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1566–1570. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.048>
- [56]. Chen, S., Li, R., Qin, J., Guo, X., & Chen, X. (2021). Fabrication of novel CuO/layered double oxide microspheres and its high efficiency adsorption performance for Congo red. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 622(January), 126649. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126649>
- [57]. Zhang, Y. X., Huang, M., Li, F., & Wen, Z. Q. (2013). Controlled synthesis of hierarchical CuO nanostructures for electrochemical capacitor electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(6), 8645–8661.
- [58]. Mageshwari, K., & Sathyamoorthy, R. (2013). Flower-shaped CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity. *Journal of Materials Science and Technology*, 29(10), 909–914. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.020>
- [59]. Ethiraj, A. S., & Kang, D. J. (2012). Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale Research Letters*, 7(5 M), 1–5. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-70>
- [60]. Dar, M., Nam, S. H., Kim, Y.-S., & Kim, W.-J. (2010). Synthesis, characterization, and electrochemical properties of self-assembled leaf-like CuO nanostructures. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, 1719–1726. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1022-z>
- [61]. Zhang, Y. C., Tang, J. Y., Wang, G. L., Zhang, M., & Hu, X. Y. (2006). Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metallorganic molecular precursor. *Journal of Crystal Growth*, 294(2), 278–282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2006.06.038>

- [62]. Ahmadi, R., Fatahi, R. F. N., Sangpour, P., Bagheri, M., & Rahimi, T. (2021). Evaluation of antibacterial behavior of in situ grown CuO-GO nanocomposites. *Materials Today Communications*, 28(June), 102642. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102642>
- [63]. Zhong, K., Xue, J., Mao, Y., Wang, C., Zhai, T., Liu, P., Xia, X., Li, H., & Tong, Y. (2012). Facile synthesis of CuO nanorods with abundant adsorbed oxygen concomitant with high surface oxidation states for CO oxidation. *RSC Advances*, 2(30), 11520–11528. <https://doi.org/10.1039/c2ra21149a>
- [64]. Popovic, Z. V., Thomsen, C., Cardona, M., Liu, R., Stanisic, G., Kremer, R., & König, W. (1988). Phonon characterization of Bi₂(Sr_{1-x}Cax)₂CuO_{6+δ} by infrared and Raman spectroscopy. *Solid State Communications*, 66(9), 965–969. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90547-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90547-9)
- [65]. Thomsen, C., Cardona, M., Kress, W., Liu, R., Genzel, L., Bauer, M., Schönherr, E., & Schröder, U. (1988). Raman and infrared studies of the oxygen deficient semiconducting phase of the superconducting cuprate perovskites. *Solid State Communications*, 65(10), 1139–1144. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098\(88\)90909-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0038-1098(88)90909-X)
- [66]. Musumeci, A., & Frost, R. L. (2007). *A spectroscopic and thermoanalytical study of the mineral hoganite*. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(1), 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.05.037>
- [67]. Calos, N., Forrester, J., & Schaffer, G. (1996). A Crystallographic Contribution to the Mechanism of a Mechanically Induced Solid State Reaction. *Journal of Solid State Chemistry - J SOLID STATE CHEM*, 122, 273–280. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0113>
- [68]. Niggli P. (1922). "Die Kristallstruktur einiger Oxyde I.", *Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials*, 57, 253 - 299.
- [69]. Suh, I.-K., Ohta, H., & Waseda, Y. (1988). High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 23(2), 757–760. <https://doi.org/10.1007/BF01174717>
- [70]. Wang, Y., Wang, D., Yan, B., Chen, Y., & Song, C. (2016). Fabrication of diverse CuO nanostructures via hydrothermal method and their photocatalytic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(7), 6918–6924. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4645-8>
- [71]. Arjmand, F., Fatemi, S. J., Maghsoudi, S., & Naeimi, A. (2022). The first and cost effective nano-biocomposite, zinc porphyrin/ CuO/reduced graphene oxide, based on *Calotropis procera* plant for perovskite solar cells hole-transport layer under ambient conditions. *Journal of Materials Research and Technology*, 16, 1008–1020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.012>
- [72]. Fahmi Khairol, N., Sapawe, N., & Danish, M. (2020). Study the band gap properties of copper incorporated onto eggshell using UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy.

Materials Today: Proceedings, 31, 237–240.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.301>

- [73]. Morales-Mendoza, J. E., & Paraguay-Delgado, F. (2021). Widening UV–Vis absorption band by Cu doped ZnO and ZnO/CuO composite. *Materials Letters*, 291, 129494. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129494>
- [74]. Verma, M., Kumar, V., & Katoch, A. (2018). Sputtering based synthesis of CuO nanoparticles and their structural, thermal and optical studies. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 76, 55–60. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.12.018>
- [75]. Wang, H., Xu, J.-Z., Zhu, J.-J., & Chen, H.-Y. (2002). Preparation of CuO nanoparticles by microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*, 244(1), 88–94. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01571-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01571-3)
- [76]. Dagher, S., Haik, Y., Ayesh, A. I., & Tit, N. (2014). Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 151, 149–154. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.015>
- [77]. Borgohain, K., & Mahamuni, S. (2002). Formation of Single-phase CuO Quantum Particles. *Journal of Materials Research*, 17(5), 1220-1223. doi:10.1557/JMR.2002.0180
- [78]. Chandrasekar, M., Subash, M., Logambal, S., Udhayakumar, G., Uthrakumar, R., Inmozhi, C., Al-Onazi, W. A., Al-Mohaimed, A. M., Chen, T.-W., & Kanimozhi, K. (2022). Synthesis and characterization studies of pure and Ni doped CuO nanoparticles by hydrothermal method. *Journal of King Saud University - Science*, 34(3), 101831. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101831>
- [79]. Krishnaveni, T., Kadirvelu, K., & Kaveri, M. V. (2022). Facile one pot ‘click’ synthesis of 1,4 disubstituted-1, 2, 3-triazole derivatives catalyzed by green chemically prepared CuO nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 278, 115618. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115618>
- [80]. Yousaf, S., Aadil, M., Zulfiqar, S., Warsi, M. F., Agboola, P. O., Aly Aboud, M. F., & Shakir, I. (2020). Hierarchically porous CuO microspheres and their r-GO based nanohybrids for electrochemical supercapacitors applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 14158–14167. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.110>

CAPITULO 3

Capacidad de remoción y/o
degradación de azul de metileno
de las nanoestructuras de CuO
sintetizadas

3. Capítulo 3. Capacidad de remoción y/o degradación de azul de metileno de las nanoestructuras de CuO sintetizadas

3.1 Aspectos generales

3.1.1 Uso industrial de tintas y pigmentos

Un colorante es una sustancia capaz de teñir un determinado material que industrialmente se denomina “materia prima”, el cual puede ser fibra textil, cuero, papel, plástico o polímero, alimentos, etc. El colorante se diferencia de un pigmento, porque este último está compuesto por partículas pequeñas de un compuesto coloreado, las cuales son insolubles [1]. Más específicamente, los pigmentos son partículas sólidas, orgánicas o inorgánicas generalmente insolubles en agua, modificadas por el sustrato al que se incorporan; por su naturaleza química, así, los pigmentos se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos [2]. Los colorantes adicionalmente, son sustancias orgánicas de coloración intensa que aportan color debido a la absorción selectiva de la luz [3].

Después del petróleo, la industria textil es la más contaminante del mundo. Esta propicia un consumo abrupto de insumos, empleando normalmente más de 100.000 químicos sintéticos, tal que el 70% de sus desechos van a parar a ríos y océanos, y el 20% de ellos son tóxicos [4]. En esta relación, se ha presentado un desplazamiento de los colorantes naturales por los sintéticos; mientras los colorantes naturales de origen vegetal, animal o mineral son obtenidos de procesos artesanales [5], los sintéticos son fabricados con moléculas que incluyen en su estructura grupos Azo, Nitro, Azoxi, Nitroso y Tiocarbonilo; los que requieren mayor atención son los tipos azoicos y antraquinónicos, esto debido a que son carcinogénicos [6].

Los colorantes sintéticos más utilizados en el mundo son los de tipo azo ($-N=N-$, grupo funcional cromóforo), representando el 70% de los colorantes encontrados en las aguas residuales [7]. La capacidad que posee el grupo azo de ser sustituido, por una variedad de estructuras orgánicas e inorgánicas, le otorga propiedades químicas específicas a cada molécula y es por esta razón que existen más de 3000 variedades de colorantes azo [7].

En Colombia, la industria textil consume, aproximadamente 1.26 millones de litros de agua por tonelada de producto, para el acabado de las telas, teñido y lavado de las fibras sintéticas y naturales [8]. La composición de las aguas residuales, generadas en las fábricas textiles, depende del tipo de proceso a que se someten los distintos materiales empleados en la industria. Además, cada proceso utiliza diferentes cantidades de agua y genera distintos contaminantes, esto debido a que las operaciones de manufactura textil involucran el uso de diversos químicos para preparar, purificar y colorear un producto [8].

A nivel industrial, las familias de tintas más utilizadas en el proceso para adecuar las fibras, son [9]:

- Colorantes reactivos. Estos colorantes se conocen como compuestos químicos coloreados, son de carácter aniónico y su molécula se compone de una parte colorante y la otra reactiva. Estos colorantes son importantes tanto para las tinturas como para los estampados.
- Colorantes directos. Estos presentan baja capacidad para conservar su aspecto sin decorarse cuando se utilizan tratamientos en húmedo, salvo algún tratamiento posterior, por lo que su uso se limita a sectores en los que este factor es secundario.
- Colorantes tipo tina. Estos presentan una excelente capacidad para conservar su aspecto 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 sulfuros.

En Colombia, el teñido de las telas genera afluentes tóxicos, los cuales se vacían en grandes volúmenes de agua que no son completamente biodegradables. Esto hace necesario la remoción de los tintes a niveles de concentración bajos, para poderlos descargar sin ocasionar daños medioambientales.

3.1.2 Métodos convencionales de remoción de tintas

Se han desarrollado técnicas que permiten separar los colorantes del agua o reducirlos a compuestos más simples de menor toxicidad, que pueden descomponerse en un menor periodo de tiempo, bajo condiciones ambientales.

Existen así, cuatro tipos de métodos para el tratamiento de afluentes contaminados con tintas: físicos, químicos, biológicos y combinados [7].

3.1.2.1 Métodos Físicos

Entre los métodos físicos para el tratamiento de afluentes contaminados con tintas y pigmentos, se destacan: procesos de adsorción, sistemas de filtración y resinas de intercambio iónico. Considerando los materiales adsorbentes que presentan mayores porcentajes de remoción de colorantes, se destacan los residuos agroindustriales de bajo costo, tales como: la palma de aceite, viruta, aserrín, bambú, algas, hojas de pino, tallos de canola y quitosano, hasta el lignito, magnetita, carbón activado y bentonita [7]. El carbón activado por ejemplo, puede llegar a remover por adsorción, hasta el 96% de los colores generados por colorantes directos. Por otro lado, el quitosano y el fosfato de calcio propician porcentajes de remoción de 90% mientras que los polímeros, ligados a magnetita, y algunos residuos agroindustriales como los tallos de canola, presentan cinéticas de remoción significativas (>90%) de colorantes ácidos [7].

3.1.2.2 Métodos químicos

Entre los tratamientos químicos usados para la descontaminación de aguas que contienen tintas, se destacan: la ozonación, el proceso fenton, el ultrasonido, la fotocatalisis, coagulación/floculación y electrocoagulación, así como el uso de los oxidantes convencionales (por ejemplo, peróxido de hidrogeno). Dentro de los tratamientos químicos, para remover colorantes, se destaca el proceso el fotocatalítico con el que se ha logrado la máxima cinética de remoción de color (100%), junto al tratamiento fenton/UV, en menos de 20 minutos [7].

3.1.2.3 Métodos biológicos

En los procesos biológicos se consideran importantes la influencia de variables como: la temperatura del medio, el pH, la concentración inicial del colorante, la concentración de microorganismos y la presencia de oxígeno en el sistema. Los tratamientos biológicos permiten obtener porcentajes de remoción significativos del tinte, a bajas velocidades, incrementando los tiempos de tratamiento. Entre los procesos biológicos implementados, para descontaminar efluentes de colorantes, se destaca el tratamiento anaeróbico. El tratamiento anaerobio – aerobio, utilizando consorcios microbianos, propicia favorables rendimientos de remoción del colorante,

tal como lo indican el DQO (Demanda Química de Oxígeno) y el DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) [7].

3.1.2.4 Métodos combinados

Los tratamientos combinados, resultan de mezclar tecnologías físicas, biológicas y químicas, con el objetivo de optimizar la cinética de remoción del colorante, el DQO y el COT (Carbón Orgánico Total) y los tiempos de aplicación. Las tecnologías combinadas más destacadas son: la secuencia ozonación-UV/H₂O₂, el método coagulación-adsorción que utiliza carbón activado y alumbre, el sistema ozonación-ultrasonido, la técnica de ultrasonido/peróxido de hidrógeno/grafito y ultrasonido/UV [7]. Además, se han desarrollado tratamientos combinados de coagulación seguidos de procesos biológicos, en condiciones de “batch”. En general, la aplicación de tratamientos combinados disminuye el tiempo promedio de remoción del tinte y el de los procesos operativos [7].

3.1.3 Uso de la nanotecnología para remover tintas

En la nanotecnología se sintetizan y conforman materiales, dispositivos y sistemas a nivel nanométrico, los cuales pueden emplearse, por ejemplo, en el tratamiento y purificación de 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 degradación y eliminación del contaminante, y no sólo su transferencia de una fase acuosa a otra, sin destruirlo.

Cuando se realizan los estudios para evaluar la degradación de moléculas orgánicas contaminantes (por ejemplo, azul de metileno), utilizando óxidos metálicos, siendo los más referenciados los nanopulvos de TiO₂, es común que se consideren dos procesos: la fotólisis y la sonólisis, tanto por separado como simultáneos. La fotólisis es un proceso de descomposición química que experimenta la molécula de agua, debido a la acción de los Rayos ultravioleta, mientras que la sonólisis implica la aplicación de ondas de ultrasonido al líquido contaminado. Las principales variables que se analizan durante los estudios de fotodegradación de contaminantes, son: el tipo de catalizador y su dosificación, la concentración inicial del colorante, la potencia de la radiación UV y el pH del sistema. Otro óxido metálico que ha mostrado una favorable actividad fotocatalítica ha sido el ZnO, como nanopartícula [10].

Por otro lado, se han propuesto procesos de óxido- reducción para degradar colorantes, utilizando fotocatalizadores, entre ellos nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2), cinc (ZnO), férrico (Fe_2O_3) y de aluminio (Al_2O_3). El método de oxi-reducción no propicia la formación de productos intermedios con un mayor grado de toxicidad que la generada por el mismo tinte [11].

Las nanopartículas metálicas, específicamente las nanopartículas de plata (AgNPs) debido a su gran área superficial, han exhibido una reactividad mejorada y mayor eficiencia en la degradación catalítica de tintes, así como en el tratamiento de aguas residuales [12].

Considerando las características del compuesto sintetizado en este trabajo CuO , se consideró durante el desarrollo de las actividades del presente proyecto, evaluar de manera preliminar la capacidad de estas nanopartículas en la remoción de tintas, empleadas en la industria textil, con el objetivo de reducir la acumulación de las mismas en los lechos de agua.

3.1.4 Estudios preliminares del óxido de cobre para remediación medioambiental

Para el tratamiento de efluentes, contaminados con tintas, se han utilizado métodos fisicoquímicos, como: floculación, oxidación química, filtración, intercambio iónico, irradiación, adsorción por carbón activado, entre otros. Sin embargo, la mayoría de estos métodos no son muy adecuados debido a su elevado costo, eliminación incompleta del contaminante y porque se generan tanto de lodos como productos tóxicos o carcinogénicos [13]. Frente a este problema, la remoción de tintas haciendo uso de nanopartículas de óxidos metálicos, surge como una prometedora opción, ya que podría disminuir significativamente los costos y retener de forma completa y eficaz al colorante.

Aunque no hay muchos trabajos que reporten el uso del óxido de cobre para la remoción de tintas [14][15], su uso en la purificación de aguas es eminente [16]. En general, el óxido cúprico - CuO tiene un valor de banda prohibida estrecho (~ 1.2 eV), es un material relativamente abundante en la naturaleza, no tóxico y con excelentes propiedades fotocatalíticas [17][18][19]. Un material interesante se obtuvo mezclando el CuO con el óxido de cinc - ZnO , óxido que presenta un alto valor de banda prohibida (~ 3.3 eV), obteniéndose un material que permitió alcanzar una mayor eficiencia fotocatalítica [20]. Dicho nanomaterial fue sintetizado usando métodos hidrotermales y de calcinación, obteniéndose fotocatalizadores eficientes. En estas técnicas, la temperatura fue suficiente para tener un crecimiento controlado del material y

conseguir homogeneidad y cristalinidad en la muestra; este valor de temperatura fue óptimo para alcanzar la energía de activación requerida, para la nucleación de la fase sólida y tener un menor tiempo de síntesis. Por otro lado, en la remoción de tintas, la principal ventaja del uso de los materiales nanofibrosos (“*clew-like*”), morfología que presentan las nanopartículas de CuO, fue la facilidad con la que se recuperó la solución tratada sin que quedaran residuos tóxicos secundarios. Por lo tanto, los resultados obtenidos, usando el CuO como fotocatalizador, han motivado la aplicación de este óxido en la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos, presentes en las aguas residuales, buscando incrementar su eficiencia a través de diversas estrategias, tal como se ha hecho para otros sistemas [21].

Siendo la fotocatálisis una de las técnicas más efectiva, barata y no tóxica, para degradar con éxito una amplia gama de contaminación ambiental a temperatura y presión ambiente [22], se han realizado varios estudios donde se sintetizaron CuO NPs para evaluar su potencialidad en la remediación ambiental fotocatalítica. Para ello se utilizaron varios tipos de sustancias químicas tóxicas, contaminantes ambientales, entre las que se destacaban: rodamina B [23][24][25], azul de metileno [23][24][26], naranja de metilo [23][27] y rojo Congo [28][29], para evaluar la actividad fotocatalítica de las NPs de CuO, obtenidas principalmente por biosíntesis.

3.1.5 Características fisicoquímicas del azul de metileno

El azul de metileno, también conocido como cloruro de metiltionina, fue el tinte modelo que se utilizó en este trabajo para evaluar la capacidad de remoción de tintas por parte de las nanopartículas de óxido de cobre obtenido. A continuación, se indican algunas de las características de este colorante.

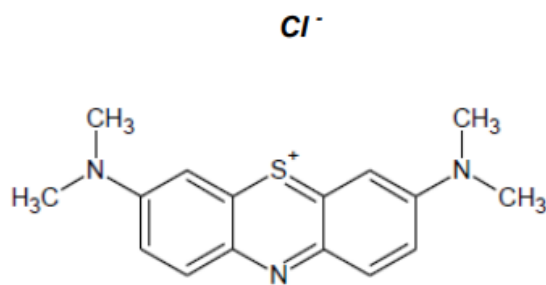


Figura 3.1. Estructura química del azul de metileno [30].

El azul de metileno fue descubierto por Heinrich Caro en 1876 y es un colorante orgánico redox, tipo fenotiazínico, con fórmula molecular es $C_{16}H_{18}ClN_3S$ y una estructura química como la que se muestra en la Figura 3.1 [31]. Este es uno de los colorantes de mayor uso y se caracteriza por presentar en su estructura, uno o más grupos $-N=N-$ ligados a grupos funcionales aromáticos, confiriéndole mayor estabilidad química [32]. En la Tabla 3.1 se indican algunas propiedades físicas y químicas del colorante.

Tabla 3.1. Características físicas y química del azul de metileno [30].

Nombre genérico	Azul básico 9, Azul solvente 8
Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)-Cloruro de fenazationio Cloruro de tetrametiltionina.
Familia	Tiazina
Ionización	Básico
Fórmula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masa molecular	319.85 g/mol
Densidad	1.757 g/cm ³
Solubilidad en agua	3,55%
Solubilidad en etanol	1,48%
Punto de fusión	100°C
λ máxima	663 – 667 nm
pH es solución acuosa	3 – 4,5

El azul de metileno es inodoro, estable en el aire, soluble en agua y cloroformo, y moderadamente en alcohol. Se utiliza en la determinación de sustancias activas al azul de metileno, como los detergentes [33], así como para la tinción de algodón, seda y madera [34]. Las características de alta solubilidad, brillo y resistencia del azul de metileno, así como su naturaleza catiónica, hacen que éste sea usado ampliamente en la industria textil [34]. Aunque el azul de metileno no es tóxico, su ingesta y/o exposición aguda al mismo puede ocasionar efectos perjudiciales a la salud humana, propiciando aumento en los ataques cardíacos, intenso dolor de cabeza, náuseas, vómitos, diarrea y necrosis del tejido humano [35]. Por otro lado,

cuando el colorante es vertido a ríos y lagos de manera inadecuada, éste afecta la transparencia de las aguas y limita el paso de la radiación solar, efecto que ocasiona una disminución de la actividad fotosintética natural, provocando alteraciones en la vida acuática de los ecosistemas y efectos tóxicos en los mismos, transformándolos drásticamente [32].

3.2 Aspectos experimentales

3.2.1 Caracterización del colorante de interés: Azul de metileno

Para evaluar la capacidad de remoción de colorantes por parte de las nanopartículas de CuO sintetizadas, se utilizó como tinta modelo el azul de metileno. Esta se adquirió en un local donde se venden productos químicos y equipos para laboratorios (QUIMPO – Popayán) y se le realizó una caracterización básica utilizando las espectroscopias UV-Vis e infrarroja.

3.2.1.1 Espectroscopia de absorción UV-Vis

Como ya se indicó, los espectros ultravioleta-visible del colorante y de las alícuotas tomadas a diferentes soluciones de azul de metileno, sometidas a tratamientos con las nanopartículas de CuO, se obtuvieron empleando el espectrofotómetro UV-1280 marca Shimadzu, en el rango de 190-800 nm.

En la Figura 3.2 se muestra el espectro de absorción en el UV-Vis correspondiente al azul de metileno usado en esta investigación. Se observa que la máxima banda de absorción del colorante se ubica a 664.5 nm y fue ésta la que se usó, como referencia, para determinar la remoción y/o degradación del azul de metileno, cuando soluciones acuosas de este tinte se expusieron a la acción de las nanopartículas de CuO.

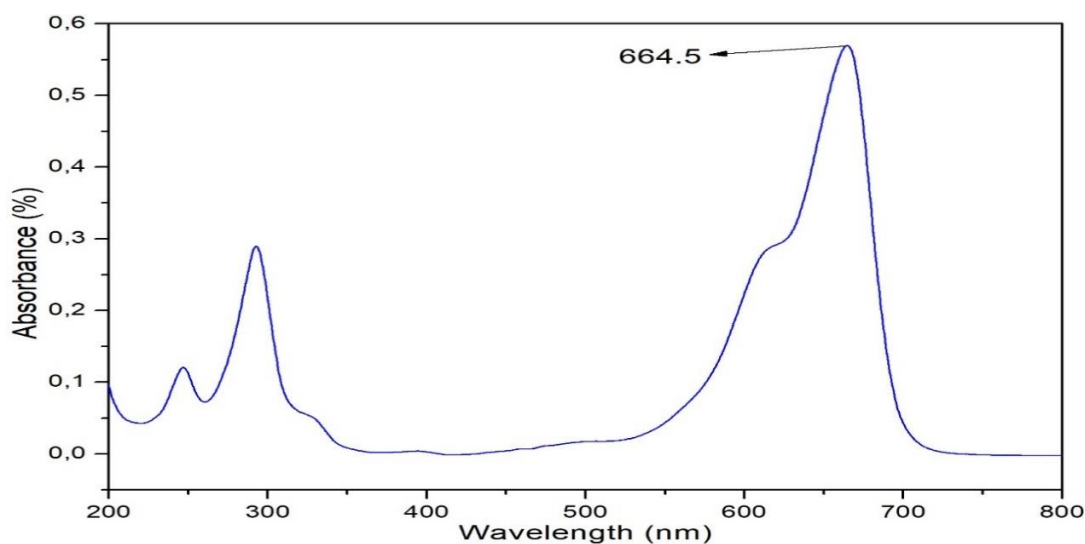


Figura 3.2. Espectro de absorción UV-Vis de azul de metileno usado en el desarrollo de este trabajo.

3.2.1.2 Espectroscopia infrarroja (IR)

El espectro infrarrojo de la Figura 3.3 corresponde al azul de metileno y muestra los grupos funcionales presentes en el tinte. Este se obtuvo utilizando el espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200, provisto del software EZOMINIC 32, realizando 32 barridos a una resolución de 16 cm⁻¹/s.

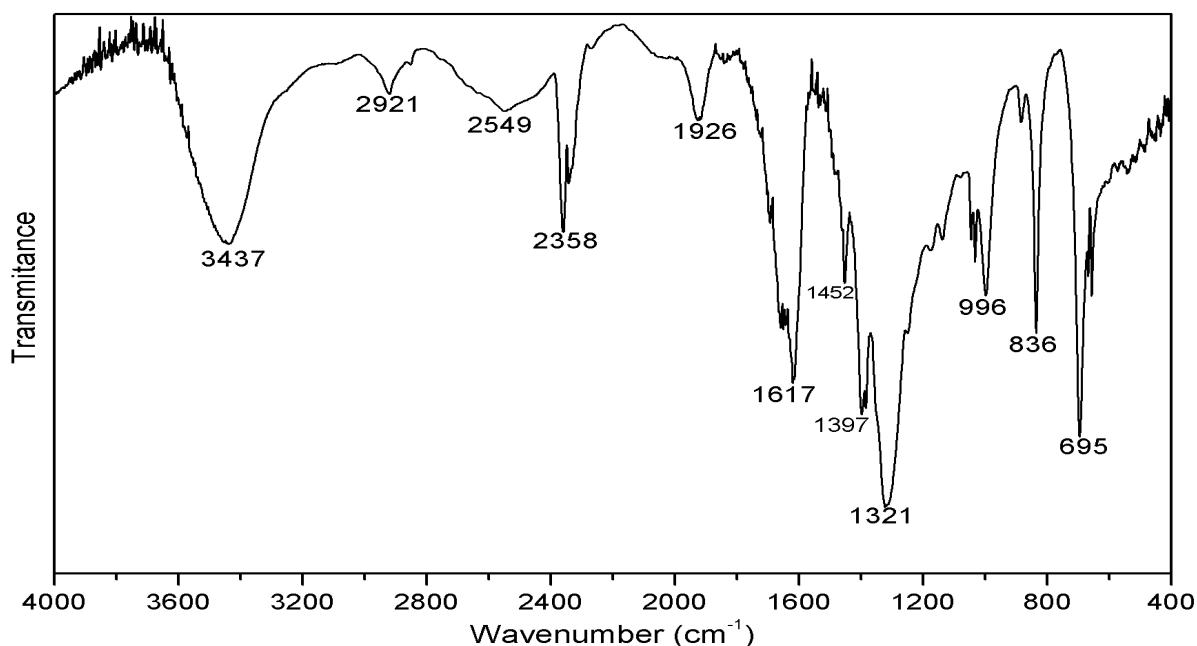


Figura 3.3. Espectro IR correspondientes al azul de metileno

En la Figura 3.3 se pueden apreciar las bandas más representativas del colorante azul de metileno, que aparecen en su espectro IR, y que están ubicadas a 3410, 2928, 1572, 1442, 1144 y 854 cm⁻¹. La banda a 3410 cm⁻¹ se puede asociar al enlace –NH /– OH y la ubicada a 2928 cm⁻¹ al enlace C-H del grupo funcional CH₂. Además, las bandas a 1572 y 1442 cm⁻¹ corresponderían a los grupos C = O, C – N, de la amida II, y al carboxilo –COOH, respectivamente. Las bandas fuertes, a 1144 cm⁻¹ - 1442 cm⁻¹ y 854 cm⁻¹, se pueden asociar a los modos vibracionales de flexión del N – H y del C – N, correspondiente al grupo funcional de la amida III [36].

3.2.2 Evaluación de la capacidad de las nanopartículas de CuO para remover y/o degradar azul de metileno

Para realizar la evaluación de la capacidad de remoción y/o degradación de moléculas orgánicas, por el CuO sintetizado, se utilizaron soluciones acuosas de azul de metileno. Diferentes cantidades de CuO se dispersaron en estas soluciones y el efecto de la presencia del CuO se evaluó utilizando el espectro UV-visible de alícuotas, recolectadas en diferentes tiempos del ensayo, poniéndole especial atención a la variación de la intensidad de la banda de absorción característica de la tinta (664.5 nm). Previamente, se realizó una curva de calibración, usando soluciones con concentraciones conocidas del colorante, relacionando la intensidad de esta banda de máxima absorción con la concentración del colorante presente en la solución. Un esquema del procedimiento experimental empleado se muestra en la Figura 3.4, donde se puede apreciar que el sistema no fue irradiado por fuentes externas, ni tampoco se hizo uso de fotoreactor. Cabe resaltar que la plancha de calentamiento fue usada únicamente para agitar la mezcla durante el proceso de remoción, es decir, no aportaba calor.

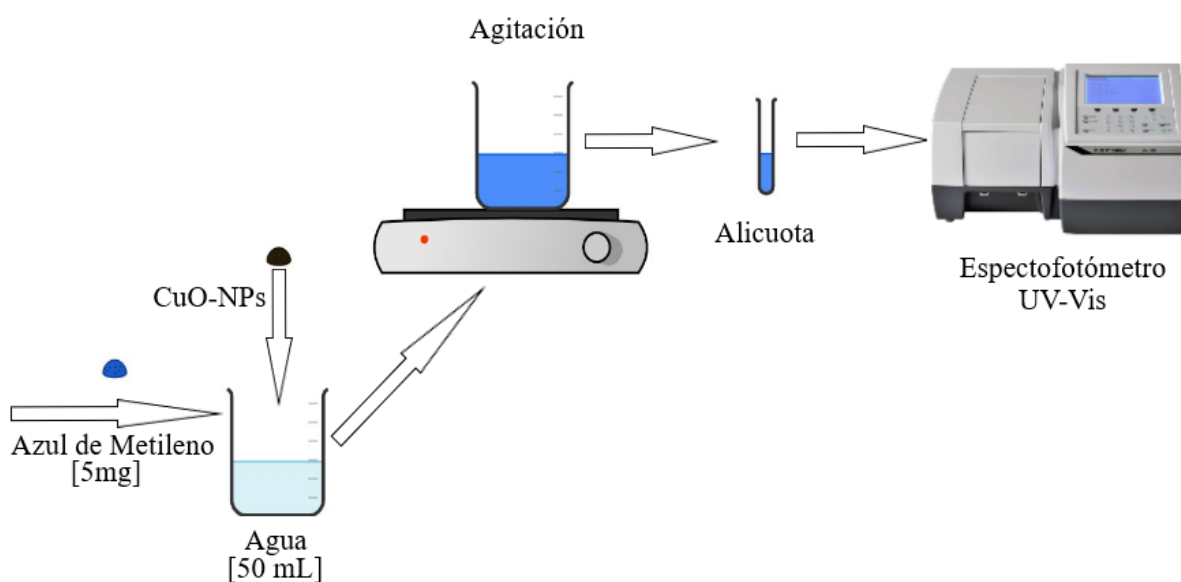


Figura 3.4. Esquema del proceso experimental utilizado para determinar la remoción y/o degradación de Azul de metileno, en solución, por el compuesto sintetizado.

Específicamente, la evaluación de la remoción de azul de metileno se realizó utilizando muestras de óxido de cobre precalcinado y sometido a un tratamiento térmico a 400°C a diferentes concentraciones, dispersándolas en soluciones acuosas que contenían 100 ppm de azul de metileno. Las variables que se consideraron en el estudio fueron: la concentración de los sólidos dispersos y el valor del pH del sistema, que buscaban determinar su efecto en la remoción y/o

degradación del azul de metileno. Para adquirir los espectros de absorción UV-Vis requeridos, tanto para la obtención de la curva de calibración como los de las alícuotas del sistema tomadas en diferentes instantes del ensayo, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (UV-1280 SHIMADZU).

3.2.2.1 Curva de Calibración

Con el objetivo de evaluar la capacidad de las nanopartículas de CuO sintetizadas, para remover colorantes de una solución acuosa, se determinó inicialmente, la relación entre la absorbancia registrada por el espectrofotómetro UV-Vis y la concentración de colorante en solución, para obtener la correspondiente curva de calibración. Para ello, se prepararon soluciones del colorante a distintas concentraciones entre 50 ppm y 400 ppm (Figura 3.5), y se obtuvo el respectivo espectro de absorción UV-Vis para cada una de ellas (Figura 3.6). Específicamente, se registró la intensidad (valor de absorbancia) correspondiente al pico máximo de absorción, ubicado a 664.5 nm para el azul de metileno, y se graficó este valor en función de la concentración.

Posteriormente, se utilizó un modelo de linealización, buscando el mejor ajuste a una línea recta del comportamiento de los puntos obtenidos experimentalmente. Esta condición garantizaría una relación lineal entre la intensidad del pico de máxima absorción y la concentración de la tinta en la solución. De esta manera se construyó la curva de calibración que se utilizó para evaluar la remoción de azul de metileno por las nanopartículas de CuO sintetizadas.



Figura 3.5. Soluciones de azul de metileno usadas para la determinación de la curva de calibración. De derecha a izquierda 400, 300, 100 y 50 ppm.

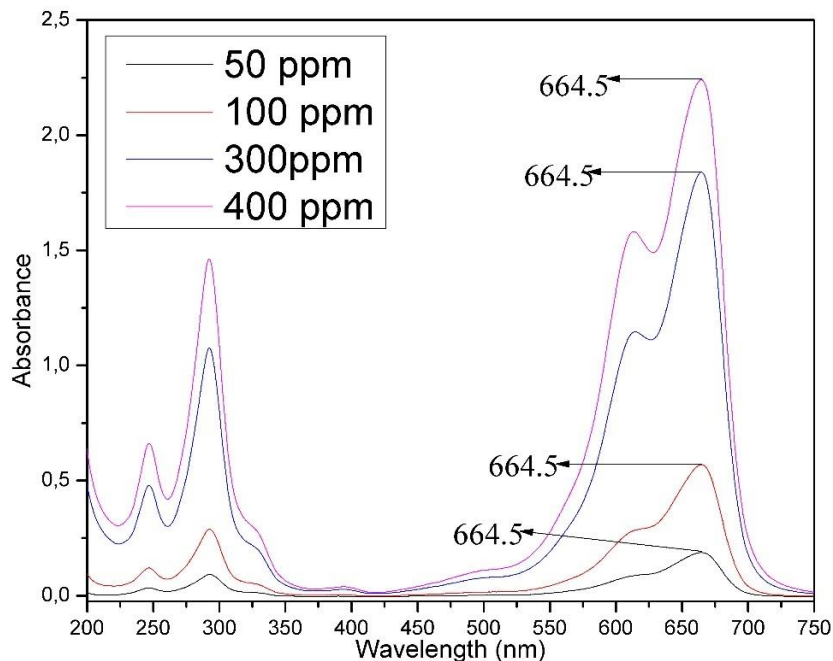


Figura 3.6. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a alícuotas de azul de metileno a distintas concentraciones (400, 300, 100 y 50 ppm).

En la Figura 3.7 se muestra la curva de calibración, para el colorante azul de metileno, obtenida utilizando la metodología indicada anteriormente. Se observa que los valores correspondientes al máximo pico de absorbancia del colorante, para cada concentración seleccionada, presentaron un comportamiento lineal (tal como lo indica el factor de correlación lineal: $R^2=0,98824$). Este resultado indica que esta región de concentraciones de azul de metileno, disuelto en una solución acuosa, es un adecuado rango de trabajo. Para realizar la evaluación de la capacidad de remoción de azul de metileno, por parte del CuO, se tomó como concentración del colorante 100 ppm, en agua, concentración que se encontraba dentro de la región de interés (ver Figura 3.7).

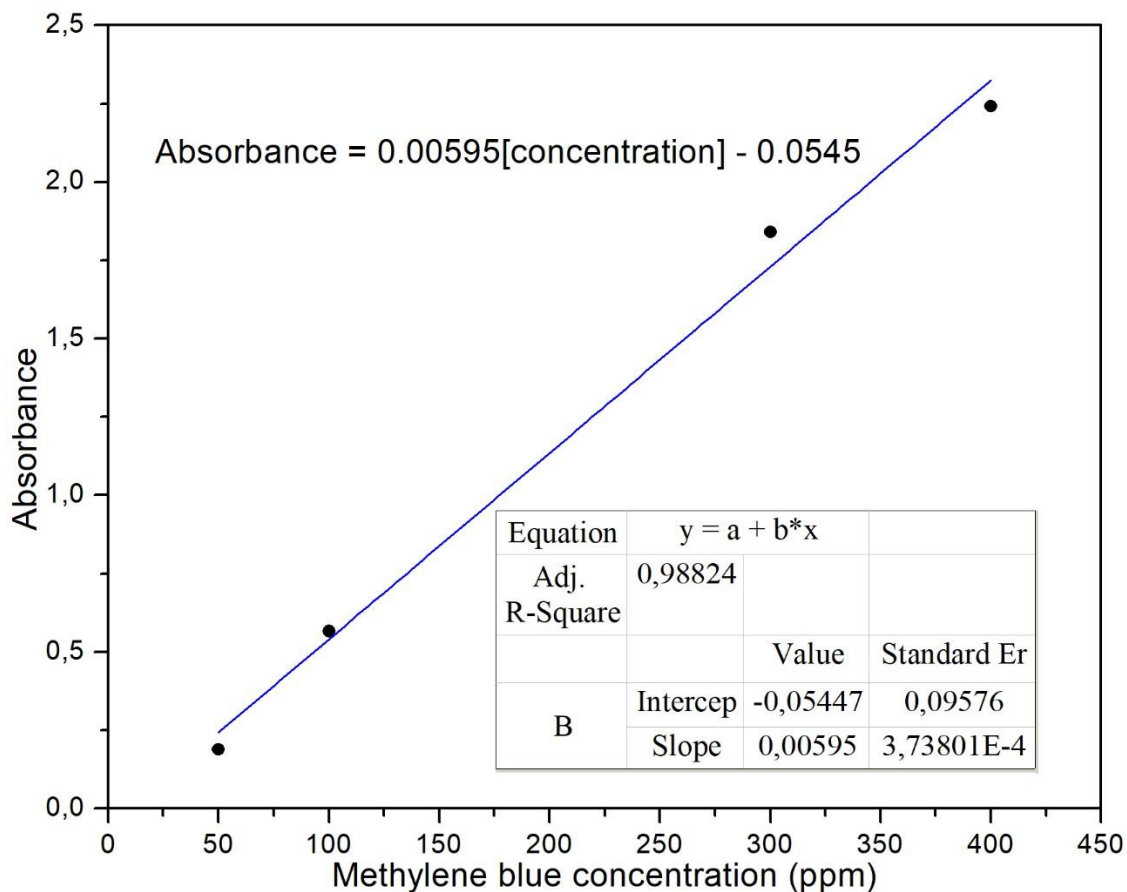


Figura 3.7. Curva de calibración del azul de metileno que se utilizó en el ensayo para evaluar la capacidad de remoción del CuO sintetizado.

3.2.2.2 Ensayo de remoción: Uso de espectroscopia UV-Vis

Las nanopartículas de óxido de cobre a las que se les evaluó la capacidad de remover azul de metileno, de soluciones acuosas, fueron las tratadas térmicamente a una temperatura de 400°C y las del precalcinado, aunque esta última presentaba una mezcla de fases (CuO y Cu₂O, ver Figuras 2.7 y 2.10).

Para obtener información sobre el proceso de remoción de azul de metileno por las nanopartículas de CuO (CuO-NPs), el ensayo se realizó en tres etapas: (1) se obtuvo los espectros UV-Vis correspondientes a alícuotas de la solución acuosa de azul de metileno (100 ppm), expuesta a 100 ppm o 50 ppm de los compuestos de Cu dispersos en la solución en condición ácida o básica, recolectadas cada 20 min hasta completar dos horas; (2) de los espectros UV-Vis obtenidos, y con base en la curva de calibración empleando los valores de

absorción registrados para la banda de máxima absorción (664.5 nm), se graficaron las curvas de concentración relativa C/C_0 en función del tiempo para cada concentración de CuO-NPs utilizadas, y, finalmente, (3) se utilizaron los datos de concentración de azul de metileno, para las diferentes alícuotas recolectadas, y se determinó el porcentaje (%) de remoción para cada sistema evaluado. Los espectros UV-Vis obtenidos en la primera etapa, para las diferentes alícuotas recolectadas, se registraron en el rango de 500 a 800 nm, intervalo en el que se encuentra el máximo de absorción del azul de metileno (664.5 nm). La curva de calibración (Figura 3.7), permitió obtener a partir del registro del valor de intensidad del máximo de absorbancia, para el espectro de cada alícuota, la concentración de azul de metileno presente en ella.

3.2.2.2.1 Determinación de la capacidad de las nanopartículas de CuO tratadas a 400°C y precalcinadas para remover y/o degradar azul de metileno

La evaluación de la capacidad de remoción del azul de metileno, por las nanopartículas de óxido de cobre - precalcinado y tratadas a 400°C, se realizó dispersando en una solución de 100 ppm de azul de metileno en continua agitación, la cantidad adecuada de sólido para obtener 100 ppm del mismo en la solución. A continuación, se recolectaron alícuotas de los sistemas, solución de azul de metileno 100 ppm – 100 ppm de sólido suspendido en los tiempos predefinidos, y se registró el espectro UV-Vis de cada uno de ellos.

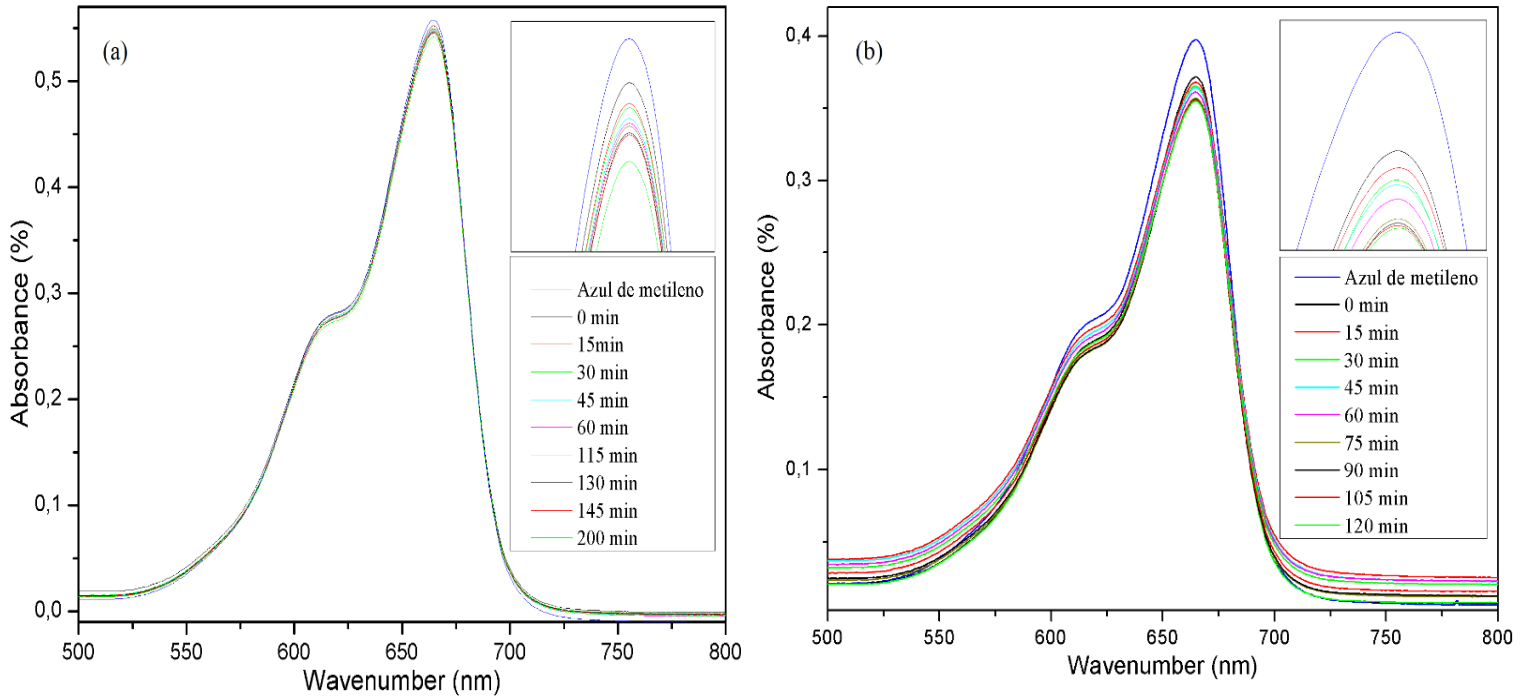


Figura 3.8. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a alícuotas recolectadas periódicamente de suspensiones de azul de metileno (100 ppm) que contenían 100 ppm de: (a) CuO tratado a 400°C y (b) precalcinado del sistema de Cu.

Los resultados obtenidos de los espectros UV-Vis entre 500 y 800 nm para las diferentes alícuotas, se indican en la Figura 3.8. Estos espectros, presentaron poca variación de la intensidad de absorción de la banda a 664.5 nm, tanto para el óxido tratado térmicamente a 400 °C (Figura 3.8(a)), como para el sólido precalcinado (Figura 3.8(b)). Esto indicaría, según la curva de calibración (Figura 3.7), poca remoción de la tinta; ~2.61% para el polvo tratado térmicamente y ~9.37% para el sólido precalcinado. Estos porcentajes de remoción se calcularon utilizando la relación $(C_0 - C) / C_0 \times 100$, donde C_0 representa la concentración inicial de azul de metileno (100 ppm) y C la concentración en un instante dado del ensayo, en este caso al final (dato que se obtiene de la intensidad de la banda de máxima absorción, para esta alícuota, y usando la curva de calibración (Figura 3.7)).

Con el objetivo de mejorar la remoción de azul de metileno, usando las nanopartículas de CuO sintetizadas en este trabajo, se estudió el efecto del pH del sistema sobre el proceso.

3.2.2.2.2 Efecto del cambio de pH del sistema y de la variación de la concentración del compuesto de cobre sintetizado sobre la remoción de azul de metileno.

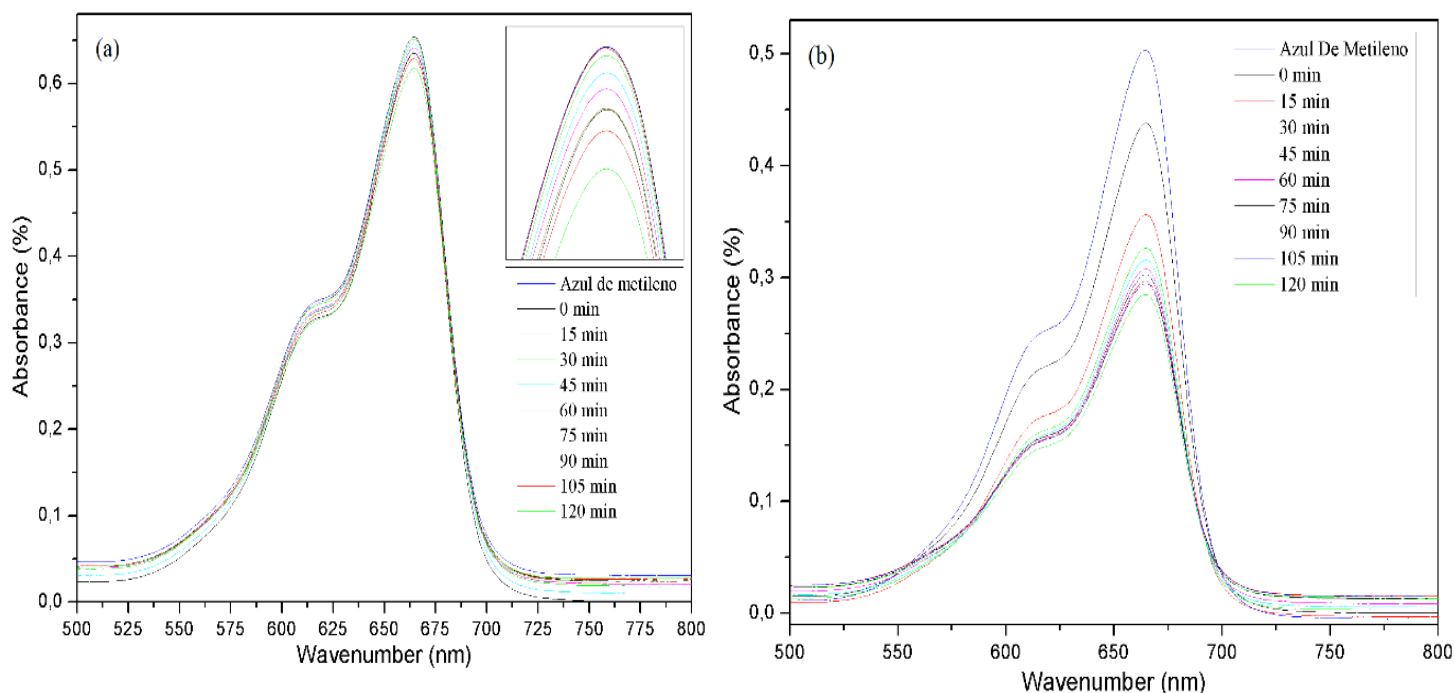


Figura 3.9. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a alícuotas de suspensiones de azul de metileno (100 ppm), que contenían CuO-NPs (100 ppm) tratadas a 400°C, en condiciones: (a) ácida (pH 2.73) y (b) básica (pH 9.78).

Para realizar el ensayo de remoción de azul de metileno por las CuO-NPs, considerando un ambiente ácido o básico del sistema, se acondicionó la solución de azul de metileno a una condición ácida (adicionándole una gota de HCl) o a una condición básica (adicionándole una gota de Hidróxido de amonio). En la Figura 3.9 se muestran los espectros de absorción UV-Vis, entre 500 y 800 nm, obtenidos para las alícuotas recolectadas del sistema azul de metileno y CuO-NPs, en diferentes instantes de tiempo del ensayo y a diferentes valores de pH del sistema (una condición ácida y otra básica). Al variar el pH del medio, se propició un cambio de la carga superficial de las nanopartículas de óxido de cobre con el objetivo de favorecer a la adsorción del azul de metileno sobre la superficie del sólido. Observando la Figura 3.9(a), donde se muestran los espectros UV-Vis de las alícuotas recolectadas periódicamente para el sistema a un pH ácido (pH 2.73), la intensidad de la banda de máxima absorción no varió de manera apreciable y, realizando los cálculos correspondientes (porcentaje de remoción % = $(C_0 - C)/C_0$)

x 100), solo se presentó un porcentaje de remoción del ~5.04% de azul de metileno de la solución, reducción que no es significativa. Mientras que, observando la Figura 3.9(b) correspondiente a los resultados del ensayo realizado a un pH básico (pH 9.78), es evidente que se presentó una disminución importante en la intensidad de la banda de máxima absorción UV-Vis, lo que indicaba una remoción representativa del azul de metileno de la solución acuosa, propiciada por las CuO-NPs tratadas térmicamente. Calculando el porcentaje de remoción ($\% = (C_0 - C) / C_0 \times 100$), se obtuvo un valor de ~38.43%.

Considerando que la remoción del azul de metileno, sin realizar variación de pH del sistema (pH original del sistema 7.8), fue mayor para el precalcinado (9,37% - Figura 3.8(b)), se realizó un ensayo para determinar si se incrementaba la capacidad de remoción de este sólido a condiciones de pH básico.

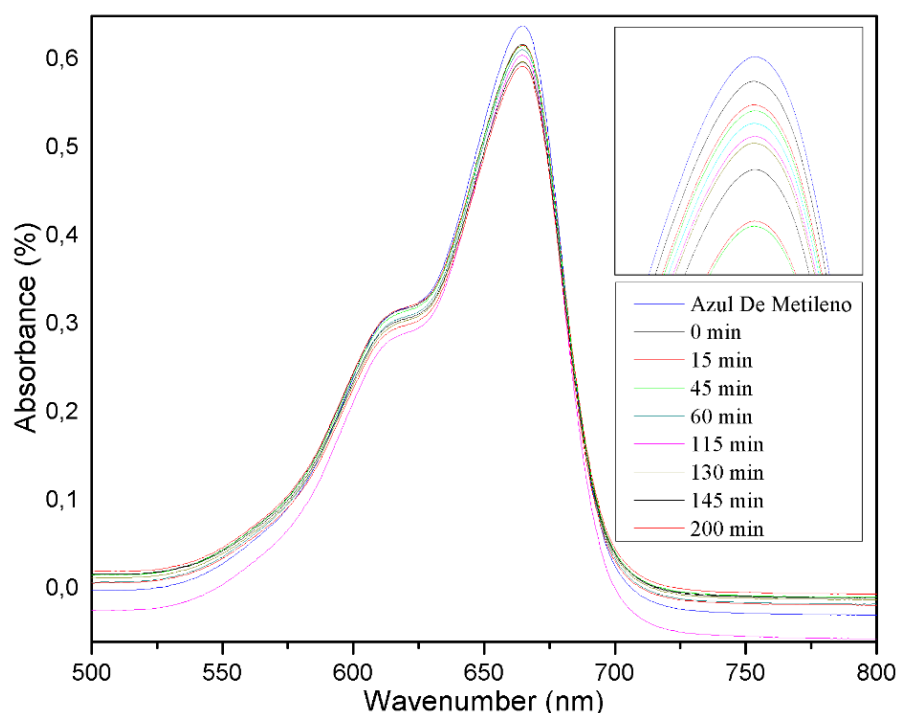


Figura 3.10. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a alícuotas de la suspensión básica (pH 9.78) de azul de metileno (100 ppm), que contenía el sólido precalcinado (100 ppm), recolectadas periódicamente durante el ensayo.

En la Figura 3.10 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de las alícuotas recolectadas del sistema azul de metileno (100 ppm) - sólido precalcinado (100 ppm), en diferentes instantes

del ensayo. Estos espectros mostraron una pequeña disminución en la intensidad de la banda de máxima absorción del azul de metileno, tal que al realizar los cálculos correspondientes se encontró que se presentaba un porcentaje de remoción de $\sim 6.54\%$. Este resultado indica que el sólido precalcinado ocasiono una remoción menor ($\sim 6.54\%$) al propiciado por las CuO-NPs tratadas a 400°C ($\sim 38.43\%$), a un pH básico del sistema. Esta diferencia apreciable de comportamiento de los sólidos, se podría justificar considerando la composición de los mismos: mientras el precalcinado estaba conformado tanto por CuO como por Cu_2O , el polvo tratado a 400°C presentó una sola fase, el CuO.

Dado que en medio básico se obtuvo los mejores resultados de remoción de azul de metileno con las nanopartículas CuO sintetizadas, se realizó un ensayo a esta condición (pH 9.2) y para ello se tomó una cantidad adecuada de este óxido, que se dispersó en una solución acuosa de azul de metileno (100 ppm), para tener 50 ppm de CuO en el sistema.

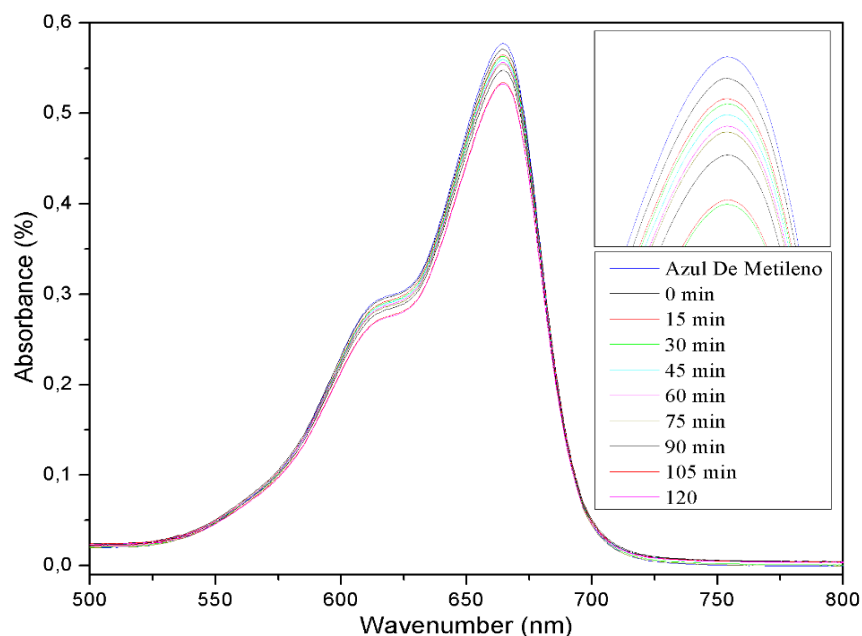


Figura 3.11. Espectros de absorción UV-Vis correspondientes a alícuotas de una suspensión acuosa básica (pH 9,2) de azul de metileno (100ppm), que contenía CuO-NPs (50 ppm), recolectadas periódicamente durante el ensayo.

La Figura 3.11 muestra los espectros UV-Vis, entre 500 y 800 nm, de alícuotas tomadas periódicamente de la suspensión básica (pH 9,2) de azul de metileno (100ppm) que contenía 50

ppm de CuO-NPs. Los espectros presentaron poca variación en la intensidad de la banda de máxima absorción del azul de metileno (664.5 nm). Utilizando la curva de calibración (Figura 3.7), para obtener las concentraciones del tinte en las diferentes alícuotas, y realizando el cálculo correspondiente para determinar el % remoción, se encontró que este tenía un valor de ~6.93 %. Este % de remoción es bajo con relación al obtenido cuando se trabajó una relación 1:1 concentración de azul de metileno (100 ppm) – concentración de CuO (ppm), en ambiente básico (pH 9,2) (~38.43%), pero mayor al que se obtuvo cuando se realizó la prueba sin variar el pH (a pH 7.81), que fue de ~2.61%. Este resultado confirma que realizar el ensayo en condición básica, se favorece la remoción de azul de metileno de la solución acuosa, y que el % de remoción depende de la cantidad de CuO-NPs utilizadas, obteniéndose un valor de ~38.43% para una relación de concentraciones 1:1 de azul de metileno – CuO. Es necesario indicar que, durante la realización de estos ensayos de remoción, no se irradio el sistema para favorecer la formación de pares electrón – hueco y por lo tanto la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés), que propiciarán la degradación de la tinta y por lo tanto su remoción.

3.2.2.3 Curvas de remoción de azul de metileno por CuO-NPs

Con base en los resultados obtenidos de los ensayos de remoción de azul de metileno por las CuO-NPs sintetizadas, utilizando espectroscopia UV-Vis (Figuras 3.8 a 3.11) y haciendo uso de la curva de calibración (Figura 3.7), se obtuvieron las curvas de concentración relativa y porcentaje de remoción en función del tiempo (Figura 3.12).

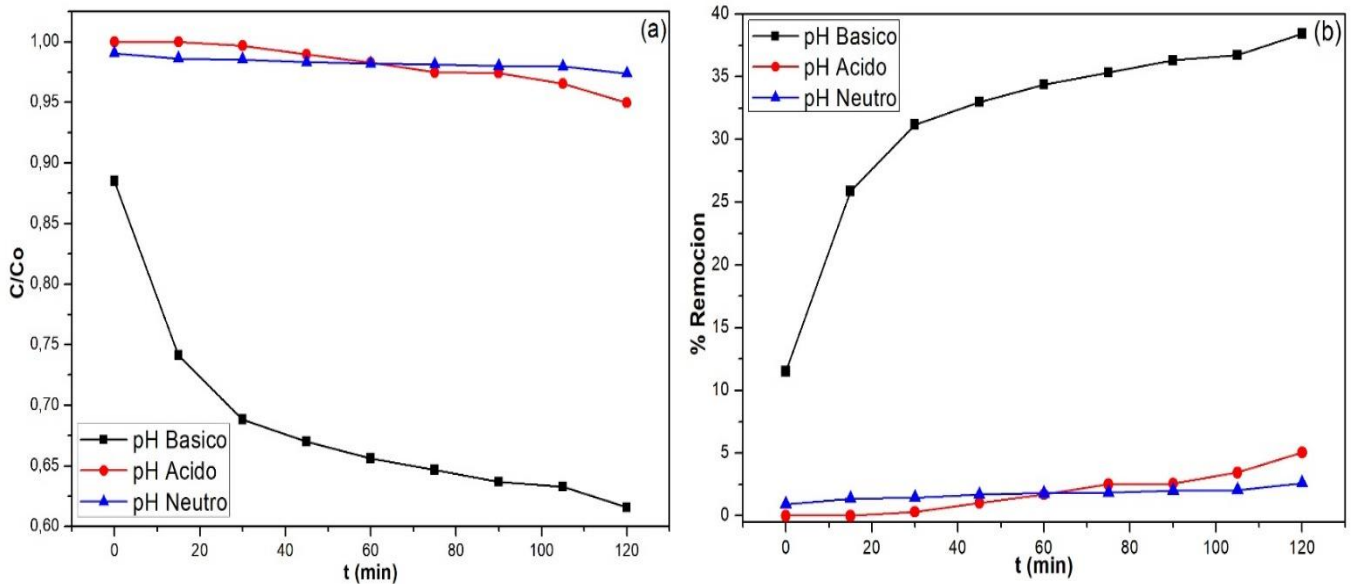


Figura 3.12. Curvas de concentración relativa (a) y porcentaje de remoción de azul de metileno (b), en función del tiempo, de soluciones acuosas de esta tinta (100 ppm) expuestas a CuO-NPs (100 ppm), considerando diferentes valores de pH del sistema.

En la Figura 3.12, se muestran las curvas de concentración relativa y % de remoción de azul de metileno en función del tiempo de soluciones acuosas de este tinte (100 ppm), después de exponerlas a la acción de CuO-NPs (100 ppm), a diferentes valores del pH del sistema. Las curvas de la Figura 3.12, indican que las CuO-NPs en medio ácido y neutro, removieron muy poco azul de metileno de las soluciones acuosas, siendo los mayores porcentajes de remoción: ~5.0%, en medio ácido, y ~2.6% a pH neutro. En cambio, cuando se realizó el ensayo en un ambiente básico, se obtuvo un % de remoción de ~ 38.4 %, a los 120 minutos de avance del mismo.

3.2.2.4 Curvas de cinética de remoción del azul de metileno

Con base en los resultados obtenidos sobre la capacidad de remoción de azul de metileno por las CuO-NPs sintetizadas en este trabajo, indicados en las Figuras 3.9 y 3.12, se procedió a realizar un estudio básico sobre la interacción de las NPs con las moléculas orgánicas de interés (azul de metileno). Para ello, se consideró un proceso de sorción de las moléculas de azul de metileno, disueltas en el agua, por la superficie de las CuO-NPs. Para tener un conocimiento básico de este mecanismo de sorción y el proceso que podría controlar la velocidad de la cinética del mismo, ya sea el transporte de masa hacia y sobre la superficie de la NP, la reacción química

que podría ocurrir o simplemente la adsorción de la especie química de interés (azul de metileno), se podrían utilizar modelos cinéticos que emplean ecuaciones de pseudo primer orden, pseudo segundo orden [37][38][39]. La cinética de adsorción se puede representar mediante un gráfico de absorción vs tiempo; esta gráfica se conoce como isoterma cinética [38]. La ecuación de pseudo primer orden (PFO) fue propuesta por Lagergren en 1898[38]. Tiene la siguiente forma diferencial:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q)$$

Donde q es la capacidad de adsorción (mg/g); t el tiempo (min) y k_1 es la constante de velocidad (1/min). Al integrar con las condiciones iniciales de $q = 0$ cuando $t = 0$, se tiene:

$$-\ln\left(\frac{q_e - q}{q_e}\right) = K_1 t$$

Graficando $-\ln((q_e - q)/q_e)$ vs t , da una línea recta que pasa por el origen con una pendiente k_1 para sistemas que obedecen este modelo [38][39].

La capacidad de absorción (q) está representada por la ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de adsorbente en el líquido (mg/l); C = concentración de adsorbente en el líquido en el tiempo t (mg/l); V es volumen de la solución (l); m la masa de adsorbente (g) [38][39].

La ecuación de pseudo de segundo orden (PSO), asume que la tasa de absorción es de segundo orden con respecto a los sitios de superficie disponibles [38][39].

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2$$

Con condiciones iniciales de $q = 0$ cuando $t = 0$ y reordenando se obtiene la forma linealizada [38][39].

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Una gráfica de t/q vs t , da una línea recta para la cinética compatible con PSO. La pendiente es $1/q_e$, y la intersección es $1/k_2 q_e^2$ [38][39].

Es necesario recordar y reiterar que la cinética global de adsorción del adsorbato, azul de metileno en este trabajo, dependerá tanto de las condiciones de adsorción del adsorbato sobre los sitios de adsorción, ubicados en la superficie de las CuO-NPs, y que estarían determinadas por la cinética correspondiente y las constantes de equilibrio, así como del transporte de masa (moléculas de azul de metileno) hacia estos sitios, caracterizado por los correspondientes coeficientes de difusión [40]. Dado que los modelos cinéticos más frecuentemente utilizados son los de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, estos fueron los que se empelaron para realizar este estudio básico. Para decidir cuál de ellos es el que podría describir de una manera más adecuada la cinética de remoción de azul de metileno por las CuO-NPs, resultados indicados en las Figuras 3.9 y 3.12, se utilizó el criterio de más alto valor del coeficiente de correlación lineal (valor de R^2), a pesar de que algunos autores consideran que no es un criterio adecuado y suficiente [41].

Considerando lo indicado anteriormente, en la Figura 3.13, se muestran las curvas correspondientes a las cinéticas de pseudo - primer orden (Figura 3.13(a)) y pseudo - segundo orden (Figura 3.13(b)) obtenidas utilizando los datos de los ensayos de remoción de azul de metileno por parte de las CuO-NPs sintetizadas en este trabajo (Figuras 3.9 y 3.12).

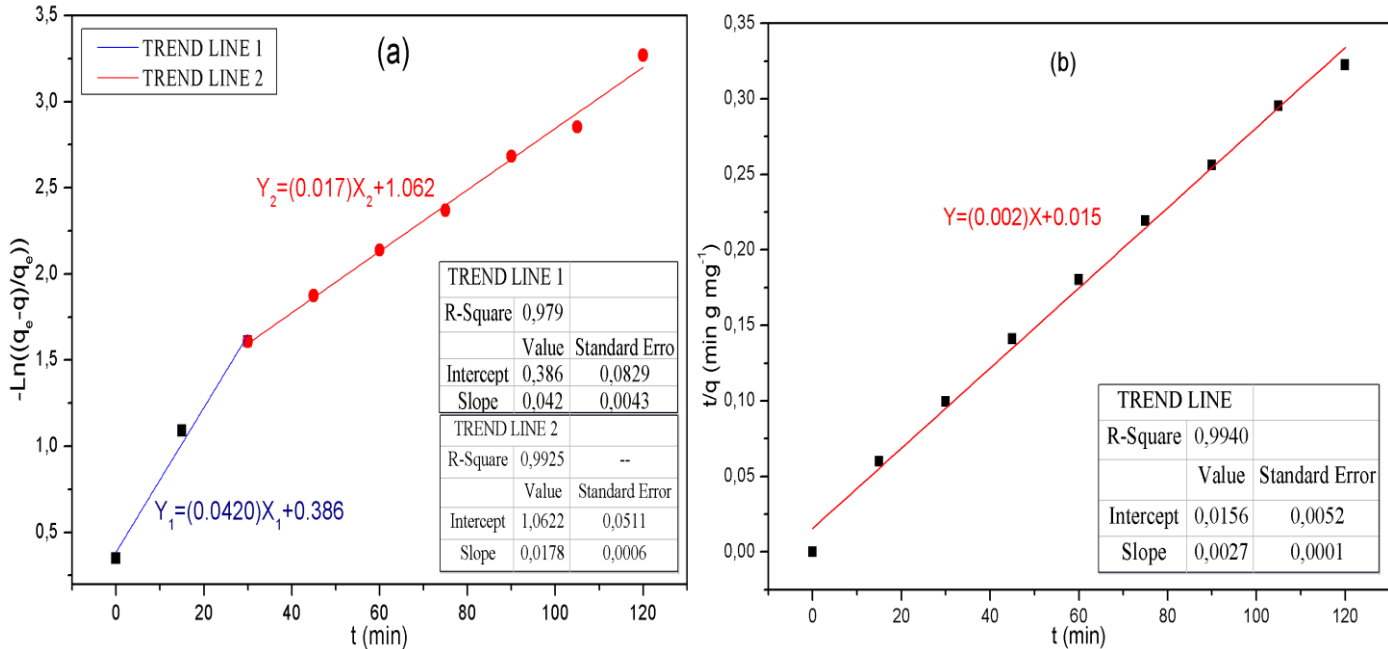


Figura 3.13. Curvas que permitirían describir la remoción de azul de metileno considerando que en el proceso se presentarían cinéticas de pseudo - primer orden (a) o pseudo - segundo orden (b).

La Figura 3.13(a), indica que si fuera la cinética de pseudo – primer la que describiera el proceso de remoción de azul de metileno de las soluciones acuosas por las CuO-NPs, el ensayo total se debería fraccionar en dos etapas, donde la primera debería dar información de la fisisorción de las moléculas de azul de metileno sobre la superficie de las nanopartículas y la segunda de las posibles reacciones que estas moléculas experimentarían. Por otro lado, en la Figura 3.13(b), se muestra la curva que se obtendría si se considera que la cinética más adecuada para describir el proceso de remoción de azul de metileno fuera una cinética de pseudo-segundo orden. Esta curva, con un factor de correlación lineal de $R^2 = 0.99$ considerando todo el proceso de remoción, indicaría que la quimisorción de las moléculas de azul de metileno sería la reacción más importante, tal como lo indica la literatura para aquellos procesos descritos por una cinética de pseudo-segundo orden [42]. Con base en los resultados, Figura 3.13, y lo indicado anteriormente, se puede concluir que la cinética de pseudo-segundo orden sería la que mejor describiría el proceso de remoción de azul de metileno de soluciones acuosas, por las CuO-NPs sintetizadas en este trabajo, siendo el proceso de adsorción, fisisorción y quimisorción, el más relevante por lo que principalmente, las moléculas de azul de metileno se adhirieron a la superficie del óxido de cobre sintetizado.

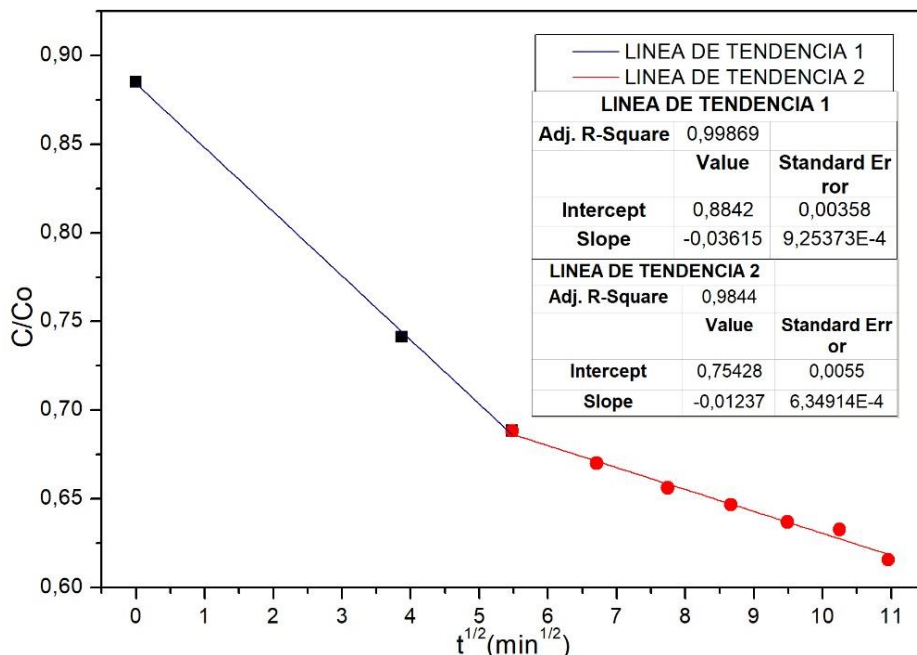


Figura 3.14. Curva Difusional de remoción de azul de metileno.

Por otro lado, para determinar el efecto de la resistencia del sistema a la transferencia de masa, considerando la afinidad de las CuO-NPs por el azul de metileno, así como la rapidez con que se podría alcanzar la condición de equilibrio del sistema, se graficó la concentración relativa C/C_0 de la tinta, para cada instante evaluado en función de la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$). La curva de la Figura 3.14 muestra que considerando la transferencia de masa, este proceso también ocurriría en dos etapas, presentándose una cercana coincidencia en el tiempo al que ocurre la variación de una etapa a otra (~ 25 min), con la curva de la Figura 3.13(a), correspondiente a la cinética de pseudo-primer orden.

3.2.2.5 Caracterización del sedimento resultante del proceso de remoción

Para tener información sobre la interacción las CuO-NPs con el azul de metileno, en las pruebas de remoción, se realizó la caracterización con espectroscopia IR del sedimento que se obtuvo al final del ensayo. Para ello, se eligió como muestra a analizar, el sedimento que se obtuvo del ensayo donde las CuO-NPs ocasionaron el mayor porcentaje de remoción, es decir, el sedimento resultante de la suspensión azul de metileno (100 ppm) y CuO-NPs (100 ppm) en medio básico. Para determinar si se presentaba alguna interacción entre las CuO-NPs y el azul de metileno, se compararon los espectros IR correspondientes al: azul de metileno, CuO-NPs y el sedimento elegido (ver Figura 3.15).

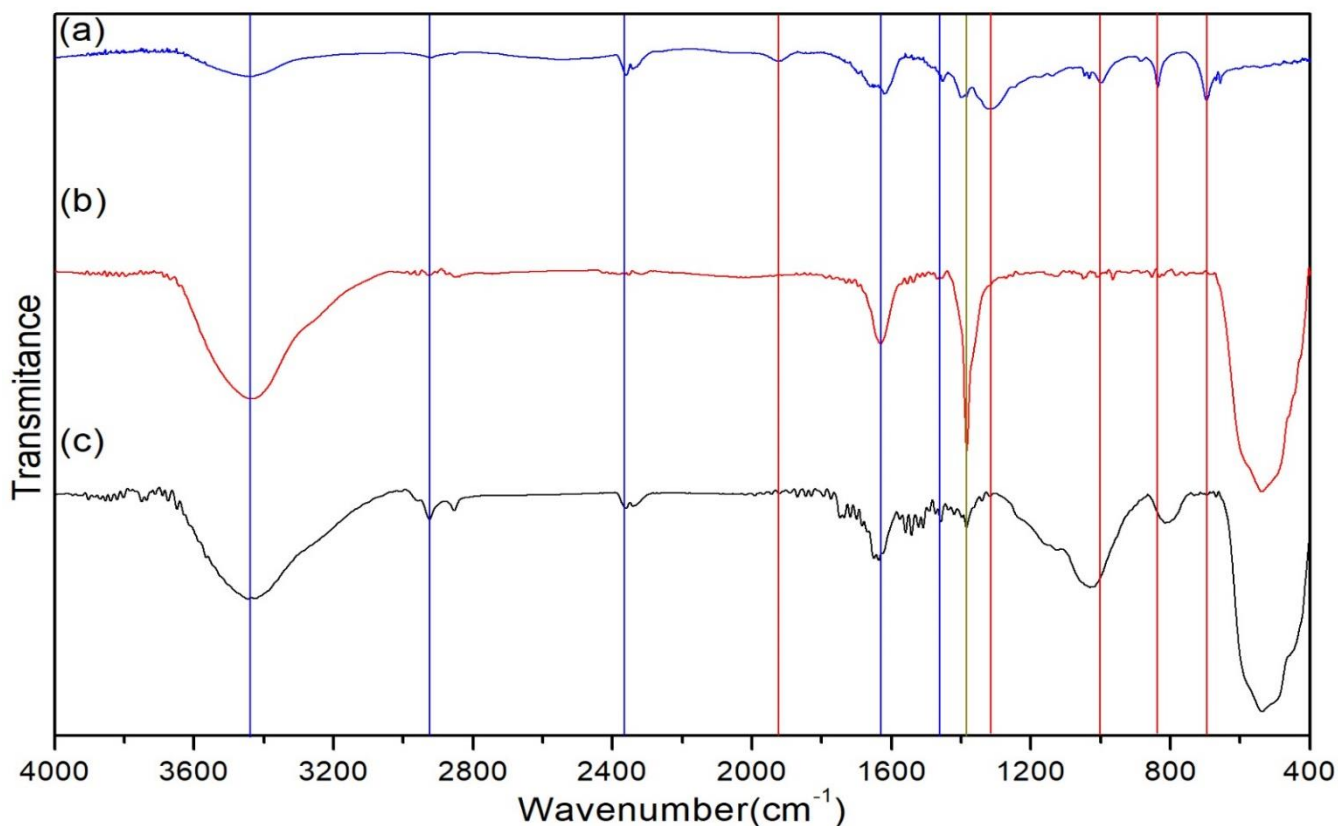


Figura 3.15. Espectros IR correspondientes a: (a) azul de metileno, (b) CuO-NPs y (c) sedimento obtenido al final del ensayo donde se presentó la máxima de remoción de azul de metileno ($\sim 38.4\%$) por las CuO-NPs.

En la Figura 3.15, las líneas verticales indican la ubicación de las bandas más representativas del espectro del azul de metileno. Por un lado, las líneas verticales de color azul indican las bandas que aparecen tanto en el espectro IR del azul de metileno como en el del sedimento, ubicadas a: 3437 , 2921 , 2358 , 1617 y 1452 cm^{-1} , y que contrastan con las bandas características del azul de metileno ubicadas a: 3410 , 2928 , 1572 y 1442 cm^{-1} [36]. Además, las líneas verticales de color rojo, son bandas que se observan únicamente en el espectro IR de azul de metileno, pero no en el del sedimento, y están ubicadas a 1926 cm^{-1} , 1321 cm^{-1} y 695 cm^{-1} .

Por otro lado, la banda que aparece en $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.15), en el espectro IR del azul de metileno, su correspondiente en el espectro IR del sedimento estaría en $\sim 1031\text{ cm}^{-1}$ (Figura 3.15), con una apreciable intensidad y bastante ensanchada. Observando el espectro IR de las CuO-NPs (Figura 3.15), en esta región no aparece ninguna banda por lo que, la que se observa en el espectro IR en el sedimento, se podría asociar a grupos funcionales que resultarían de la

interacción de las moléculas de azul de metileno con las nanopartículas de CuO. Algo similar ocurre con la banda característica del azul de metileno, que se ubica en su correspondiente espectro IR (Figura 3.15) en 836cm^{-1} , mientras que en el espectro del sedimento se encuentra en 805 cm^{-1} ; esta banda se puede asociar a los modos vibracionales de flexión del N – H y del C – N [32] y es característica del azul de metileno (854 cm^{-1}). Considerando el análisis realizado anteriormente, con base en la Figura 3.15, se puede concluir que además de la adsorción de las moléculas de azul de metileno, también pueden ocurrir algunas reacciones químicas entre estas moléculas y las CuO-NPs y cuyo producto contendría los grupos funcionales correspondientes a las bandas adicionales que aparecen en el espectro del sedimento (Figura 3.15). Este resultado reiteraría lo que se indicó en su momento, al analizar la segunda etapa de la curva de la Figura 3.13(a) (correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden), o sea la posibilidad de reacciones químicas entre las moléculas de azul de metileno y las CuO-NPs.

Finalmente, en la Figura 3.15(c), se puede apreciar que se conservan todas las bandas correspondientes al óxido de cobre. Esto indicaría que las CuO-NPs empleadas para remover el azul de metileno de las soluciones acuosas, que aunque interactuó con las moléculas de azul de metileno, no fue afectado estructuralmente durante el ensayo.

3.3 Conclusiones

En este capítulo se describieron los ensayos y se enunciaron los resultados obtenidos relacionados con el estudio de la capacidad degradante de muestras del óxido de cobre sintetizado en este trabajo. Del análisis de los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis, se pueden concluir que la muestra de óxido de cobre tratada a 400°C, fue la propicio la mejor degradación de azul de metileno (38.43%), sin embargo, este resultado se obtenía solo si el medio se encontraba con un pH básico. Los estudios de remoción realizados en medios diferentes al básico, dieron como resultado porcentajes de remoción que no pasaron del (10%), es decir, el único medio donde se obtienen resultados realmente considerables es el básico. El óxido de cobre precalcinado, a pesar de presentar los dos tipos de óxidos de cobre, no presentó un porcentaje de remoción considerable en ninguna de las pruebas de degradación realizadas. No se obtiene un buen resultado de remoción si la concentración de óxido de cobre es menor a la del azul de metileno, la concentración a la cual se obtuvo el mayor porcentaje de remoción fue de 1:1, es decir, la misma concentración de óxido de cobre y azul de metileno. Al analizar con espectroscopia IR el sedimento producto del ensayo de remoción, se observó que presenta las bandas características de azul de metileno y nanopartículas de óxido de cobre, es decir, las moléculas de azul de metileno se adhieren a la superficie de las nanopartículas de óxido de cobre, siendo este el mecanismo predominante en dicho ensayo; esto también se pudo concluir, tras observar la curva de cinética de segundo orden de remoción del azul de metileno.

3.4 Referencias.

- [1]. 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.
- [2]. Nataren, V. (2006). *Molienda de pigmentos hasta tamaño de partícula submicron con medición de potencial Z*. México: Universidad de las Américas Puebla.
- [3]. Salinas, R. (2008). *Instalación de una distribuidora de concentrados de color para plástico*, en el estado de Yucatán. México: Instituto Politécnico Nacional.
- [4]. Espino, A. (2018). Ríos de tinta: las huellas de la industria textil. *Revista Cicle Ecoembes*, 1(1), 1-2
- [5]. Papa, E. (2018). *Investigación de tintes naturales, aplicado a la lana como fibra natural*. Uruguay: Universidad de la República Uruguay.
- [6]. Ameta Rameshwar , Dileep Kumar, P. J. (2014). Photocatalytic degradation of methylene blue using calcium oxide. *Acta Chim. Pharm. Indica*, 4(1), 20–28. <http://www.tsijournals.com/articles/photocatalytic-degradation-of-methylene-blue-using-calcium-oxide.pdf>
- [7]. Barrios-Ziolo, L. F., Gaviria-Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., & Cardona-Gallo, S. A. (2015). Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater. A review. *DYNA*, 82(191), 118–126. <https://doi.org/10.15446/dyna.v82n191.42924>
- [8]. Calderón, E. (2016). *Adsorción de tintes reactivos presentes en aguas residuales de la industria textil y nacional mediante el uso de carbón activado*. Trabajo de grado. Bogotá: Universidad de los Andes.
- [9]. Clemente, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles*. Valencia. 2008. Trabajo de grado. Universidad Politécnica de Valencia. [http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:APLICACIÓN+DE+PROCESOS+DE+OXIDACIÓN+AVANZADA+\(FOTOCATÁLISIS+SOLAR\)+PARA+TRATAMIENTO+Y+REUTILIZACIÓN+DE+EFLUENTES+TEXTILES#0%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Aplicación+de+procesos+de+oxidación+avanzada+\(fotocatálisis+solar\)+para+tratamiento+y+reutilización+de+efluentes+textiles.+Valencia.+2008#0](http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:APLICACIÓN+DE+PROCESOS+DE+OXIDACIÓN+AVANZADA+(FOTOCATÁLISIS+SOLAR)+PARA+TRATAMIENTO+Y+REUTILIZACIÓN+DE+EFLUENTES+TEXTILES#0%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Aplicación+de+procesos+de+oxidación+avanzada+(fotocatálisis+solar)+para+tratamiento+y+reutilización+de+efluentes+textiles.+Valencia.+2008#0)
- [10]. Salehi, M., Hashemipour, H., & Mirzaee, M. (2012). Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder. *American Journal of Environmental Engineering*, 2, 1–7. <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20120201.01>
- [11]. Ramos Garzón, F., y Blanco Pinzón, B. (2017). *Decoloración y degradación de azul de metileno presente en agua*. Trabajo de grado. Bogotá: Universidad libre de Colombia.

- [12]. Sarkar, M., Denrah, S., Das, M., & Das, M. (2021). Statistical optimization of bio-mediated silver nanoparticles synthesis for use in catalytic degradation of some azo dyes. *Chemical Physics Impact*, 3, 100053. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chphi.2021.100053>
- [13]. Moreno, A., Figueroa, D., & Hormaza, A. (2012). *Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. Producción + Limpia*, 7(1), 9–18. http://www.lasallista.edu.co/images/pdfs/Revistas/revista_limpia/Vol7N1/9-18.pdf
- [14]. Ramesh, M. (2021). CuO as efficient photo catalyst for photocatalytic decoloration of wastewater containing Azo dyes. *Water Practice and Technology*, 16(4), 1078–1090. <https://doi.org/10.2166/wpt.2021.067>
- [15]. Rao, M. P., Sathishkumar, P., Mangalaraja, R. V., Asiri, A. M., Sivashanmugam, P., & Anandan, S. (2018). Simple and low-cost synthesis of CuO nanosheets for visible-light-driven photocatalytic degradation of textile dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2003–2010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.0082003–2010>.
- [16]. Raizada, P., Sudhaik, A., Patial, S., Hasija, V., Parwaz Khan, A. A., Singh, P., Gautam, S., Kaur, M., & Nguyen, V.-H. (2020). Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8424–8457. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.031>
- [17]. Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C., & Yang, S. (2014). CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60(1), 208–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
- [18]. Meyer, B. K., Polity, A., Reppin, D., Becker, M., Hering, P., Klar, P. J., Sander, T., Reindl, C., Benz, J., Eickhoff, M., Heiliger, C., Heinemann, M., Bläsing, J., Krost, A., Shokovets, S., Müller, C., & Ronning, C. (2012). Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Physica Status Solidi (B)*, 249(8), 1487–1509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>
- [19]. Batista, A. P. L., Carvalho, H. W. P., Luz, G. H. P., Martins, P. F. Q., Gonçalves, M., & Oliveira, L. C. A. (2010). Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue. *Environmental Chemistry Letters*, 8(1), 63–67. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0192-8>
- [20]. Albert, A., & Saleh, R. (2015). Synthesis, Characterization and Photocatalytic Performance of ZnO/TiO₂ and ZnO/TiO₂/CuO Nanocomposite. *Materials Science Forum*, 827, 67–72. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.827.67>
- [21]. Al-Hamdi, A. M., Rinner, U., & Sillanpää, M. (2017). Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 190–205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.01.022>

- [22]. Panda, S. K., Aggarwal, I., Kumar, H., Prasad, L., Kumar, A., Sharma, A., Vo, D.-V. N., Van Thuan, D., & Mishra, V. (2021). Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2487–2525. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01173-9>
- [23]. Momeni, M. M., Ghayeb, Y., & Menati, M. (2016). Facile and green synthesis of CuO nanoneedles with high photo catalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(9), 9454–9460. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4992-5>
- [24]. Rafique, M., Shafiq, F., Ali Gillani, S. S., Shakil, M., Tahir, M. B., & Sadaf, I. (2020). Eco-friendly green and biosynthesis of copper oxide nanoparticles using *Citrofortunella microcarpa* leaves extract for efficient photocatalytic degradation of Rhodamin B dye form textile wastewater. *Optik*, 208, 164053. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164053>
- [25]. Zaman, M. B., Poolla, R., Singh, P., & Gudipati, T. (2020). Biogenic synthesis of CuO nanoparticles using *Tamarindus indica* L. and a study of their photocatalytic and antibacterial activity. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100346>
- [26]. Weldegebrerial, G. K. (2020). Photocatalytic and antibacterial activity of CuO nanoparticles biosynthesized using *Verbascum thapsus* leaves extract. *Optik*, 204, 164230. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164230>
- [27]. Almasi, H., Mehryar, L., & Ghadertaj, A. (2020). Photocatalytic activity and water purification performance of in situ and ex situ synthesized bacterial cellulose-CuO nanohybrids. *Water Environment Research*, 92(9), 1334–1349. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/wer.1331>
- [28]. Aminuzzaman, M., Kei, L. M., & Liang, W. H. (2017). Green synthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles using banana peel extract and their photocatalytic activities. *AIP Conference Proceedings*, 1828(1), 20016. <https://doi.org/10.1063/1.4979387>
- [29]. Narasaiah, P., Mandal, B. K., & Sarada, N. C. (2017). Biosynthesis of Copper Oxide nanoparticles from *Drypetes sepiaria* Leaf extract and their catalytic activity to dye degradation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263(2). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/2/022012>
- [30]. Ramos Rincón, J. (2010). *Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café*. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- [31]. Scotti, R., Lima, E. C., Benvenuti, E. V., Piatnicki, C. M. S., Dias, S. L. P., Gushikem, Y., & Kubota, L. T. (2006). Azul de metileno immobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: Propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. *Quimica Nova*, 29(2), 208–212. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200006>
- [32]. Honorato, A. C., Machado, J. M., Celante, G., Borges, W. G. P., Dragunski, D. C., & Caetano, J. (2015). Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues. *Revista*

Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 19(7), 705–710.
<https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710>

- [33]. Gómez Muñoz, B. (2017). *Remoción de azul de metileno mediante fotocatalisis heterogénea*. Tesis de Doctorado. Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, México.
- [34]. Moreno, A., Figueroa, D., & Hormaza, A. (2012). *Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz*. *Producción + Limpia*, 7(1), 9–18.
http://www.lasallista.edu.co/images/pdfs/Revistas/revista_limpia/Vol7N1/9-18.pdf
- [35]. Silva, W., & Oliveira, S. (2012). Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, 8(7), 1–9. <http://www.scientiaplena.org.br/ojs/index.php/sp/article/view/831>
- [36]. Xia, Y., Yao, Q., Zhang, W., Zhang, Y., & Zhao, M. (2019). Comparative adsorption of methylene blue by magnetic baker's yeast and EDTAD-modified magnetic baker's yeast: Equilibrium and kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2448–2456.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.03.010>
- [37]. Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332–340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- [38]. Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- [39]. Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
- [40]. Miyake, Y., Ishida, H., Tanaka, S., & Kolev, S. D. (2013). Theoretical analysis of the pseudo-second order kinetic model of adsorption. Application to the adsorption of Ag(I) to mesoporous silica microspheres functionalized with thiol groups. *Chemical Engineering Journal*, 218, 350–357.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.089>
- [41]. Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300(C), 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- [42]. Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681–689.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>