

Obtención de partículas de óxido de cobre a bajo costo, para ser aplicadas en medio acuoso contaminado.

Obtaining copper oxide particles at low cost to be applied in contaminated aqueous medium.

Obtenção de partículas de óxido de cobre a baixo custo para ser aplicadas no meio aquoso contaminado

Miryam Rincón-Joya¹, Angela Mercedes Raba-Páez², José Barba-Ortega³

Forma de citar: M. R. Joya, A. M. Raba-Páez, J. Barba-Ortega, “Obtención de partículas de óxido de cobre a bajo costo, para ser aplicadas en medio acuoso contaminado”, *Respuestas*, vol. 21, no. 1, pp. 89-96, 2016.

Recibido:
Agosto 18 de 2015

Aceptado:
Noviembre 10
de 2015

¹Postdoctorado en física
mrinconj@unal.edu.co
Orcid: 0000-0002-4209-16
Universidad Nacional de
Colombia
Facultad de Ciencias,
Departamento de Física
Bogotá-Colombia

²Maestría en Física
Email: angelamercedesrp@ufps.
edu.co
Orcid: 0000-0001-8147-6323
Universidad Francisco de Paula
Santander
Departamento de Física
Cúcuta-Colombia

³Doctor en Física
jjbarbao@unal.edu.co
Orcid: 0000-0003-3415-1811
Universidad Nacional de
Colombia
Facultad de Ciencias,
Departamento de Física
Bogotá-Colombia

Resumen

Objetivo: En este artículo se presenta una metodología en la preparación de partículas de óxido de cobre (CuO) por métodos a bajo costo de preparación como son precursores poliméricos y evaporación de solventes, visando ser aplicadas en medios acuosos contaminados. **Método:** las muestras fueron preparadas por diferentes rutas de síntesis y sometidas a diferentes temperaturas de calcinación. **Resultados:** Las muestras fueron obtenidas por ruta 1: método Pechini (precursores poliméricos) modificado, cambiando concentraciones y con adición de HNO₃ y NH₄OH para regular pH, y la ruta 3: método Pechini sin regular pH. La calcinación permitió obtener muestras de CuO en la estructura monoclinica y dependiendo del método cambia la morfología de las mismas. **Conclusión:** La ruta 3 o método sin regular el pH fue el que presentó mejores resultados, se obtuvo la estructura monoclinica y el tamaño de partícula es menor, lo cual permite predecir las consecuencias en el desempeño fotocatalítico en la degradación de contaminantes es posiblemente bueno.

Palabras clave: (óxido de cobre, precursores poliméricos, rayos X, morfología de las muestras)

Abstract

Objective: This paper presents a methodology in the preparation of particles of copper oxide (CuO) by low-cost methods of preparation, such as polymeric precursors and solvent evaporation, aiming to be applied in contaminated aqueous media. **Method:** the samples were prepared by different routes of synthesis and subjected to different calcination temperatures. **Results:** Samples were obtained by Route 1: modified Pechini method (polymeric precursors), changing concentrations and with addition of HNO₃ and NH₄OH to regulate pH, and Route 3: Pechini method without pH regulation. Calcination allowed to obtain CuO samples in the monoclinic structure and morphology changes depending on the method. **Conclusion:** Route 3 or Pechini method without regulating the pH showed the best results with monoclinic structure and the lower particle size, which allows to predict a good photocatalytic performance in the degradation of pollutants.

Keywords: copper oxide, polymer precursors, X rays, morphology of the samples

Resumo

Objetivo: Neste artigo se apresenta uma metodologia na preparação de partículas de óxido de cobre (CuO) por métodos de baixo custo de preparação, tais como precursores poliméricos e evaporação de solvente, com o objetivo de ser aplicado em meio aquoso contaminado. **Método:** As amostras foram preparadas por diferentes formas de síntese e submetido a diferentes temperaturas de calcinação. **Resultados:** As amostras foram obtidas pela rota 1: método modificado Pechini (precursores de polímeros), alterando as concentrações e com adição de HNO₃ e NH₄OH para regular o pH, e a rota 3: método Pechini sem regular o pH. A calcinação originou amostras CuO na estrutura monoclinica e alterações na morfologia, dependendo do mesmo método de síntese. **Conclusão:** a rota 3 ou método sem regular o pH apresentou melhores resultados, estrutura monoclinica e obteve-se o tamanho de partícula menor, no qual se prevê um bom desempenho fotocatalítico na degradação de contaminantes.

Palavras-chave: óxido de cobre, precursores de poliméricos, raios X, morfologia das amostras

1. Introducción

El estudio del óxido de cobre es de gran importancia ya que sus propiedades físico-químicas hacen de él un material promisorio en aplicaciones fotocatalíticas [1], [2], [3]. Los óxidos de cobre son compuestos inorgánicos [4] con fórmulas Cu₂O para el óxido cuproso u óxido de cobre (I) y CuO para el óxido cúprico u óxido de cobre (II) [5]. Expuesto al aire, se forma primero Cu₂O y después óxido cúprico (CuO) [6].

Se ha reportado la síntesis de nanocristales de Cu₂O [7] modulando la morfología, la temperatura, el ambiente libre, el uso de surfactantes y la dependencia de la actividad catalítica orgánica con la forma de las nanopartículas [8]. En este trabajo desarrollan una ruta química libre de surfactantes para fabricar nanotubos, octaedros, esferas, placas y poliedros de Cu₂O, mediante la variación de la atmósfera de reacción (aire y argón) y del agente reductor [8], [9]. Aparentemente la adsorción de oxígeno y reacciones en la superficie del Cu₂O pueden ser capaces de frenar la reducción de Cu(OH)₂ y la nucleación

de Cu₂O y además ejercer una influencia notable en el crecimiento [10].

Estudios que emplean el CuO como fotocatalizador generalmente aplican este material en la forma micrométrica, obtenido a través de una simple calcinación del óxido comercial o a través de tratamientos con reactivos como el peróxido de hidrógeno, ácidos y bases [11]. Esto resulta ser un inconveniente para la fotocatalisis heterogénea ya que éste fenómeno es superficial dependiente en su mayoría del área superficial, de los grupos superficiales adsorbidos (tales como OH-) [12] y por lo tanto dependiente también del tamaño de partícula obtenido.

La fotocatalisis heterogénea (FH) [13] constituye el proceso fotocatalítico que tiene lugar en la frontera interfacial entre dos fases. En general es una tecnología avanzada de oxidación (TAO), caracterizadas por la generación in situ de especies altamente oxidantes, como por ejemplo radicales OH [14].

En la FH se han empleado óxidos semiconductores ya que presentan las siguientes ventajas:

- Bajo costo.
- Inocuidad.
- No presentan una pérdida sustancial de la actividad fotocatalítica.
- Existe la posibilidad de recuperar el sólido mediante procesos sencillos como filtrado o centrifugado, permitiendo su uso en varios ciclos.

Se ha reportado que nanocompuestos a base de cobre han sido empleados en procesos catalíticos, para la reducción de NOx y para la combustión de hidrocarburos [15].

Es relevante el desarrollo de este trabajo ya que permite demostrar que el tamaño de las partículas de CuO se puede modular cambiando el valor del pH de la solución de reacción o la concentración inicial de precursores o inclusive mediante la adición de solventes de alta viscosidad. El tamaño de partícula también se modifica por la temperatura de calcinación de las muestras. Para este estudio se usó un método de bajo costo llamado de precursores poliméricos o método de pechini.

2. Materiales y Métodos

El polvo se obtuvo por el método Pechini. Inicialmente se preparó una solución acuosa 20% de cloruro cúprico dihidratado (CuCl₂·2H₂O- Panreac 99.8%) por masa, que contiene 23.3518 g de soluto. Por separado se preparó una solución acuosa 20% de ácido cítrico monohidratado (Panreac 99.8%) por masa, que contiene 88.1285 g de él. Se mezclaron las dos soluciones en agitación constante manteniéndose una temperatura de 80°C durante media hora. A la mezcla se le adicionó 52.7873 ml de etilenglicol (Panreac 99.8%) a 90°C; se mantuvo esta temperatura hasta que se redujo el volumen

de agua. La resina obtenida se pre-calcinó a 300°C, a 150°C y finalmente a 300°C, con el fin de eliminar solventes aún presentes, y el sólido resultante de estas pre-calcinaciones se maceró utilizando un mortero de ágata. El material resultante se tamizó inicialmente en tamiz No. 20 (tamaño de poro 850 μm) y luego en tamiz No. 50 (tamaño de poro 300 μm). Los polvos obtenidos del tamizaje se sometieron a los tratamientos térmicos finales.

En el desenvolvimiento de la siguiente investigación se tuvieron en cuenta algunos puntos claves para obtener las muestras. Las características de los métodos seguidos en la obtención de las muestras fueron las Siguientes:

- Caracterizar los materiales obtenidos mediante difracción de rayos X y microscopía de barrido electrónico con el fin de comparar las propiedades físico-químicas de los óxidos obtenidos.
- Establecer por cuál de los dos métodos de síntesis empleados se puede inferir un tamaño de partícula deseable para aplicaciones fotocatalíticas.
- Verificar que para fines fotocatalíticos los materiales calcinados a mayor temperatura podrían exhibir una mayor actividad fotocatalítica.

2.1 Rutas de Síntesis

En el método de pechini inicialmente se calienta etilenglicol a 70°C y se adicionó lentamente de ácido cítrico manteniendo constante la temperatura del sistema a 70°C, y agitando continuamente la mezcla, hasta obtener una solución transparente. Por separado se prepara la solución del precursor a 0,3M de cloruro cúprico en una solución acuosa de 0.1M de ácido nítrico. A la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico se le agrega la solución del precursor de cobre y luego se reduce la temperatura a 25°C para comenzar a adicionar hidróxido de amonio hasta llevar

la solución a un pH de 4.5. Garantizando que no se forme ningún precipitado en el sistema; la solución se calienta a 90°C, en agitación constante, hasta que se forma una resina. La resina obtenida se pre-calcula a 300°C y el sólido resultante de esta pre-calculación se macera utilizando un mortero de ágata. Los polvos obtenidos se someten a tratamientos térmicos finales [16].

El método de evaporación de solventes puede ser empleado con sales o nitratos como precursores de partida. El solvente que se emplea en este método depende de la solubilidad del precursor y puede ser agua o etanol. En cuanto a la cantidad de éste depende del grado de solubilidad del precursor, la cual se beneficia empleando una agitación contante. Posterior a la preparación de la solución de partida, la cual contiene los cationes de interés, se evapora el solvente en estufa, y el reducto se pone en crisol para llevarlo a mufla, y así garantizar la completa evaporación de compuestos orgánicos. Finalmente el polvo resultante se lleva temperaturas de análisis finales. En general en éste método se producen polvos sin emplear procesos de desaglomeración. Este método en la investigación está actualmente en caracterización inicial para poder hacer una comparación con el método pechini.

En este trabajo se empleó el método de pechini utilizando la ruta 1 (R1) y la ruta 3 (R3).

Estos métodos se describen de una forma resumida a continuación. De una forma extensa y para otros materiales se encuentran en otros trabajos de la literatura [16].

- R1 Ruta 1: método Pechini modificado, cambiando concentraciones y con adición de HNO₃ y NH₄OH para regular pH.
- R3 Ruta 3: método Pechini sin regular pH.

3. Resultados y análisis

3.1 Cu₂O sintetizado vía ruta R1

R1 CuPre: muestra precalcificada a 300°C, 4h en ascenso 3h en meseta.

Una vez se tiene el material pre-calculado se somete a diferentes temperaturas de calcinación. En la calcinación se obtuvo la fase estructural monoclinica deseada.

En la tabla I se observan las temperaturas de calcinación de las muestras, el tiempo de ascenso y el tiempo en meseta durante el proceso de la obtención de las muestras. La muestra a 650°C se dejó menos tiempo en ascenso y en meseta, en este caso el material se estaba evaporando y no quedaba buena cantidad de muestra para su respectiva caracterización, la perdida de muestra era extremadamente alta. En el caso de la muestra a 550°C la explicación del tiempo en meseta es similar a la muestra de 650°C.

Tabla I. Evolución con la temperatura de la estructura cristalina del óxido de cobre (CuO) sintetizado por la ruta R1.

Muestra	T(°C)	Tiempo ascenso	Tiempo meseta
R1Cu250	250	2h	2h
R1Cu350	350	2h	2h
R1Cu450	450	2h	2h
R1Cu550	550	2h	1h
R1Cu650	650	40min.	15min

Fuente: autores

En la figura 1 los patrones de difracción asociados a las muestras R1CuPre, R1Cu250 y R1Cu350 muestran la presencia de cloruro de cobre hidratado. Los difractogramas de las muestras R1Cu450, R1Cu550 y R1Cu650 se relaciona con el del CuO (sistema cristalino monoclinico). Como se puede observar en la figura 1 en la calcinación de 550°C y 650°C aparecen en los difractogramas de rayos x los principales picos de la estructura monoclinica. Para las otras temperaturas de calcinación no hay definida una estructura específicamente.

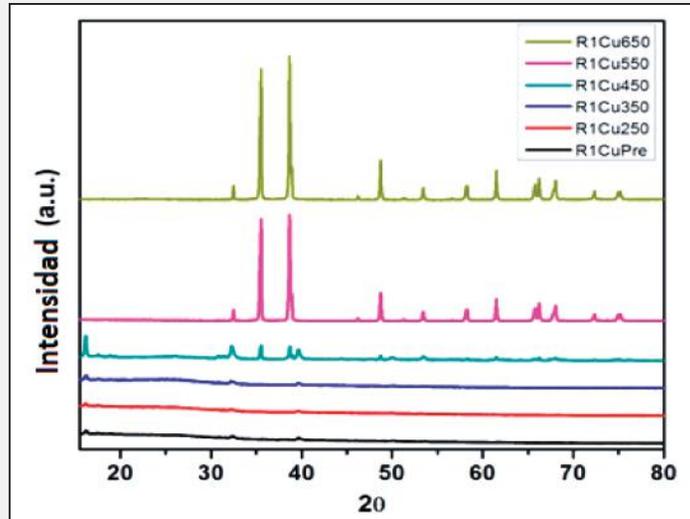


Figura 1. Evolución con la temperatura de la estructura cristalina del óxido de cobre (CuO) sintetizado por la ruta R1.

Para el CuO los planos principales son : (hkl) , (2): (110) (32,3); (002), (35.5); (111),(38.7); (-202), (48.7); (202), (58,2);(-113),(62,4) y (-311), (68,4).

Fuente: autores

En la tabla II se presenta a modo de ejemplo la evolución de la temperatura de calcinación para el óxido de cobre por el método R3. En este caso recordemos que no se hizo cambio del pH. El tiempo de ascenso y tiempo en meseta para la preparación de las muestras fue exactamente el mismo (2h), este no cambio, en el caso de las muestras método R1 si cambio. En este caso la evaporación de material con la temperatura de calcinación fue mejor, indicando poca perdida de muestra durante el proceso.

Tabla II. Evolución con la temperatura de la estructura cristalina del óxido de cobre (CuO) sintetizado por la ruta R3.

Muestra	T(°C)	Tiempo ascenso	Tiempo meseta
R3Cu350	350	2h	2h
R3Cu450	450	2h	2h
R3Cu550	550	2h	2h

Fuente: autores

En la figura 2 el patrón de difracción asociado a la muestra R3CuPre muestra la presencia de cloruro de cobre hidratado y zinc; el difractograma de la muestra R3Cu350

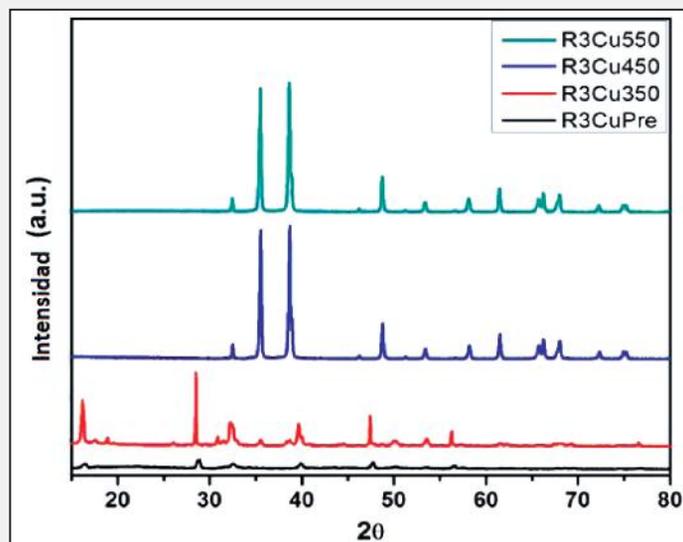


Figura 2. Evolución con la temperatura de la estructura cristalina del óxido de cobre (CuO) sintetizado por la ruta R3. Para el CuO los planos principales son : (hkl) , (2): (110) (32,3); (002), (35.5); (111),(38.7); (-202), (48.7); (202), (58,2);(-113),(62,4) y (-311), (68,4).

Fuente:autores

muestra la presencia de cloruro de cobre hidratado. Los difractogramas de las muestras R3Cu450 y R3Cu550 se relacionan con el del CuO (sistema cristalino monoclinico). Como se observa en la figura 2 el método R3 permite la obtención de la fase a temperaturas más bajas de calcinación.

En la figura 3 se presenta una comparación entre los difractogramas obtenidos a las mismas temperaturas pero para muestras sintetizadas con diferente método (R1 y R3). Se observa que por las dos rutas no se alcanza

el óxido deseado únicamente empleando la precalcinación. A 350°C aún se observa mayoritariamente la presencia de cloruro de cobre hidratado. A 450°C y 550°C se logra alcanzar el sistema CuO (sistema cristalino monoclinico) por ambos métodos. En la figura 3 (a) el óxido precalcinado. Figura 3 (b) 350°C, como se observa en (a) y (b) el difractograma es más definido para el método 3. En la figura 3 (c) en 550°C las muestras por los dos métodos ya están en la estructura monoclinica.

En la morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB) las imágenes muestran una diferencia significativa entre los dos métodos de preparación de las muestras, figura4. En la figura 4 (a) corresponde a la muestra preparada por el método R3 a una calcinación de 800°C. La figura 4 (b) se observa la figura MEB para la muestra a 800°C por el método R1. En la figura 4 (c), (d) corresponden al método R3 y R1 para una temperatura de 650°C. La figura 4 (e), (f) corresponden a muestras por el método R3 y R1 a una temperatura de 550°C de calcinación.

Como se observa en la figura 4 las partículas son más definidas por el método R3, para este caso la barra d referencia es de 1 μm y para R1 de 2 μm. Esto nos indica que las muestras obtenidas por el método R3 son las que posiblemente tengan mejor desempeño fotocatalítico. Las partículas son pequeñas y bien definidas. En el caso del Método R1 es posible que no presente respuesta alguna en la degradación de material contaminante, debido al tamaño de partícula. El tamaño de partícula es importante en los efectos fotocatalítico según la literatura [2]. Otro efecto que se puede observar en la figura 4 es que sin importar el método para temperaturas muy elevadas como 800°C, el tamaño de partícula comienza a crecer, lo que indica que temperaturas muy elevadas tampoco son apropiadas para formar muestras de CuO para degradación.

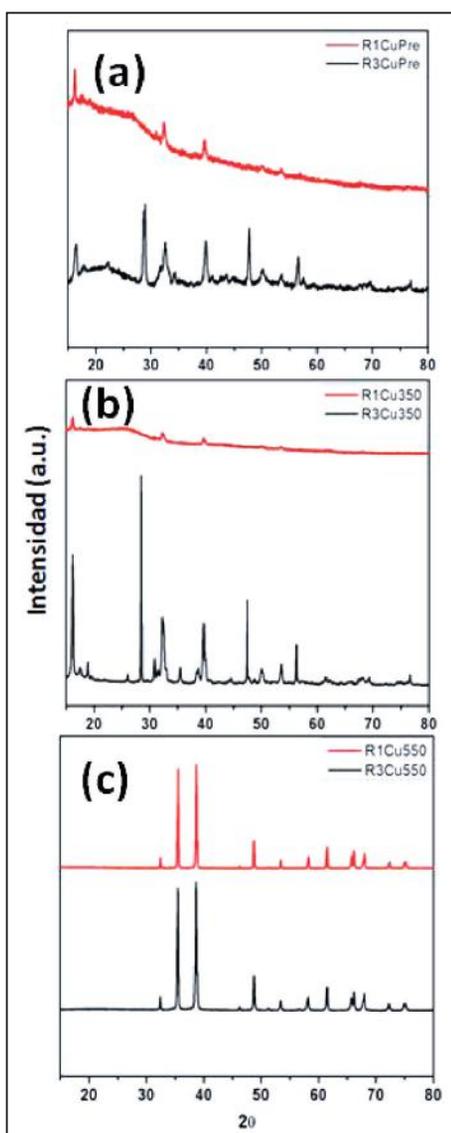


Figura 3. Comparación de la estructura cristalina del óxido de cobre (CuO) sintetizado por las rutas R1 y R3 en diferentes temperaturas. Para el CuO los planos principales son : (hkl) , (2): (110) (32,3); (002), (35.5); (111),(38.7); (-202), (48.7); (202), (58,2);(-113),(62,4) y (-311), (68,4).
Fuente: autores

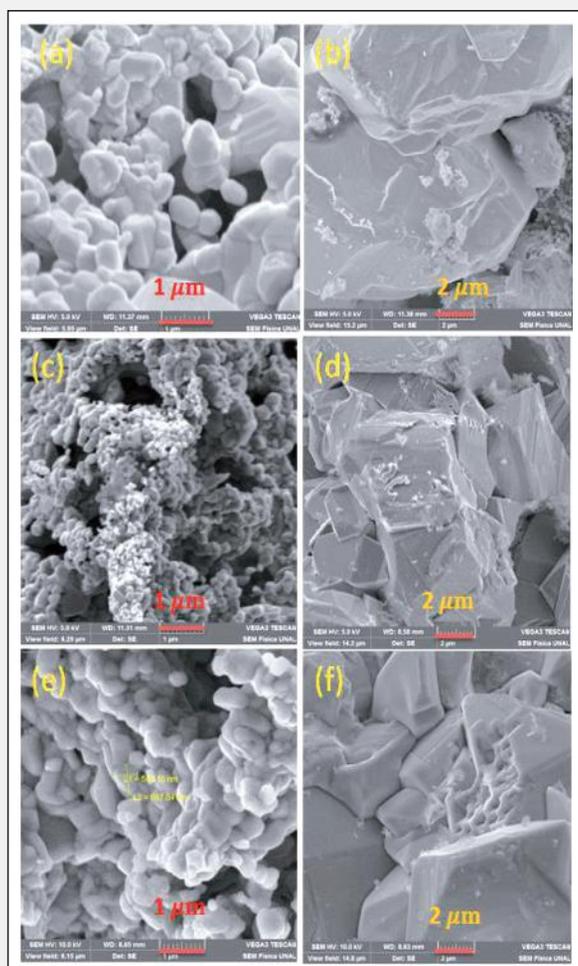


Figura 4. Comparación de la estructura MEB del óxido de cobre (CuO) sintetizado por las rutas R1 y R3 en diferentes temperaturas; (a) 800°C ruta R3, (b) 800°C ruta R1, (c) y (d) 650°C para ruta R3 y R1, (e) y (f) 550°C método R3 y R1 respectivamente.

Fuente: autores

4. Conclusiones

En el presente trabajo demostramos la formación de partículas CuO a una temperatura de 550°C por los dos métodos de crecimiento de las muestras R1 y R3 con estructura monoclinica. Como se observa en la morfología de las muestras la obtención de partículas definidas y de menor tamaño se consigue por el método R3. Las muestras obtenidas por el método R3, por su forma y tamaño de las partículas prometen ser muestras de buena calidad para ser usadas en actividad fotocatalítica, éste método es de bajo costo en comparación con otros métodos de preparación de muestras encontrados en la literatura.

5. Agradecimientos

Agradecimientos especial a la Universidad Francisco de Paula Santander Cúcuta, Colombia y Universidad Nacional de Colombia departamento de Física Bogotá por el apoyo dado en el desenvolvimiento de esta investigación.

6. Referencias

- [1] A. Angı, D. Sanlı, C. Erkey, Ö. Birer. “Catalytic activity of copper (II) oxide prepared via ultrasound assisted Fenton-like reaction”, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 21, no. 2, pp. 854-859, 2014.
- [2] R. G Zhou, Y. Zheng, D.A Hulicova-Jurcakova, y Z.G Qiao, “Enhanced electrochemical catalytic activity by copper oxide grown on nitrogen-doped reduced graphene oxide”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 42, pp. 13179- 13185, 2013.
- [3] Y. Ukisu, S. Sato, G. Muramatsu, K. Yoshida. “Activity enhancement of copper-containing oxide catalysts by addition of cesium in the reduction of nitric oxide”, *Catalysis Letters*, vol. 16, no. 1, pp. 11-16, 1992.
- [4] C. Petit, J. Burrell, T. J. Bandoz. “The synthesis and characterization of copper-based metal-organic framework/graphite oxide composites”, *Carbon*, vol. 49, no. 2, pp. 563-572, 2011.
- [5] J. P. Espinós, J. Morales, A. Barranco, A. Caballero, J. P. Holgado y A. R. González-Elipé. “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”, *The journal Physical Chemistry*, vol. 106, no. 22, pp. 6921-6929, 2002.

- [6] C. M. Pelicano, J. C. Felizco y M. D. Balela. "Formation of copper oxide nanostructures by solution –phase method for antibacterial applications", *Advanced Materials, structures and Mechanical Engineering*, Edit. Mosbeh Kaloop, pp. 203, 2015.
- [7] Q. Yong, Y. Fucheng, X. Jianping, L. Zhang-Gao. "Synthesis of Cuprous Composite with an Excellent Electrocatalytic Activity Towards Glucose", *International Journal of electroquimico Science*, vol. 7, pp. 10063-10073, 2012.
- [8] W. Zhou, B. Yan, C. Cheng, C. Cong, H. Hu, H. F. y T Yu. "Facile synthesis and shape evolution of highly symmetric 26-facet polyhedral microcrystals of Cu₂O", *CrystEngComm*, no. 11, pp. 2291-2296, 2009.
- [9] Y. Wang, D. Huang, X. Zhu, Y. Ma, H Geng, Y. Wang, G. Yin, D. He, Z. Yang. "Surfactant-free synthesis of Cu₂O hollow spheres and their wavelength-dependent visible photocatalytic activities using LED lamps as cold light sources", *Nanoscale Research Letterst*, vol. 9, no. 624, 2014.
- [10] W. Wang, O Varghese, C. Ruan. "Synthesis of CuO and Cu₂O crystalline nanowires using Cu(OH)₂ nanowire templates", *Journal of Materials Research*, vol. 18, no. 2, pp. 2756-2759, 2003.
- [11] J. Hernandez, P. Wrschka, G. S. Oehrlein. "Surface Chemistry Studies of Copper Chemical Mechanical Planarization", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 7, pp. G389-G397, 2001.
- [12] F. C. S. Paschoalino, M. P. Paschoalino, E. Jordão, W. F. Jardim. "Evaluation of TiO₂, ZnO, CuO and Ga₂O₃ on the Photocatalytic Degradation of Phenol Using an Annular-Flow". *Open Journal of Physical Chemistry*, vol. 2, no.3, pp. 135-140, 2012.
- [13] N. M. Julkapli, S. Bagheri, S. B. A. Hamid. "Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes", *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 25, 2014.
- [15] A. O. Ibadon, P. Fitzpatrick. "Eeterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications", *Catalysts*, vol. 3, no. 1, 189-218, 2013.
- [15] A. M. Hasna. "Reduction of NOX Gases Using Copper Zeolite Catalyst, Proceedings of the World" Congress on Engineering, London, U.K., vol. 1, 2009.
- [16] A. M. Raba, J-Barba-Ortega, M. R. Joya, "The effect of the preparation method of Nb₂O₅oxide influences the performance of the photocatalytic activity", *Applied Physics A*, vol. 119, no. 3, 923-928, 2015.