



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

Degradación de contaminantes provenientes de la industria textil mediante partículas metálicas de aleaciones Al-Ca

Trabajo de final de grado
Ingeniería de Sistemas Biológicos

Autor: Gabriel Martínez Álvarez

Tutor: Eloi Pineda Soler

09/06/2017

Resumen

Los colorantes azoicos son compuestos orgánicos sintéticos difíciles de degradar y que, además, suponen un peligro debido a su potencial cancerígeno y mutagénico. El uso de partículas metálicas para degradar colorantes azoicos, representa una oportunidad debido a su gran eficacia y a la alta disponibilidad de los materiales empleados en su fabricación. En este trabajo se intentó producir partículas amorfas $Al_{90}Ca_{10}$ y $Ca_{90}Al_{10}$, a partir de cintas metálicas sintetizadas mediante la técnica de solidificación rápida en rueda de cobre (melt spinning) y trituradas en un molino de bolas. Se estudió la degradación del tinte azoico Reactive Black 5 empleando las partículas fabricadas. La estructura química y la morfología de las partículas se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. La degradación del tinte se midió a través de un espectrofotómetro ultravioleta-visible. Las partículas fabricadas mostraron un porcentaje de eliminación del tinte alrededor del 67% y 99 % de su concentración inicial ($25 \mu M$), empleando 0,1 g de partículas $Al_{90}Ca_{10}$ y $Ca_{90}Al_{10}$, respectivamente. Las partículas obtenidas fueron nanocristalinas y cristalinas, respectivamente. El tamaño medio de partícula obtenido fue de $17 \mu m$ para $Al_{90}Ca_{10}$ y $8 \mu m$ para $Ca_{90}Al_{10}$. El mecanismo de eliminación propuesto se basa en la adsorción del grupo sulfonato del Reactive Black 5, donde el calcio desempeña un papel destacado en el proceso.

Palabras clave: Decoloración; Tratamiento de aguas industriales; Partículas metálicas; Tintes azoicos

Resum

Els colorants azoics són compostos orgànics sintètics difícils de degradar i que, a més, suposen un perill a causa del seu potencial cancerigen i mutagènic. L'ús de partícules metàl·liques per degradar colorants azoics, representa una oportunitat a causa de la seva gran eficàcia i de l'alta disponibilitat dels materials emprats en la seva fabricació. En aquest treball es va intentar produir partícules amorfes $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ i $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$, a partir de cintes metàl·liques sintetitzades mitjançant la tècnica de solidificació ràpida en roda de coure (melt spinning) i triturades en un molí de boles. Es va estudiar la degradació del tint azoic Reactive Black 5 emprant les partícules fabricades. L'estructura química i la morfologia de les partícules es va caracteritzar per microscòpia electrònica de rastreig i difracció de raigs X. La degradació del tint es va mesurar a través d'un espectrofotòmetre ultraviolat-visible. Les partícules fabricades van mostrar un percentatge d'eliminació del tint al voltant del 67% i 99% de la seva concentració inicial ($25 \mu\text{M}$), emprant 0,1 g de partícules $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ i $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$, respectivament. Les partícules obtingudes van ser nanocristal·lines i cristal·lines, respectivament. La mida mitjana de partícula obtinguda va ser de $17 \mu\text{m}$ per $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ i $8 \mu\text{m}$ per $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$. El mecanisme d'eliminació proposat es basa en l'adsorció del grup sulfonat del Reactive Black 5, on el calci té un paper destacat en el procés.

Paraules clau: Decoloració; Tractament d'aigües industrials; Partícules metàl·liques; Tints azoics



Abstract

Azo dyes are synthetic organic compounds that are difficult to degrade and also dangerous because of their carcinogenic and mutagenic potential. The use of metallic particles for degrading azo dyes is a big opportunity because of their high efficiency and the availability of the manufacturing materials. In this work, we have attempted to produce $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ and $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$ amorphous particles from amorphous metallic ribbons. The ribbons were synthesized by means of rapid solidification on a copper wheel (melt spinning) and then ball milled. The degradation of Reactive Black 5 azo dye was studied using the manufactured particles. The chemical structure and morphology of the particles was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The dye degradation was measured by using an ultraviolet-visible spectrophotometer. The manufactured particles showed a dye removal percentage around 67% and 99% of their initial concentration (25 μM), by using 0.1 g of $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ and $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$ particles, respectively. The obtained particles were nanocrystalline and crystalline, respectively. The average particle size obtained was 17 μm for $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ and 8 μm for $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$. The elimination mechanism proposed is based on the adsorption of the sulfonate group of Reactive Black 5, where calcium plays a leading role in the process.

Keywords: Decolorization; Industrial water treatment; Metallic particles; Azo dyes

Sumario

Índice de figuras	7
Índice de tablas	9
Acrónimos y símbolos.....	10
1. Introducción	11
1.1. Contexto actual.....	11
1.2. Los colorantes	12
1.3. Clasificación de los tintes	13
1.4. Tintes azoicos.....	14
1.5. Tecnologías para la degradación de tintes	15
1.6. Metales cero valentes	19
1.7. Metales amorfos y nanocristalinos.....	22
2. Objetivos	24
3. Metodología	25
3.1. Composición de las aleaciones	25
3.2. Fabricación de las cintas metálicas	26
3.3. Producción de las partículas metálicas	28
3.4. Estudio de decoloración mediante espectrofotometría UV-VIS	28
3.5. Obtención de los espectros de absorción	31
3.6. Caracterización de las partículas metálicas por DRX.....	32
3.7. Caracterización de las partículas metálicas por SEM-EDS	37



4. Resultados	43
4.1. Reacciones de decoloración.....	43
4.2. Caracterización de las partículas antes y después de la reacción por DRX.....	45
4.3. Caracterización de las partículas después de la reacción por SEM-EDS	49
5. Conclusión	53
6. Bibliografía	55
Anexos.....	57

Índice de figuras

Figura 1-1 Estructura de las distintas clases de tintes empleados en la industria textil (7).	14
Figura 1-2 Modelo Core-shell (9).	21
Figura 3-1 (a) Mini horno de arco. (b) Melt Spinner, BÜHLER SC-Version.	27
Figura 3-2 Estructura del tinte Reactive Black 5 (RB-5).....	30
Figura 3-3 Curva de calibrado para RB-5.	31
Figura 3-4 (a) Vaso de precipitado con termómetro, solución RB-5 25 μ M y agitador magnético. (b) Centrífuga, Hettich Rotanta 460R. (c) Espectrofotómetro UV-VIS, Shimadzu UV 2600.....	32
Figura 3-5 Difractómetro Bruker D8 ADVANCE.....	33
Figura 3-6 Soporte con diferentes muestras listas para ser analizadas por DRX.....	34
Figura 3-7 Diagrama de fases Al-Ca (16).....	35
Figura 3-8 Ajuste de fondo (X'pert highscore plus).....	35
Figura 3-9 Búsqueda de picos (X'pert highscore plus).	36
Figura 3-10 Búsqueda y coincidencia (X'pert highscore plus).	36
Figura 3-11 Lista de patrones aceptados y lista de candidatos (X'pert highscore plus).	37
Figura 3-12 Soportes con diferentes muestras adheridas y repartidas sobre el adhesivo de carbono.	38
Figura 3-13 Microscopio electrónico Zeiss Neon 40.	38
Figura 3-14 Fijar escala (Image J).	40
Figura 3-15 Threshold (Image j).	41
Figura 3-16 Análisis de partículas (Image j).	42



Figura 4-1 Espectro de absorción UV-VIS de la solución tratada con partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$.	43
Figura 4-2 Concentración de tinte respecto al tiempo para la solución RB-5 tratada con partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$.	45
Figura 4-3 Viales tratados, con partículas Al-Ca, a diferentes tiempos. A la izquierda un vial sin tratar y a la derecha un vial con agua.	45
Figura 4-4 Análisis DRX de las partículas $Al_{90}Ca_{10}$: (a) Antes de la reacción de decoloración. (b) Después de la reacción de decoloración	47
Figura 4-5 Figura 4-6 Análisis DRX de las partículas $Ca_{90}Al_{10}$: (a) Antes de la reacción de decoloración. (b) Después de la reacción de decoloración	48
Figura 4-7 Imágenes SEM de las partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$, después del ensayo de decoloración.	50
Figura 4-8 Distribución del tamaño para las partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$.	50
Figura 4-9 Análisis EDS de una de las tres zonas analizadas. Zona analizada: (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$. Espectro EDS obtenido: (c) $Al_{90}Ca_{10}$ y (d) $Ca_{90}Al_{10}$.	51

Índice de tablas

Tabla 1-1 Relación entre la longitud de onda y color absorbido/observado (Adaptado) (5).....	12
Tabla 1-2 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (8).....	16
Tabla 1-3 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Adaptado) (5).	17
Tabla 1-4 Contaminantes que las NHCV pueden degradar (Adaptado) (9).	20
Tabla 1-5 Métodos empleados en la síntesis de metales amorfos (15).....	23
Tabla 3-1 Material empleado, pureza y fabricante.	26
Tabla 3-2 Composición en %at y cantidad total de material empleado en la producción de las cintas metálicas.	28
Tabla 4-1 Cantidad de cada elemento (% en peso) presente en las partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$	52



Acrónimos y símbolos

Acrónimos

DRX:	Difracción de Rayos X
EDS:	Energy Dispersive X-Ray (Espectrometría de dispersión de Rayos X)
LD:	Letal Dose (Dosis letal)
MCV:	Metal Cero Valente
NHCV:	Nanopartículas de Hierro Cero Valente
POA:	Procesos de Oxidación Avanzada
RB-5:	Reactive Black 5
SEM:	Scanning Electronic Microscopy (Microscopia electrónica de barrido)

Símbolos

A:	Absorbancia
c:	Concentración
E^0 :	Potencial de Reducción estándar
l:	Distancia recorrida por la luz
ϵ :	Coefficiente de extinción molar
λ :	Longitud de onda
λ_{\max} :	Longitud de onda de máxima absorbancia

1. Introducción

1.1. Contexto actual

El agua es un recurso natural esencial para la vida con un amplio rango de aplicaciones especialmente en tareas domésticas, agricultura y actividades industriales. Es un recurso ampliamente explotado a causa del aumento de la población, mejora de los estándares de vida, urbanización y la rápida industrialización de nuestra sociedad.

Un buen ejemplo es la industria textil que necesita grandes cantidades de agua para realizar sus actividades. Esta libera en sus efluentes compuestos tóxicos, principalmente colorantes, que a causa del objetivo para el que fueron diseñados son muy estables y difíciles de degradar (1).

Además de su toxicidad, el color en las aguas es perjudicial para los organismos que las habitan porque reduce la capacidad de oxigenación del agua y la habilidad de los organismos para absorber la luz, alterando el ecosistema acuático y la cadena trófica (1)(2).

En la actualidad se producen 1 millón de toneladas de colorantes al año, de las cuales el 50 % van destinadas al sector textil (3). Las industrias textiles consumen, aproximadamente, $8,5 \times 10^5$ toneladas de colorantes sintéticos alrededor del mundo (2).

Los colorantes azoicos representan una parte importante de la producción mundial de colorantes sintéticos. Se ha demostrado que el vertido de colorantes azoicos y de sus productos intermedios en el medio ambiente puede causar diferentes daños a los organismos expuestos a causa de su toxicidad, potencial cancerígeno y mutagénico.

En la actualidad se estudian nuevos tratamientos que sean capaces de eliminar estos compuestos de una manera adecuada. Entre ellos, el uso de partículas metálicas cero valentes ha ganado una gran importancia a causa de su gran efectividad y disponibilidad de los materiales empleados (4). La efectividad de estas partículas depende de la composición y estructura interna, así como del tamaño y forma de partícula. Recientemente, se ha encontrado que la utilización de aleaciones metálicas solidificadas en estados metaestables, amorfos o nanocristalinos, permite obtener mayores eficiencias y velocidades en la reacción de decoloración.



1.2. Los colorantes

Un colorante, normalmente, es un compuesto orgánico o una mezcla que se utiliza para dar color a un sustrato como por ejemplo ropa, papel o cuero de una manera razonablemente permanente.

A diferencia de muchos compuestos orgánicos, los colorantes son compuestos aromáticos complejos y poseen al menos un grupo cromóforo, responsable de su color. El cromóforo absorbe luz en las longitudes de onda del espectro visible, excitando los electrones de la molécula, mientras el resto de colores son dispersados determinando el color observado. Además los colorantes presentan un grupo auxocromo que tiene la misión de potenciar y fijar el color sobre el material (1)(5). En la tabla 1-1 se muestra la relación entre la longitud de onda del espectro visible y el color absorbido/observado.

Tabla 1-1 Relación entre la longitud de onda y color absorbido/observado (Adaptado) (5).

Longitud de onda absorbida (nm)	Color absorbido	Color observado
400-435	Violeta	Amarillo-Verde
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Verde-Azul	Naranja
490-500	Azul-Verde	Rojo
500-560	Verde	Lila
560-580	Amarillo-Verde	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Naranja	Verde-Azul
605-700	Rojo	Azul-Verde

Con respecto a su solubilidad los colorantes orgánicos se dividen en tintes o pigmentos. Los tintes son solubles en el agua y disolventes orgánicos, a diferencia de los pigmentos que son insolubles en la mayoría de medios líquidos. Los tintes son usados para dar color a un sustrato que tiene una afinidad específica, mientras que los pigmentos se utilizan para dar color a cualquier sustancia polimérica mediante un mecanismo diferente (5).

La ETAD (The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers) define como tintes las sustancias orgánicas intensamente coloreadas o fluorescentes que imparten color a un sustrato a través de la absorción selectiva de la luz. Son solubles o pasan a través de un proceso de aplicación en el que, cuando menos temporalmente, se destruye su

estructura cristalina. Los colorantes son retenidos en el sustrato por absorción, solución, retención mecánica o por enlaces químicos covalentes o iónicos.

Los colorantes pueden ser naturales o sintéticos. Los colorantes naturales se obtienen de las plantas, insectos/animales, minerales y son biorecursos renovables y sostenibles con un mínimo impacto ambiental (5).

A mediados del siglo XIX, los colorantes se extraían de fuentes naturales. Sin embargo, a principios del siglo XX, la mayoría fueron reemplazados por colorantes sintéticos. Hoy en día, en la práctica, todos los colorantes disponibles comercialmente son sustancias sintéticas con la excepción de algunos pigmentos inorgánicos. Cada año se introducen en el mercado cientos de nuevos colorantes desarrollados para ser usados en una gran diversidad de aplicaciones (6).

1.3. Clasificación de los tintes

Los tintes se pueden clasificar según su estructura química o por su uso o método de aplicación. Los tintes tienen propiedades diferentes a causa de su grupo aromático o heteroaromático y principalmente de su grupo cromóforo y auxocromo (1)(5).

La clasificación por estructura química es el método más apropiado y presenta muchas ventajas. En primer lugar, clasifica los tintes según un grupo químico que tiene unas propiedades características, por ejemplo, tintes azoicos (fuertes, buenas propiedades, bajo coste) y tintes antraquinónicos (débiles, caros). En segundo lugar, existe una cantidad reducida de grupos químicos que actúan como tintes, permitiendo una clasificación adecuada. Por último, y lo más importante, es la clasificación más extendida, lo que facilita el intercambio de información (5).

Según la clasificación por estructura química se pueden agrupar en las siguientes familias químicas, en orden decreciente de importancia: azo, carbonilo (incluye antraquinonas), ftalocianina, ion arilcarbonio, sulfuro, polimetino y nitro (7). En la figura 1-1 se muestra la estructura química de las familias mencionadas anteriormente.



A pesar de su éxito, algunos tintes azoicos pueden exhibir efectos tóxicos, principalmente cancerígenos y mutagénicos. El efecto tóxico puede ser a causa de su acción directa o de las arilaminas generadas bajo condiciones anaeróbicas o durante la biotransformación reductiva del enlace azo. Estos compuestos pueden entrar en el cuerpo de los animales por ingestión para luego reducirse en aminas aromáticas mediante la enzima azoreductasa de los microorganismos presentes en el intestino. Las enzimas hepáticas de los mamíferos, entre otras, son capaces de catalizar la reducción del enlace azoico formando N-Hydroxilaminas capaces de dañar el ADN (1)(5).

El grado de toxicidad de los tintes azoicos, de acuerdo con el criterio de la Unión Europea para la clasificación de sustancias peligrosas, es bajo y sus valores de LD₅₀ son de 250-2000 mg/kg de peso corporal (6). La dosis letal o LD, es una forma de expresar el grado de toxicidad de una sustancia o radiación. Es la dosis necesaria para provocar la muerte de un determinado porcentaje de individuos. Por ejemplo, LD₅₀ es la dosis que provocará la muerte del 50% de los individuos de una población.

La degradación de los compuestos azoicos se realiza en dos pasos: La destrucción del enlace azo seguido de la mineralización parcial o total de los productos resultantes. El segundo paso tiene una gran importancia debido a los efectos tóxicos que presentan los compuestos intermediarios que se generan.

Una de las mayores dificultades a la que se enfrentan las plantas de tratamiento de aguas residuales es la eliminación de los tintes, entre ellos azo, principalmente como consecuencia de su naturaleza recalcitrante. Esto provoca que permanezcan en los efluentes contaminando los ecosistemas acuáticos.

1.5. Tecnologías para la degradación de tintes

Los métodos convencionales no pueden decolorar con eficiencia los tintes. En la actualidad, se investigan nuevos métodos que permitan degradar estos compuestos y mineralizar completamente los compuestos intermediarios o al menos transformarlos en productos menos dañinos y fáciles de degradar. Los tratamientos se dividen en tres categorías: químicos, biológicos y físicos.

a) Métodos químicos



Los métodos químicos utilizan una gran variedad de técnicas como la coagulación o floculación combinada con flotación y filtración, floculación-precipitación con hidróxidos de Fe, Al y Ca, electroflotación, coagulación electrocinética y métodos convencionales de oxidación usando agentes oxidantes, irradiación y procesos electroquímicos (2)(5).

A menudo, estas técnicas tienen un alto coste y la acumulación de lodos concentrados hace que el proceso de decoloración se convierta finalmente en un problema al tener que tratarlos. Además, los compuestos químicos empleados en el tratamiento pueden provocar un problema de contaminación secundaria derivado de su uso excesivo (2)(5).

En la actualidad, los procesos de oxidación avanzada están ganando mucha importancia gracias a su eficiencia en la degradación de muchos contaminantes.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se basan en la generación de agentes oxidantes no selectivos, como radicales hidroxilo u otras especies con una reactividad similar, que puedan destruir compuestos muy difíciles de degradar (5). Los potenciales redox de algunos agentes oxidantes se muestran en la tabla 1-2.

Tabla 1-2 Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (8).

Especie	E _o (V, 25 °C)	Especie	E _o (V, 25 °C)
Flúor	3,03	Radical perhidroxilo	1,70
Radical hidroxilo	2,80	Permanganato	1,68
Oxígeno atómico	2,42	Dióxido de cloro	1,57
Ozono	2,07	Ácido hipocloroso	1,49
Peróxido de hidrógeno	1,78	Cloro	1,36

En general los POA constan de 2 etapas:

- 1) Generación de oxidantes fuertes.
- 2) Reacción del contaminante orgánico con dichos oxidantes.

Principalmente utilizan radicales hidroxilo, que a causa de su inestabilidad se tienen que generar continuamente in situ mediante reacciones químicas o fotoquímicas.

Las tecnologías existentes se pueden clasificar en dos categorías generales en base a si usan alguna fuente de UV. En la tabla 1-3 se muestra la clasificación de los POA.

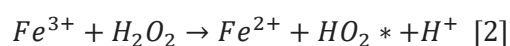
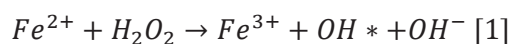
Tabla 1-3 Clasificación de los procesos de oxidación avanzada (Adaptado) (5).

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonización	Oxidación fotocatalítica, UV/Catalizador
Ozonización con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2)	(UV/ H_2O_2)
Fenton (Fe^{2+} o Fe^{3+}/H_2O_2)	(UV/ O_3)
Oxidación por aire húmedo	(UV/ O_3/H_2O_2)
Oxidación electroquímica	Foto Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$)

Un ejemplo es la reacción de Fenton, que utiliza una mezcla de peróxido de hidrogeno e iones hierro como catalizadores.

Las principales ventajas de la reacción de Fenton comparado con otros POA son su sencillez, la ausencia de toxicidad de los reactivos y el coste moderado de la fuente de radicales hidroxilo. Además no es necesario un equipo especial para ejecutarlo (5).

Las reacciones que explican el proceso son numerosas, pero generalmente se describe mediante dos que son las principales y más importantes:



La generación de radicales hidroxilo se lleva a cabo mediante la reacción catalítica entre el peróxido de hidrogeno y el hierro [1] en condiciones óptimas de PH. El hierro inicia y cataliza la descomposición del peróxido de hidrogeno formando radicales hidroxilo. Además, los iones de Fe^{3+} generados promueven la eliminación de otros contaminantes mediante coagulación y sedimentación (5).

La reacción de regeneración del Fe^{3+} a Fe^{2+} [2] es el principal limitante del proceso. Esto provoca que la concentración de Fe^{2+} disminuya drásticamente y la reacción global se vuelva lenta (5).



a) Métodos físicos

Los métodos físicos son muy utilizados en la industria por su alto potencial en la eliminación de tintes y su bajo coste de operación. No obstante, la eliminación completa es difícil a causa de la gran variedad y complejidad de los tintes. Algunos de los métodos físicos más comunes en la industria son la adsorción, intercambio iónico, irradiación, filtración y procesos de membrana (Nanofiltración, osmosis inversa, electrodiálisis) (2)(3)(5).

b) Métodos biológicos

En los últimos años han ganado importancia los métodos biológicos que emplean bacterias, hongos y algas con una alta capacidad para biodegradar o bioabsorber tintes de las aguas residuales. Algunas de las ventajas que presentan son: su bajo coste, son respetuosos con el medioambiente, producen lodos secundarios poco tóxicos y productos no tóxicos derivados de la mineralización completa de los contaminantes (2)(3)(5).

Los esfuerzos actuales se centran en la búsqueda de microorganismos con la capacidad de degradar estos contaminantes siendo algunos ejemplos *Cunninghamella elegans*, *Aspergillus niger*, *Bacillus cereus*, *Chlorella sp.* y *Citrobacter sp.* Los factores más importantes que influyen en el proceso de decoloración son la capacidad de adaptación y actividad de los microorganismos involucrados (2)(5).

Los procesos biológicos que pueden ser implementados en la mayoría de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales o industriales se clasifican en aerobios y anaerobios. Los microorganismos aerobios descomponen compuestos orgánicos en presencia de oxígeno, mientras que los anaerobios lo hacen en su ausencia.

Los tratamientos aerobios y anaerobios se pueden ejecutar de manera conjunta o separada en el tratamiento de efluentes textiles.

Los tratamientos aerobios no son efectivos en la eliminación de tintes azoicos porque muchos de estos compuestos son tóxicos para los microorganismos utilizados. Esto provoca que se generen problemas como el aumento de la generación y volumen de los lodos o la generación de flocos pequeños con una pobre capacidad de sedimentación (2)(5).

En condiciones anaeróbicas, se ha demostrado que las bacterias reducen los tintes azoicos gracias a la actividad de reductasas citoplasmáticas inespecíficas y solubles también conocidas como

azoreductasas. Las bacterias provocan la reducción del enlace azoico que resulta en decoloración del tinte y la producción de aminas aromáticas incoloras tóxicas (2)–(5).

1.6. Metales cero valentes

Los procesos de oxidación avanzada utilizan la reacción de Fenton o foto Fenton para degradar los tintes azoicos. A pesar de su efectividad requieren la adición continua y estequiométrica de Fe^{2+} y H_2O_2 lo cual tiene un coste elevado. Además, el proceso genera grandes cantidades de lodos de hierro.

Por este motivo la reducción de los tintes usando metales de valencia cero, está ganando importancia a causa de su bajo coste, disponibilidad, efectividad y la habilidad de degradar completamente los contaminantes. Una de las principales ventajas es que no necesita la adición de agentes oxidantes para la generación de radicales hidroxilos.

Las nanopartículas de hierro cero valente (NHCV), con un tamaño inferior a 100 nm, se emplean como reactivos para la destrucción de contaminantes orgánicos y para inmovilizar contaminantes inorgánicos (9). En la tabla 1-4 se muestran algunos contaminantes comunes para los cuales las NHCV son efectivas.



Tabla 1-4 Contaminantes que las NHCV pueden degradar (Adaptado) (9).

Metanos Clorados	Trihalometanos
Tetracloruro de carbono (CCl ₄) Cloroformo (CHCl ₃) Diclorometano (CH ₂ Cl ₂) Clorometano(CH ₃ Cl)	Bromoformo (CHBr ₃) Dibromoclorometano (CHBr ₂ Cl) Diclorobromometano (CHBrCl ₂)
Bencenos Clorados	Etenos Clorados
Hexaclorobenceno (C ₆ Cl ₆) Pentaclorobenceno (C ₆ HCl ₅) Tetraclorobenceno (C ₆ H ₂ Cl ₄) Triclorobenceno (C ₆ H ₃ Cl ₃) Diclorobenceno (C ₆ H ₄ Cl ₂) Clorobenceno (C ₆ H ₅ Cl)	Tetracloroetileno (C ₂ Cl ₄) Tricloroetileno (C ₂ HCl ₃) <i>cis</i> -Dicloroetileno (C ₂ H ₂ Cl ₂) <i>trans</i> -Dicloroetileno (C ₂ H ₂ Cl ₂) 1,1-Dicloroetileno (C ₂ H ₂ Cl ₂) Cloruro de vinilo (C ₂ H ₃ Cl)
Pesticidas	Otros Hidrocarburos Policlorados
DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅) Lindano (C ₆ H ₆ Cl ₆)	PCBs Pentaclorofenol 1,1,1,-tricloroetano
Tintes Orgánicos	Otros Contaminantes Orgánicos
Naranja II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S) Crisoidina (C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄) Tropeolina O (C ₁₂ H ₉ N ₂ NaO ₅ S)	N-nitrosodimetilamina (NDMA) (C ₄ H ₁₀ N ₂ O) TNT (C ₇ H ₅ N ₃ O ₆)
Metales Pesados	Aniones Orgánicos
Mercurio (Hg ²⁺) Níquel (Ni ²⁺) Cadmio (Cd ²⁺) Plomo (Pb ²⁺)	Perclorato (ClO ₄ ⁻) Nitrato (NO ₃ ⁻)

Las NHCV están formadas por un núcleo de hierro con valencia cero o hierro elemental y una capa de óxidos FeO y $Fe^{3+}Fe_2O_3$. El hierro elemental no se encuentra de manera natural ya que se encuentra en las formas oxidadas Fe^{2+} y Fe^{3+} . Hasta el momento la mayoría de aplicaciones se centran en su capacidad para donar electrones. Las NHCV son bastante reactivas en el agua y sirven como un excelente donador de electrones (9).

De acuerdo con el modelo *Core-shell*, la capa de hierro oxidado es muy insoluble en condiciones de pH neutras lo que permite proteger el núcleo de una rápida oxidación. El hierro elemental se oxida lentamente para formar óxido de hierro y liberar dos electrones. Estos electrones empezarán a funcionar en diversas reacciones que transformaran el contaminante reduciéndolo a una mezcla de compuestos no tóxicos (9). En la figura 1-2 se ilustra una NHCV que sigue el modelo *Core-shell*.

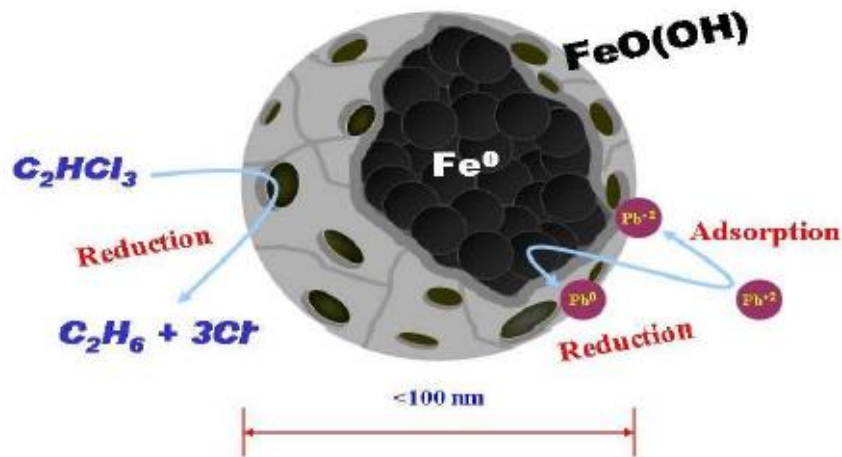
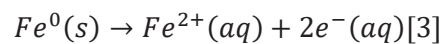


Figura 1-2 Modelo Core-shell (9).

Un gran número de sustancias en el medioambiente pueden oxidar el hierro elemental siguiendo la reacción parcial [3]:



El pH de la solución es un factor muy importante en la velocidad de reacción ya que es mucho más rápida en PH 4 que en PH 8,1. Esto coincide con el mecanismo de producción de peróxido de hidrógeno que es rápido en ambientes ácidos y se vuelve lento en ambientes básicos (9).

La reacción entre el oxígeno y el hierro cero valente se podría explicar en 3 reacciones. Primero, el Fe^0 reacciona con el O_2 para formar Fe^{2+} y O_2^{-2} . A continuación, el O_2^{-2} reacciona con el hidrogeno para formar peróxido de hidrógeno. Por último, el peróxido de hidrogeno generado reacciona con el Fe^{2+} produciendo Fe^{3+} y radicales hidroxilos (Reacción de Fenton) altamente reactivos. Como se puede observar el mecanismo es una mejora de la reacción de Fenton ya que no requiere de una adición constante de peróxido de hidrogeno (9).

La reacción entre el Fe y los tintes azoicos es de tipo redox. Los átomos de Fe pierden 2 o 3 electrones para formar iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} mientras que el enlace $-N=N-$ recibe 4 electrones convirtiéndose en $--NH_2$ (10).

En la actualidad, los esfuerzos se centran en mejorar el proceso utilizando otros metales cero valentes (MCV), con una tendencia superior a transferir electrones (potencial de reducción más negativo) y una mayor estabilidad de las formas solubles en un amplio rango de pH. La estabilidad

de las formas solubles del metal es muy importante, ya que el precipitado se deposita sobre la capa oxidada, limitando el contacto del MCV con el contaminante (11)(12).

Son muchos los factores que influyen en la reactividad de los MCV, como el tamaño de la partícula, la superficie de contacto, la presencia de un metal catalizador de la hidrogenación, la porosidad, el método fabricación, la presencia de impurezas y su estructura química (9).

Los metales, generalmente, se usan en forma de nanopartículas para ofrecer más zonas activas y facilitar la adsorción de las moléculas orgánicas. La adsorción es el fenómeno por el cual un sólido o un líquido atrae y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos. Esto permite mejorar la eficiencia del proceso en comparación al mismo compuesto, con el mismo peso, pero en forma de partículas de mayor tamaño (10)(13).

Se ha demostrado que el uso de partículas bimetálicas mejora la cinética de las reacciones involucradas en el proceso de degradación del contaminante. Esto se consigue añadiendo un metal noble con capacidad para absorber hidrogeno, como por ejemplo el paladio, en la superficie del MCV.

En las partículas bimetálicas, la reacción se inicia con la ionización (corrosión) del MCV. A continuación, los electrones que proceden del metal, son capturados por el hidrógeno en presencia de un metal catalizador de la hidrogenación. Finalmente, el hidruro metálico reacciona rápidamente con el contaminante vía sustitución aromática nucleófila. Alternativamente, los electrones pueden ser donados directamente a los grupos funcionales del contaminante (11).

Por otra parte, según la disposición de los átomos, los metales pueden ser cristalinos, amorfos o una mezcla de ambos. Los metales amorfos tienen una estructura desordenada a escala atómica a diferencia de la mayoría de metales, que son cristalinos y en los cuales los átomos están dispuestos de manera ordenada y con patrones de repetición.

1.7. Metales amorfos y nanocristalinos

Los metales amorfos o vidrios metálicos tienen una estructura única y propiedades físicas y químicas especiales. Estos ofrecen una solubilidad superior a elementos con propiedades anticorrosivas permitiendo producir aleaciones con mejor resistencia a la corrosión. Además, la propia fase amorfa tiene una excelente resistencia a la corrosión iónica a causa de la homogeneidad de la estructura y de la ausencia de límites de grano y otros defectos (14).

Los metales amorfos son metaestables ya que los átomos que lo conforman no están en la posición de mínima energía, que corresponde al estado cristalino, sino que los átomos están localizados de manera que permanecen lejos del equilibrio termodinámico (15).

La metaestabilidad proporciona excelentes características, que serían inalcanzables para su contraparte cristalina, como por ejemplo mejores propiedades catalíticas y químicas. Además, la fragilidad propia de algunos metales amorfos, facilita su transformación en nanopartículas aumentando así su relación superficie/volumen (10)(14).

Para formar un metal vítreo, se necesita una cantidad de masa fundida adecuada que debe ser enfriada tan rápidamente que no permita que los átomos se ordenen de manera correcta. En general, el procedimiento para la síntesis de fases metaestables es "energizar" y luego "apagar" el material (15). Esto se puede hacer mediante varios métodos, como se muestra en la tabla 1-5

Tabla 1-5 Métodos empleados en la síntesis de metales amorfos (15).

Método	Ejemplos
Fusión o solidificación	Fundición convencional Solidificación rápida Pulso laser
Condensación	Vapor - Gas Pulverización Electrodeposición Deposición química
Irradiación	Bombardeo de partículas Implementación de iones Mezcla de haces de iones
Mecánico en frío	Molienda con bolas (Ball milling) Laminación en frío Presión
Reacción en estado solido	Multicapas

Según la capacidad de vitrificación de la aleación y el método de producción utilizado, se puede obtener una aleación metálica totalmente amorfa, una aleación nanocristalina o un material compuesto amorfo/nanocristalino. La utilización de partículas metálicas en estado amorfo o parcialmente cristalino muestra generalmente un aumento en la velocidad de reacción de decoloración. Por ejemplo, la utilización de partículas de vidrio metálico base hierro proporciona una eficiencia 1000 veces mayor que partículas de hierro cero valente de tamaño similar (10).



2. Objetivos

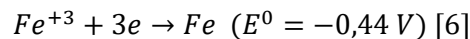
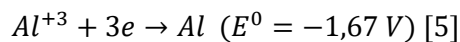
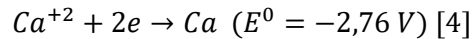
Los principales objetivos de este trabajo son:

1. Definir un protocolo para producir y caracterizar partículas Al-Ca.
2. Definir un protocolo para estudiar la degradación de compuestos azoicos mediante el uso de partículas Al-Ca.
3. Realizar estudios de degradación de tintes azoicos empleando las partículas metálicas producidas.
4. Caracterizar las partículas metálicas antes y después de su uso en la degradación de tintes azoicos.
5. Valorar el uso de aleaciones Al-Ca para degradar compuestos azoicos.

3. Metodología

3.1. Composición de las aleaciones

La mayor ventaja de emplear un sistema Aluminio-Calcio (Al-Ca) es su elevado potencial de reducción negativo en comparación al hierro. Las semirreacciones de reducción de cada elemento, con sus respectivos potenciales de reducción estándar se muestran a continuación [4, 5, 6]:



El calcio, a pesar de ser el elemento que presenta el potencial de reducción más negativo, reacciona inmediatamente con el agua formando hidróxido de calcio. En un sistema Al-Ca la pasivación del aluminio podría proteger al calcio de una rápida corrosión.

La pasivación es la formación de una película de óxido inerte sobre la superficie de un metal, que lo protege en contra de la acción de agentes externos. Aunque la reacción entre el metal y el agente externo sea termodinámicamente favorable, la capa o película formada no permite que estos puedan interactuar, de tal manera que la reacción química o electroquímica se ve reducida o completamente impedida.

El aluminio en contacto con el oxígeno forma una fina capa de alúmina (Al_2O_3) impermeable que impide que la oxidación del aluminio progrese.

El principio de acción podría ser similar al modelo Core Shell de NHCV. El núcleo formado por aluminio y calcio cero valente se oxidará lentamente, gracias a la capa de alúmina, liberando electrones que empezarán a funcionar en diferentes reacciones reduciendo el contaminante.

En la tabla 3-1, se muestra el material empleado, pureza y fabricante.



Tabla 3-1 Material empleado, pureza y fabricante.

Material	Pureza (%)	Fabricante
Aluminium wire	99,999	Cymit química
Calcium granules redistilled, -6 mesh	99,500	Alfa Aesar

3.2. Fabricación de las cintas metálicas

Con el objetivo de producir aleaciones Al-Ca amorfas, se utilizaron diferentes concentraciones de cada elemento. Las muestras se prepararon en un horno de arco (figura 3-1a). Para evitar la oxidación de la muestra, se realizaron tres purgados con una duración de quince minutos cada uno y bajo atmosfera de argón.

El horno de arco utilizado está constituido por un crisol de cobre y un electrodo móvil con refrigeración líquida, en el interior de una carcasa, conectado a un sistema de vacío e incorporación de argón. El electrodo móvil permite dar forma y manipular la muestra sin tener que abrir la carcasa. El calentamiento se realiza por la corriente eléctrica que pasa a través del electrodo y el metal. El tiempo necesario para fundir la carga varía en función de la composición química, forma y tamaño.

A continuación, se generaron cintas metálicas a través de la técnica de solidificación rápida en rueda de cobre (*melt spinning*) en un equipo BÜHLER SC-Version (figura 3-1b). La técnica *melt spinning* o torneado de fusión, fue escogida a causa de su éxito en la síntesis de aleaciones amorfas en estudios previos. Las cintas metálicas obtenidas presentaron tamaños y formas variables. La producción de las cintas se realizó en los equipos del Grupo de Caracterización de Materiales en el Campus de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) de Castelldefels.

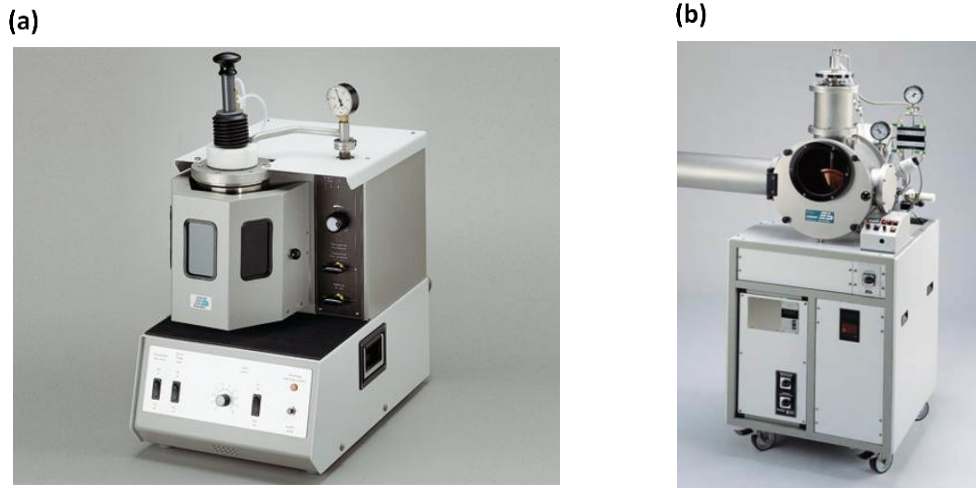


Figura 3-1 (a) Mini horno de arco. (b) Melt Spinner, BÜHLER SC-Version.

Melt spinning es una técnica utilizada para el enfriamiento extremadamente rápido de metales en fase líquida. La carga se funde por inducción en un crisol de cuarzo y se expulsa por presión de gas argón a través de un pequeño orificio en la parte inferior del crisol. El chorro de metal líquido cae sobre la rueda de cobre que gira a miles de rpm, donde se aplana, enfría y solidifica rápidamente la muestra. La aleación abandona el disco en forma de cinta como consecuencia de la fuerza centrífuga. Para evitar la oxidación, el proceso se lleva a cabo bajo condiciones de vacío o atmósfera inerte.

El objetivo de realizar una prealeación mediante *arc melting*, es homogenizar la muestra y prepararla para ser fundida por *melt spinning* ya que el calcio en forma granulada o los fragmentos más pequeños de aluminio podrían perderse por el orificio inferior del crisol de cuarzo. Además, el tratamiento previo de la muestra facilita la formación de aleaciones con las características deseadas.

Durante la producción de las partículas, el mayor problema fue la naturaleza del calcio, ya que al fabricar las prealeaciones mediante el horno de arco, la volatilización del calcio formaba un humo blanquecino que dificultaba el proceso y el control de la composición final.

Una vez formadas las cintas se trituraron de manera conjunta, tal y como se describe en el siguiente apartado.

La composición en porcentaje atómico de las cintas producidas y la cantidad total de material empleado, se presentan en la tabla 3-2.

Tabla 3-2 Composición en %at y cantidad total de material empleado en la producción de las cintas metálicas.

Composición (%at)	Aluminio (g)	Calcio (g)	Total (g)
Al ₉₀ Ca ₁₀	3,43	0,57	4
Ca ₉₀ Al ₁₀	0,28	3,72	4

Las cantidades de los elementos empleados se pesaron en una balanza semimicro, Ohaus Discovery.

3.3. Producción de las partículas metálicas

Las partículas se sintetizaron a partir de las cintas en el molino de bolas, Fritsch Pulverisette 7, en colaboración con el grupo de investigación de materiales y termodinámica, del departamento de física de la Universitat de Girona.

Las condiciones de uso fueron una intensidad de 200 rpm durante 3 h y bajo atmosfera de argón para evitar su oxidación.

En el molino de bolas, las cintas de Al-Ca se trituran y mezclan para obtener el tamaño de partícula deseado. Además, la mezcla acaba de ser convertida en aleación por síntesis mecánica, a la cual se llega por fractura y soldadura en frío del material que la compone.

3.4. Estudio de decoloración mediante espectrofotometría UV-VIS

Gracias a ensayos previos y la literatura existente se procedió a la creación de un protocolo de trabajo que muestre como desarrollar el ensayo de decoloración mediante espectrofotometría UV-VIS y permita a un tercero entender las condiciones experimentales y en caso necesario verificarlo.

La espectrofotometría UV-VIS es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en el hecho que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida, depende de la concentración. Para hacer este tipo de medidas, se emplea un espectrofotómetro en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz, que atravesará la solución, y medir la cantidad absorbida por la misma.

La ley de Lambert-Beer [7] expresa la relación entre la absorbancia de la luz monocromática (de longitud de onda fija) y la concentración de un cromóforo en solución:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \text{ [7]}$$

La absorbancia se define como la relación (logarítmica) entre la intensidad de la luz que incide sobre una muestra y la intensidad de esa misma luz que es transmitida a través de esa muestra. La absorbancia (A) de una solución es directamente proporcional a su concentración (c) –a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas-; también depende de la distancia que recorre la luz por la solución (l) –a igual concentración, cuanto mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas se encontrarán-; y, por último, depende (ε), una constante de proporcionalidad -denominada coeficiente de extinción- que es específica de cada cromóforo.

El espectro de absorción es una representación gráfica de la absorbancia (A) a diferentes valores de longitud de onda (λ).

A partir de una solución diluida de un compuesto, cuya absorbancia máxima entre dentro del rango de medida del espectrofotómetro, se verá el valor de absorbancia a diferentes longitudes de onda frente a un blanco que contenga el disolvente de la solución de la muestra a caracterizar. A partir del espectro de absorción, se obtendrá el valor de longitud de onda al que el compuesto presenta la mayor absorbancia (λ_{max}). Dicha longitud de onda, se utilizará a la hora de hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas del compuesto.

El espectro de absorción de un cromóforo depende, fundamentalmente, de la estructura química de la molécula y por lo tanto un cambio en ella, por ejemplo, su reducción, supone una modificación en su espectro.

No obstante, hay una gran cantidad de factores que originan variaciones en los valores de λ_{max} y ε , entre los que se incluye el pH, la polaridad del solvente o moléculas vecinas y la orientación de los cromóforos vecinos.

3.4.1. Tinte

Se usó el tinte *Reactive Black 5* (RB-5) o *Remazol Black B* de SIGMA-ALDRICH con un contenido en tinte $\geq 50\%$, fórmula empírica $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, peso molecular $991,82 \text{ g mol}^{-1}$, y máxima absorción de luz a 597 nm. En la figura 3-2 se muestra su fórmula estructural en la que se aprecian dos enlaces de tipo azo, unidos a un grupo naftilo y fenilo.



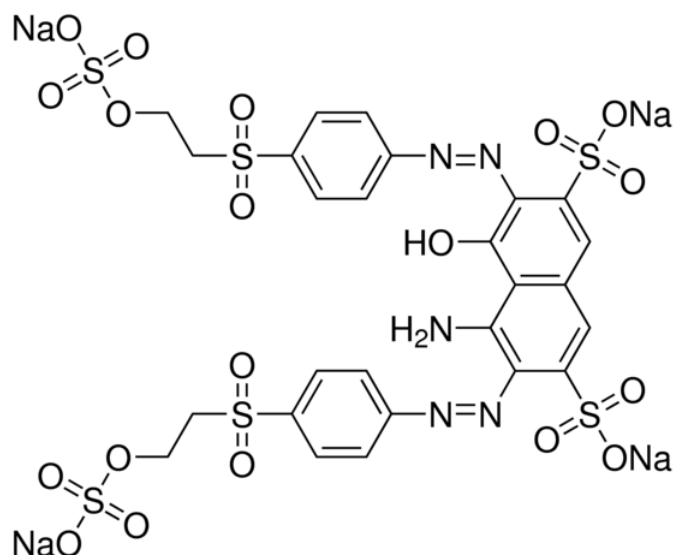


Figura 3-2 Estructura del tinte Reactive Black 5 (RB-5).

3.4.2. Curva de calibrado

Para obtener la curva de calibrado del RB-5 (figura 3-3), se prepararon soluciones a diferentes concentraciones, determinando para cada una de ellas el valor de absorbancia a λ_{max} .

La representación de Lambert-Beer nos permitirá calcular el valor del coeficiente de extinción molar o absorptividad molar (ϵ), que corresponde a la pendiente de la recta. A bajas concentraciones, el incremento de la absorbancia corresponde con un incremento lineal de la concentración (zona de cumplimiento de la ley de Lambert-Beer). A concentraciones altas la linealidad se pierde, por lo que las medidas serán poco fiables.

Por ejemplo, si queremos calcular la concentración RB-5 a diferentes tiempos [8]:

$$\text{Concentración } (\mu\text{M}) = \frac{\text{Absorbancia (597nm)}}{0,0425} - 0,0046 \text{ [8]}$$

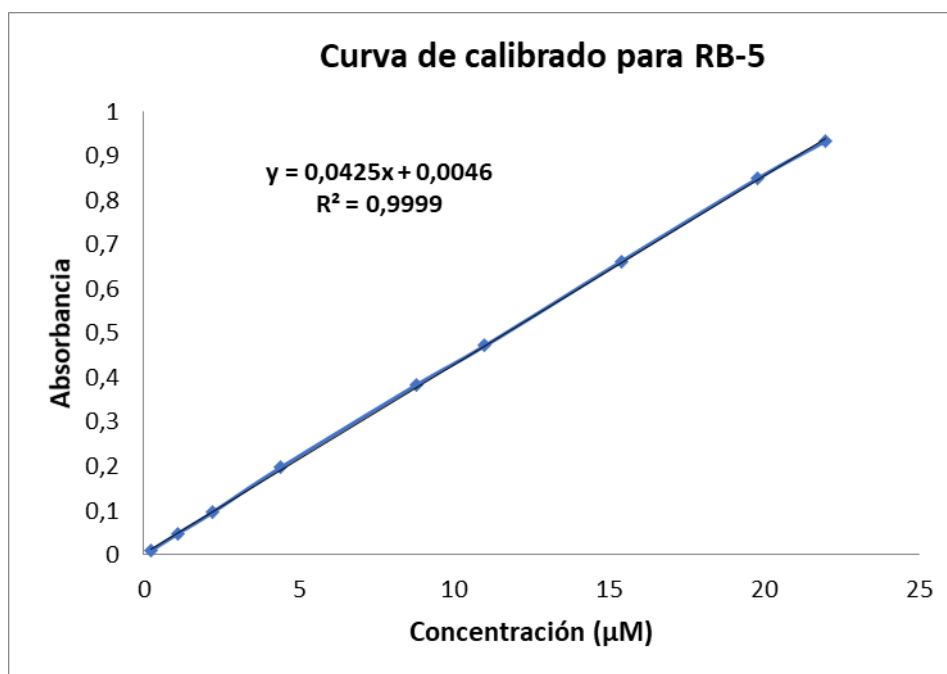


Figura 3-3 Curva de calibrado para RB-5.

3.5. Obtención de los espectros de absorción

El ensayo de decoloración se realizó a pH 6,3 y temperatura ambiente.

En primer lugar, se preparó 1 L de solución, 25 µM RB-5 y se midió el pH a través del pH-metro, Crison Basic 20. Utilizando una probeta, se vertieron 100 mL de la solución en un vaso de precipitado y se midió su temperatura. Seguidamente, se encendió el agitador magnético, IKA Labortechnik RCT B S1 RCT Basic (figura 3-4a), a 1000 rpm.

A continuación, se introdujeron 0,1 g de polvos metálicos y se pipetearon 5 mL a diferentes tiempos. La muestra extraída para cada tiempo se depositó en tubos de cristal para centrífuga. La cantidad de polvo empleado y el tiempo entre pipeteo, dependerá de la velocidad de reacción observada en ensayos previos o por inspección visual.

Una vez finalizada la reacción, los tubos se centrifugaron en la centrífuga de alta velocidad, Hettich Rotanta 460R (figura 3-4b), durante 15 minutos a 3000 rpm.

Por último, se realizó un barrido espectral para cada tubo. Las lecturas se realizaron en un espectrofotómetro UV-VIS, Shimadzu UV 2600 (figura 3-4c), determinando los picos de absorción y el descenso o incremento de las absorbancias.



Se usó el software UVProve para trabajar con el espectrofotómetro. UVProve es un software multifuncional suministrado de serie con los espectrofotómetros UV-VIS de la marca Shimadzu. El programa se configuró para medir la absorbancia en el intervalo de 200 a 800 nm, cada 1 nm y con una velocidad de lectura rápida.



Figura 3-4 (a) Vaso de precipitado con termómetro, solución RB-5 25 μM y agitador magnético. (b) Centrífuga, Hettich Rotanta 460R. (c) Espectrofotómetro UV-VIS, Shimadzu UV 2600.

3.5.1. Filtrado de la suspensión

Se filtró la suspensión, procedente del vaso de precipitados donde se ha producido la reacción, a través de un embudo Büchner con papel de filtro conectado a un matraz Kitasato, y se midió el pH de la solución. Las partículas se almacenaron en tubos de plástico para su posterior análisis.

3.6. Caracterización de las partículas metálicas por DRX

Las muestras se analizaron en un difractoro Bruker D8 ADVANCE (figura 3-5) del centro de investigación en nanoingeniería (CRnE) de la UPC.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica, que permite el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas, de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético.

En un difractómetro, un haz de rayos X incide sobre la muestra, mientras que un detector se desplaza en círculos alrededor de ella, obteniendo un patrón de difracción.

Un patrón de difracción de rayos X, es un gráfico de la intensidad de los rayos X respecto a su ángulo de desviación. La disposición atómica del material determinará la posición y la intensidad de los picos.

Los materiales cristalinos como el cuarzo producen patrones de difracción de rayos X. La difracción ocurre cuando los rayos X incidentes son desviados por los átomos que forman la estructura atómica del material. Los sólidos cristalinos poseen internamente un orden de largo alcance, produciendo interferencias en ángulos específicos y un patrón de difracción que estará formado por picos estrechos y bien definidos.

Por otra parte, los materiales amorfos, como el vidrio, no tienen una estructura atómica periódica con un orden de largo alcance y no producirán un patrón de difracción. En este caso, el gráfico obtenido, estará formado por picos amplios o halos en lugar de picos bien definidos.



Figura 3-5 Difractómetro Bruker D8 ADVANCE.

3.6.1. Preparación de las muestras para análisis por DRX.

Es necesario caracterizar las partículas metálicas antes y después del estudio de decoloración. Para ello, se depositaron sobre un soporte (figura 3-6) y se procedió a su análisis.



Figura 3-6 Soporte con diferentes muestras listas para ser analizadas por DRX.

3.6.2. Procesado de los difractogramas de rayos X (DRX)

Se empleó la herramienta de análisis cristalográfico X'Pert HighScore Plus, para identificar las fases presentes en el patrón de difracción obtenido. En la figura 3-7 se muestra el diagrama de fases Al-Ca en función de la temperatura alcanzada y el porcentaje de cada elemento. A partir del diagrama de fases y el protocolo descrito a continuación se identificaron las fases presentes en cada muestra.

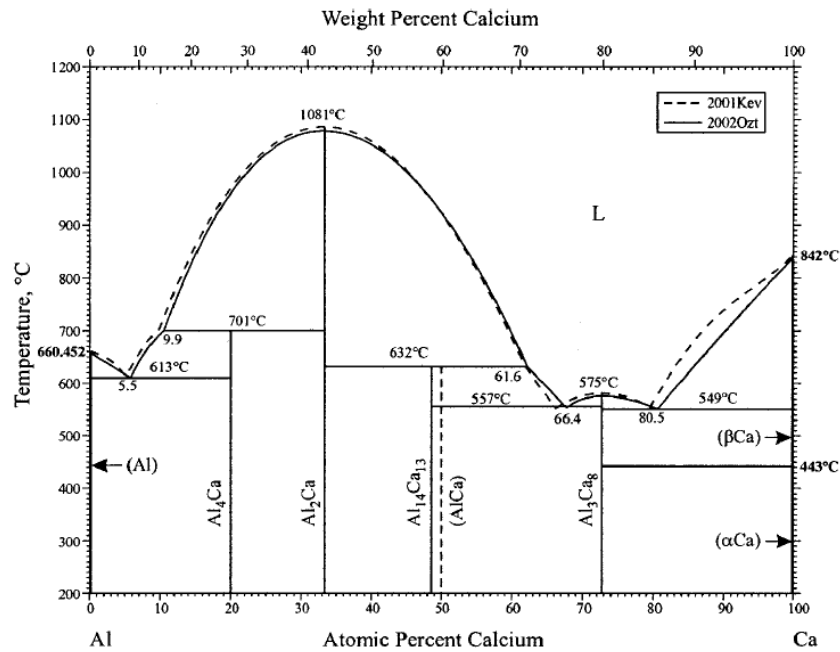


Figura 3-7 Diagrama de fases Al-Ca (16).

El protocolo de identificación fue el siguiente:

1. Ajuste de fondo – Comandos: Treatment/Determine Background/Accept (figura 3-8).

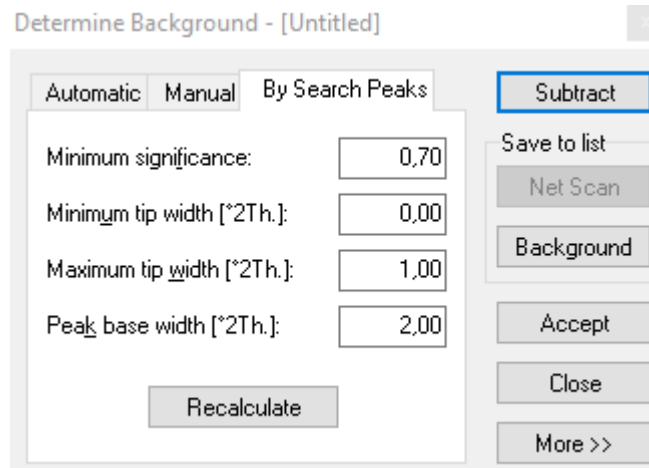


Figura 3-8 Ajuste de fondo (X'pert highscore plus).

2. Búsqueda de picos – Comandos: Treatment/Search Peaks/Accept (figura 3-9).

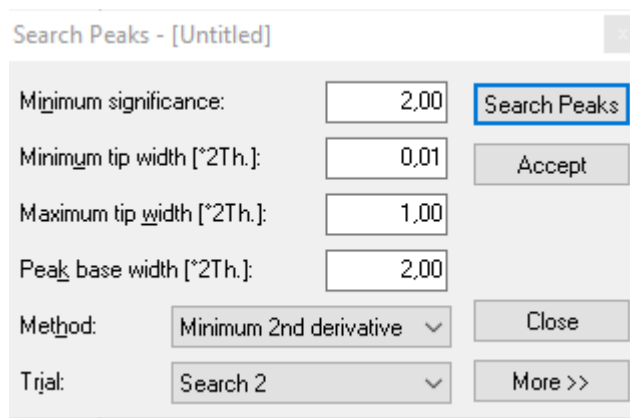


Figura 3-9 Búsqueda de picos (X'pert highscore plus).

3. Ajuste del perfil – Comandos: Treatment/Fit Profile.
4. Búsqueda y coincidencia – Comandos: Analysis/Search & Match/Execute Search & Match/Edit Restriction Sets/OK/Search (figura 3-10).

Esta opción te permite restringir la búsqueda a los elementos de interés. En este caso se seleccionó Al y Ca como elementos que deben estar presentes, H, C y O como posibles y todos los demás elementos se excluyeron de la búsqueda.

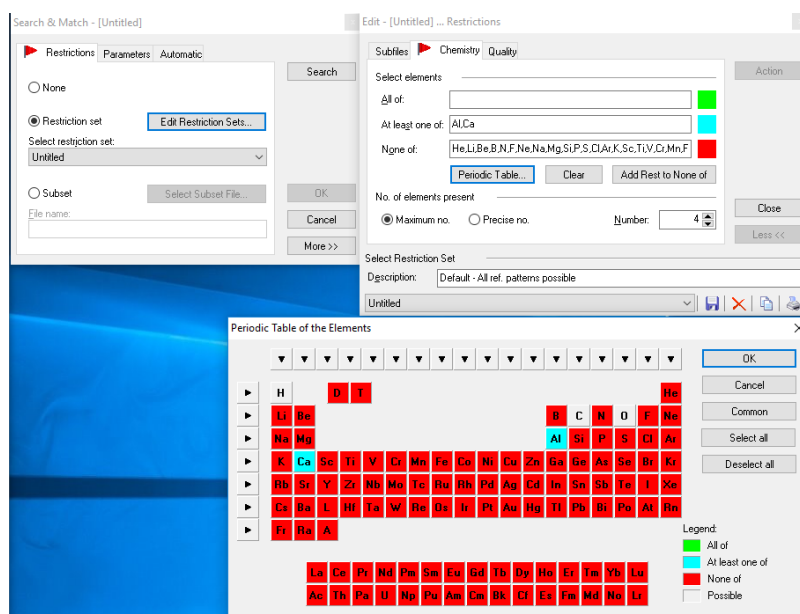


Figura 3-10 Búsqueda y coincidencia (X'pert highscore plus).

5. Selección de los candidatos (Figura 3-10)

Todos los candidatos se añaden a una lista y se calcula una puntuación para cada uno, en función del grado de coincidencia con los datos experimentales. Una puntuación superior indica una mejor coincidencia.

Cuando aceptas un candidato se añade al área de patrones aceptados y se recalculan automáticamente las puntuaciones de los candidatos.

Pattern List									
Accepted Ref. Pattern: 01-075-0787									
No.	Visible	Ref. Code	Compound N...	Chemical Formula	Score	Scale...	Semi...		
1	<input checked="" type="checkbox"/>	01-075-0787	Corundum	Al ₂ O ₃	26	0,149	-		
2	<input checked="" type="checkbox"/>	00-001-0572	Calcium Alum...	Ca ₃ Al ₁₀ O ₁₈	16	0,180	-		

Selected Candidate: 00-026-0031									
No.	Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Fo...	Scale ...	Displa...	ML	NML	1
1	00-026-0031	19	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	0,090	0,000	10	8	
2	00-003-0932	15	Aluminum	Al	0,047	0,000	5	3	
3	01-073-1199	15	Aluminum Oxide	(Al ₂ O ₃)5.3...	0,129	0,000	29	16	
4	00-004-0878	13	alumina	Al ₂ O ₃	0,052	0,000	15	10	
5	00-001-1305	12	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	0,177	0,000	15	12	

Figura 3-11 Lista de patrones aceptados y lista de candidatos (X'pert highscore plus).

3.7. Caracterización de las partículas metálicas por SEM-EDS

Después del estudio de decoloración y filtrado de las partículas se procedió a su análisis por SEM-EDS. Una pequeña cantidad de muestra se colocó sobre un pequeño soporte circular, con adhesivo de carbono (figura 3-12), y se aplicó aire comprimido para repartir las partículas sobre la superficie y eliminar las que no se hayan adherido correctamente. El análisis por EDS se realizó en tres zonas distintas de la muestra.





Figura 3-12 Soportes con diferentes muestras adheridas y repartidas sobre el adhesivo de carbono.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) y el análisis elemental EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) se realizó con un microscopio electrónico Zeiss Neon 40 (figura 3-13) del centro de investigación en nanoingeniería (CRnE) de la UPC.



Figura 3-13 Microscopio electrónico Zeiss Neon 40.

En la microscopía electrónica de barrido, un haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra. Cuando los electrones chocan con la muestra, se generan señales específicas y mediante

su detección se obtiene una imagen y su composición elemental. Las tres señales que proporcionan la mayor cantidad de información son los electrones secundarios, los electrones retrodispersados, y los rayos X.

Los electrones secundarios se emiten desde los átomos que ocupan la superficie superior de la muestra, como consecuencia de su interacción con el haz, y su detección permite obtener una imagen de alta resolución.

Los electrones retrodispersados se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de ella. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. El contraste de la imagen producida se determina por el número atómico de los elementos de la muestra y la imagen mostrará la distribución de sus diferentes fases químicas. Debido a que estos electrones son emitidos desde cierta profundidad, la resolución de la imagen no será tan buena en comparación con la obtenida gracias a los electrones secundarios.

Además, los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X. Los rayos X emitidos tienen una energía característica del elemento que los ha generado. La detección y medición de la energía permite el análisis de la composición elemental por espectrometría de dispersión de rayos X o EDS. El EDS puede proporcionar un análisis cualitativo rápido y un análisis cuantitativo de la composición elemental con una profundidad de muestreo de 1-2 micras.

3.7.1. Análisis de partículas a partir de imágenes SEM

El procesado de las imágenes SEM se realizó a través del programa libre Image J.

El procedimiento de tratamiento y análisis de las imágenes se muestra a continuación:

1. IMPORTACIÓN DE IMAGEN – Comandos: File/Open.
 - a. Primero se selecciona la imagen que se quiere procesar. Luego se muestra una ventana con la imagen, en cuya parte superior izquierda aparece la dimensión en píxeles, el tipo de color RGB o BW y su tamaño en Kbytes.
2. ESCALA:



2.1. Dibujar la escala: En la barra de herramientas se selecciona “línea” y se traza sobre la escala grafica que aparece en la parte inferior central de la imagen.

2.2. Fijar escala – Comandos: Analyze/Set Scale/Apply (figura 3-14).

El espacio *Distance in pixels* muestra la longitud de la línea trazada sobre el escalador. En el espacio *Known distance* se introduce la distancia real del escalador y a continuación las unidades de medida.

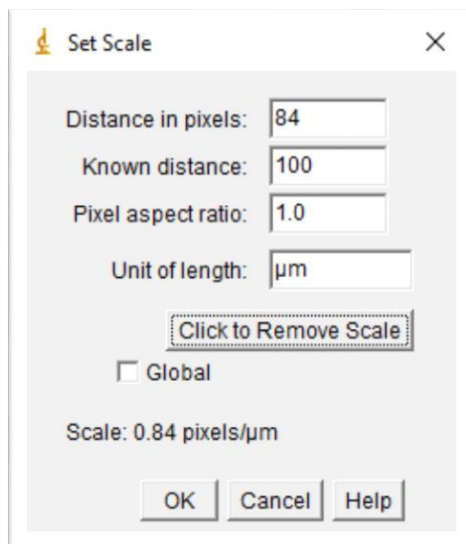


Figura 3-14 Fijar escala (Image J).

3. BÚSQUEDA Y CONTORNEO DE PARTÍCULAS:

a) Selección: Se selecciona únicamente la parte de la imagen que se desea analizar.

b) Cortar imagen – Comandos: Image/Crop.

Aparecerá una nueva ventana en la que se mostrará la parte de la imagen seleccionada en el paso anterior.

c) Thresholding – Comandos: Adjust/Threshold (figura 3-15).

Threshold convierte las imágenes de 8 bits en una imagen pseudo-binaria. Se fija un rango de umbral para contar los objetos de interés. Todos los píxeles de la imagen, cuyos valores se encuentran por debajo del umbral, se convierten en negros y todos los píxeles con valores superiores al umbral, se convierten en blanco o viceversa.

Este método es útil para separar las partículas del fondo de la imagen.

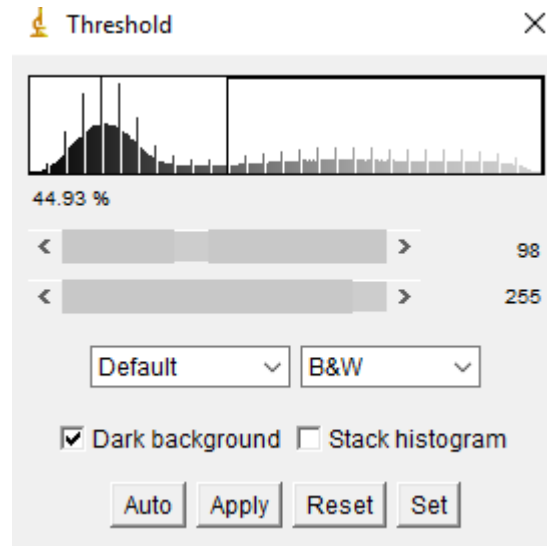


Figura 3-15 Threshold (Image j).

d) Análisis de partículas – Comandos: Analyze > Analyze Particles (figura 3-16).

En esta ventana se ingresan las restricciones para el análisis.

Size: Rango de tamaños en el que el programa reconocerá las partículas y las contará.

Circularity: Permite discriminar la selección de partículas alargadas, por ejemplo, cuando se tiene partículas superpuestas.

Show: Podemos elegir cómo ver la partícula en la ventana de análisis. Por ejemplo, *Outlines* mostrará la línea de contorno de cada partícula y el número que le corresponde.

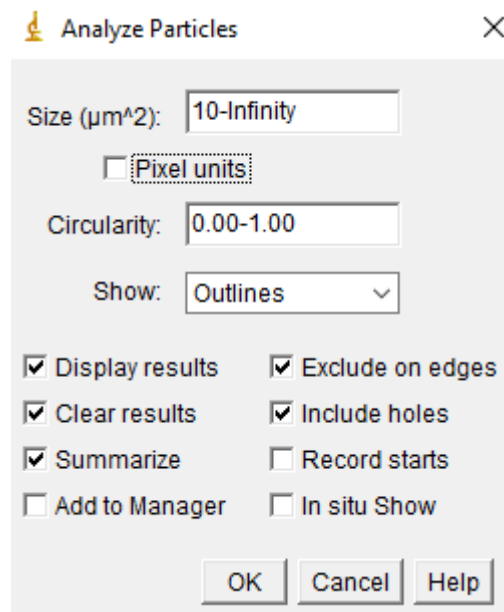


Figura 3-16 Análisis de partículas (Image j).

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Primero se copia la id y el área de cada partícula en una hoja de cálculo. Luego se obtiene el tamaño, considerando que es igual al diámetro de una circunferencia de su misma área. Finalmente, se realiza un análisis estadístico básico (media aritmética, desviación típica, valor mínimo y valor máximo) y se construye un histograma del tamaño de partícula empleando un programa de análisis estadístico.

4. Resultados

4.1. Reacciones de decoloración

Las figuras 4-1a y 4-1b muestran los cambios en los espectros UV-VIS en función del tiempo para las composiciones $Al_{90}Ca_{10}$ y $Ca_{90}Al_{10}$ (%at), respectivamente, con una concentración de 1 g/L de partículas y 25 μ M RB-5.

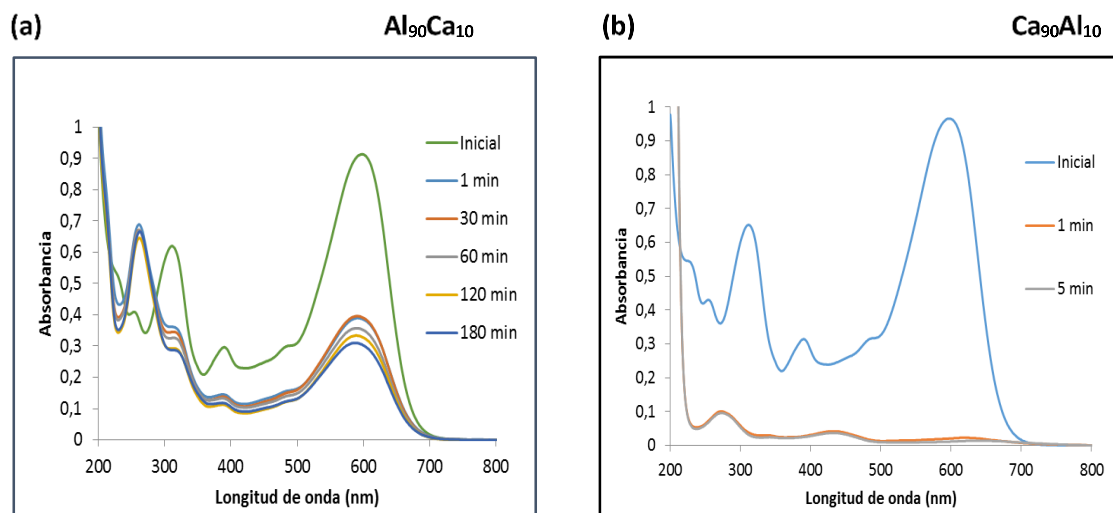


Figura 4-1 Espectro de absorción UV-VIS de la solución tratada con partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$.

La alta absorbancia alrededor de 597 nm, que se observa antes del tratamiento, corresponde al enlace azo (17). La altura del pico es proporcional a la concentración de tinte azoico y se usó para medir su concentración (18). Los picos de absorción a 254 y 312 nm se atribuyen, respectivamente, a los componentes benceno y naftaleno presentes en la estructura molecular del tinte (17).

En la muestra $Al_{90}Ca_{10}$, en el primer minuto de reacción, se produjo un rápido descenso en la intensidad de los picos a 597 y 312 nm, lo que podría indicar la rotura del enlace azo y la reducción de la concentración de naftaleno. Al mismo tiempo, esta rotura se podría confirmar con el rápido aumento de la intensidad del pico que corresponde al benceno a 254 nm. A partir del primer minuto, se produjo una variación menos significativa en la intensidad de los picos hasta alcanzar un valor estable.

Los resultados indican que las partículas $Al_{90}Ca_{10}$ fragmentan la molécula de RB-5, liberando dos moléculas de benceno y provocando el aumento de intensidad que corresponde a su pico. La disminución de los picos que corresponden al benceno y grupo azo, junto a la coloración azulada de las partículas, después de la reacción, indicaría que una parte del tinte se elimina también por adsorción y no solo a partir de la rotura del enlace azo.

Por otra parte, en la muestra $Ca_{90}Al_{10}$, la intensidad de los picos a 597, 312 y 254 nm se redujo prácticamente a cero en el primer minuto de reacción, y la solución se volvió prácticamente transparente.

Estos resultados indican que el RB-5 es eliminado por adsorción, puesto que las partículas, una vez filtradas, presentaban una coloración azulada más intensa que en la observada en las partículas $Al_{90}Ca_{10}$.

En ambos casos, después de la reacción, la solución aumento el pH de 6 a 10.

La concentración del tinte respecto al tiempo, para cada composición, se presenta en las figuras 4-2a y 4-2b. La reacción es extremadamente rápida, en ambos casos, con una reducción de la concentración, alrededor del 67% y 99 % respectivamente. En la figura 4-3, se muestran viales a diferentes tiempos, en un ensayo de decoloración con partículas Al-Ca.

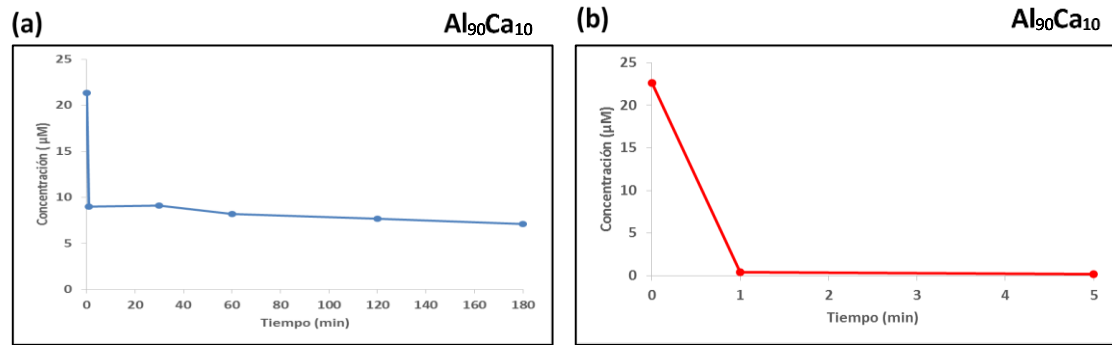


Figura 4-2 Concentración de tinte respecto al tiempo para la solución RB-5 tratada con partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$.

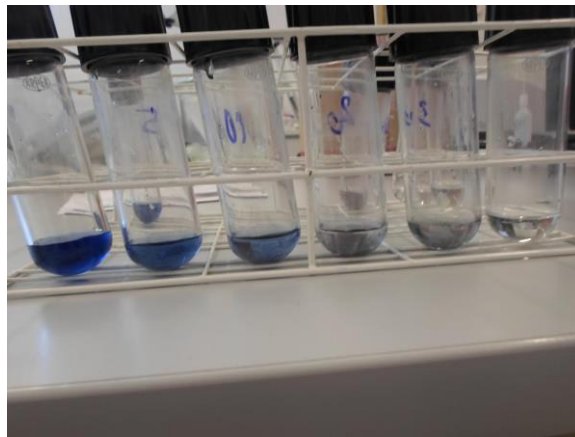


Figura 4-3 Viales tratados, con partículas Al-Ca, a diferentes tiempos. A la izquierda un vial sin tratar y a la derecha un vial con agua.

El estudio de decoloración permite valorar de manera cuantitativa y cualitativa los cambios producidos en la solución de RB-5. Las partículas producidas decoloran de manera rápida y eficaz la solución de RB-5, no obstante, la coloración azulada de las partículas metálicas, después de la reacción, indica que la decoloración de la solución es, por lo menos en parte, a causa de la adsorción del tinte sobre la superficie de las partículas metálicas y no solamente debido a la rotura del grupo azo. Además, aumentando la proporción de calcio en las aleaciones se consigue eliminar casi por el completo el tinte de la solución indicando que es el principal responsable de su adsorción.

4.2. Caracterización de las partículas antes y después de la reacción por DRX

Los resultados de la caracterización mediante DRX se presentan en la figura 4-4. Se pueden apreciar diferencias entre los espectros de difracción de las partículas antes y después de la reacción.



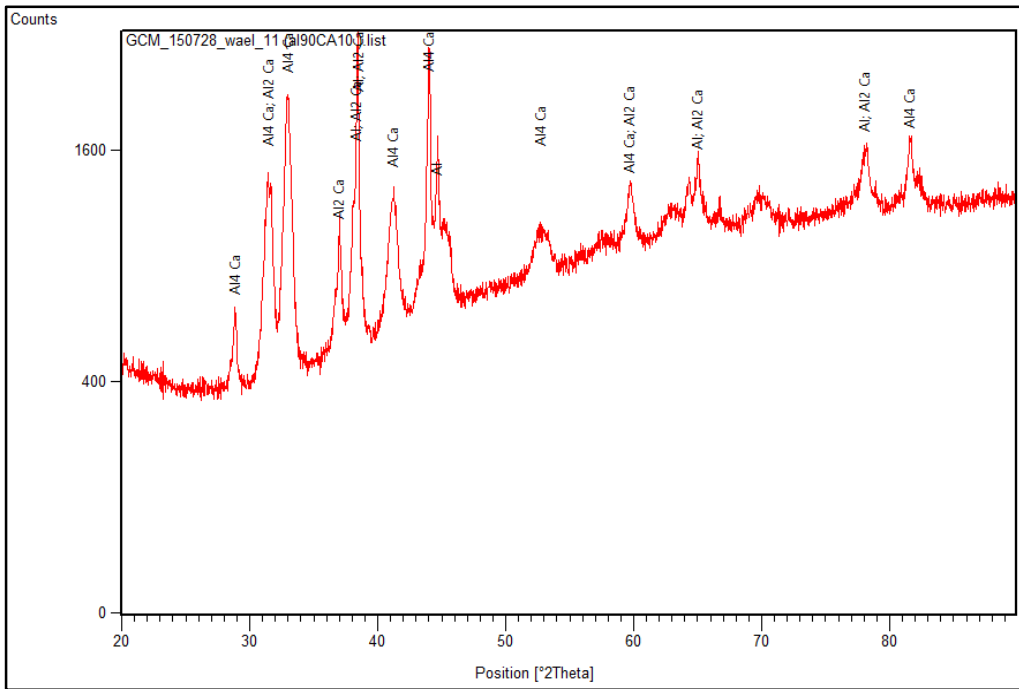
El espectro DRX de las partículas $Al_{90}Ca_{10}$, antes de la reacción (figura 4-4a), presenta picos anchos y mal definidos lo que indica que las partículas son nanocristalinas. Los picos que se observan corresponden a las fases metálicas Al, Al_2Ca , Al_4Ca . Esto indica que las partículas obtenidas, con un tamaño de partícula del orden de las micras como se verá más adelante, están compuestas internamente por nanocristales de estas fases intermetálicas.

Después de la reacción (figura 4-4b), los picos desaparecen o se vuelven más estrechos indicando la desaparición de parte de estas fases debido a la reacción con la solución acuosa durante el ensayo de decoloración. Los picos que se observan corresponden a Al, Al_2O_3 y $CaCO_3$. Esto indica que la reacción y el consecuente proceso de corrosión se producen básicamente en las fases cristalinas con Calcio.

Por otra parte, en las partículas $Ca_{90}Al_{10}$, antes de la reacción (figura 4-5a), los picos son estrechos y están bien definidos indicando que la estructura de las partículas es cristalina. Los picos que se observa corresponden a Al y CaO_4 .

Después de la reacción (figura 4-5b), aparecen nuevos picos que corresponden a Al_2O_3 y $CaCO_3$, que precipitan durante el proceso de decoloración.

(a)



(b)

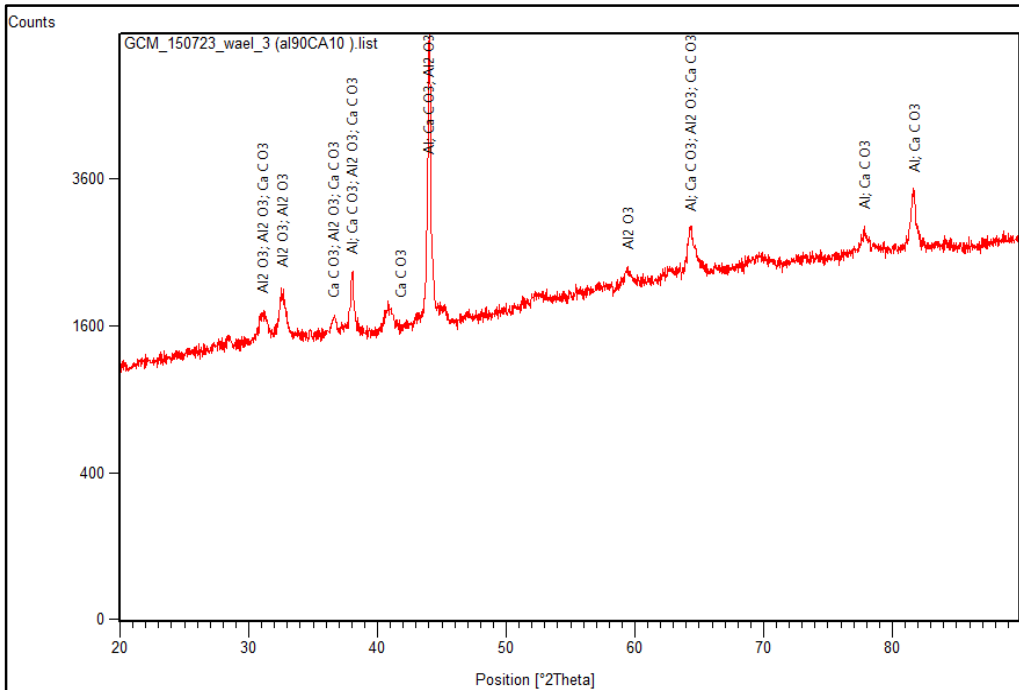


Figura 4-4 Análisis DRX de las partículas $Al_{90}Ca_{10}$: (a) Antes de la reacción de decoloración. (b) Después de la reacción de decoloración

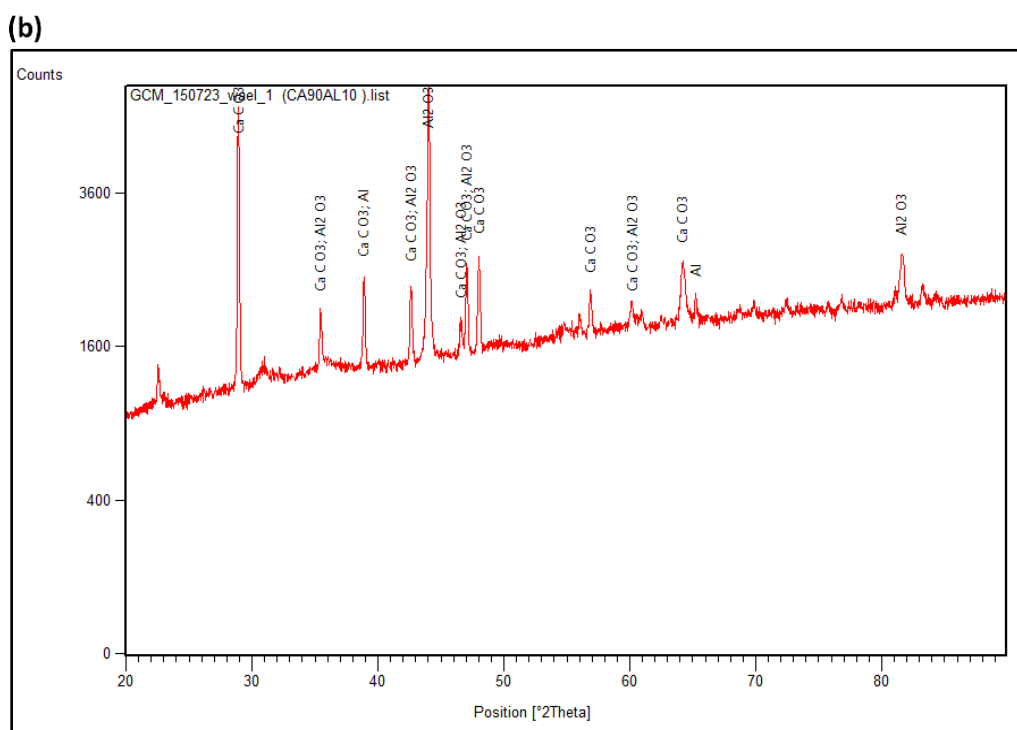
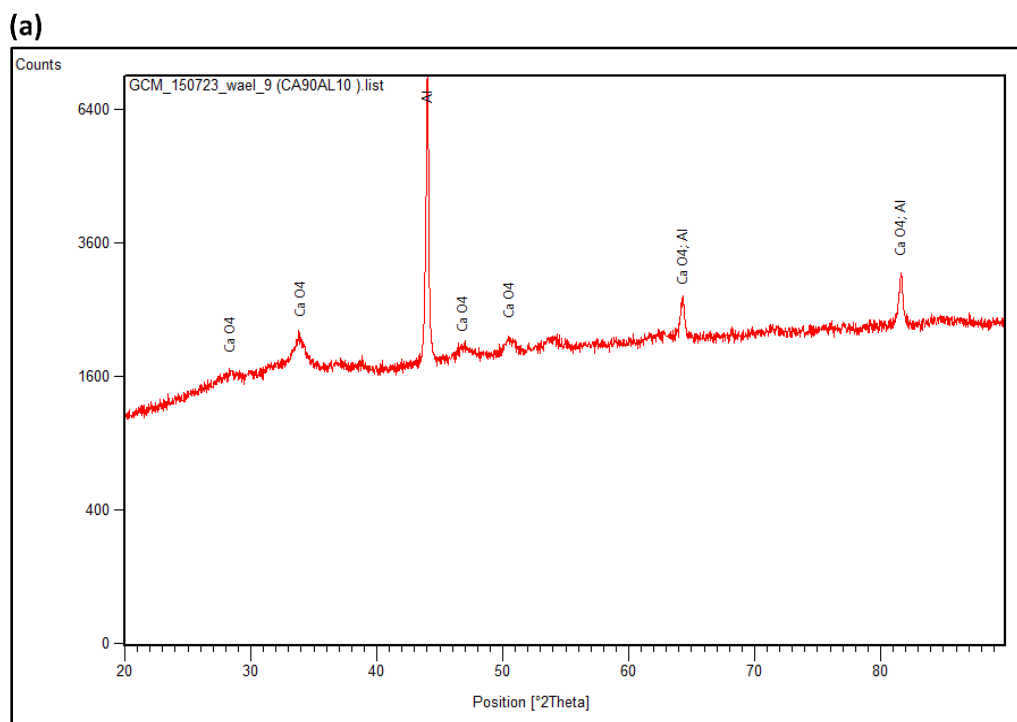


Figura 4-5 Figura 4-6 Análisis DRX de las partículas $Ca_{90}Al_{10}$: (a) Antes de la reacción de decoloración. (b) Después de la reacción de decoloración

J. Bandara, J. A. Mielczarski, y J. Kiwi, describen el mecanismo de absorción del tinte azo Orange II sobre óxido de aluminio y la degradación de compuestos azoicos a través de la formación de complejos sulfonato-metal (19). No obstante, al aumentar la proporción de aluminio y disminuir la de calcio, se consigue eliminar una menor concentración de RB-5 de la solución, lo que indica que no es el mecanismo predominante de la reacción.

El calcio reacciona con el CO_2 disuelto precipitando en forma de CaCO_3 . Esta precipitación se confirma por el aumento del pH medido, puesto que existe una relación inversa entre el CO_2 disuelto y el pH en soluciones acuosas. La disminución del CO_2 provoca el aumento de carbonatos y la disminución del ácido carbónico en la solución, produciendo un aumento de pH.

Y. Zarga, H. BenBoubaker, N. Ghaffour y H. Elfil describen la eliminación de sulfatos a partir de su coprecipitación con carbonato cálcico (20). Una reacción similar se podría dar entre el carbonato cálcico y los grupos sulfonato presentes en la molécula de RB-5. Esta coprecipitación se podría justificar por la presencia de CaCO_3 en los espectros DRX después de la reacción.

4.3. Caracterización de las partículas después de la reacción por SEM-EDS

En la figura 4-6, se muestra la morfología de las partículas de $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ y $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$, después del ensayo de decoloración. Como se observa en la figura 4-6a, las partículas $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ están dispersas, sin agregaciones. Se aprecia que su microestructura está formada por piezas soldadas de diferentes formas y tamaños. La superficie de las partículas presenta zonas con apariencia rugosa y otras lisas de menor tamaño. Por otra parte, las partículas $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$ (figura 4-6b) no están distribuidas de manera uniforme sobre la superficie. Se aprecia que su microestructura está formada por partículas finas casi esféricas soldadas entre sí y con apariencia rugosa. También, se observan estructuras con forma de agujas, cubriendo la superficie de las partículas. Wang et al. encontraron morfologías similares cubriendo las partículas de $\text{Mg}_{73}\text{Zn}_{21,5}\text{Ca}_{5,5}$ después de la reacción de decoloración, que describieron como productos de la reacción, con forma de nanocilindros distribuidos de manera uniforme sobre la superficie de las partículas (18).



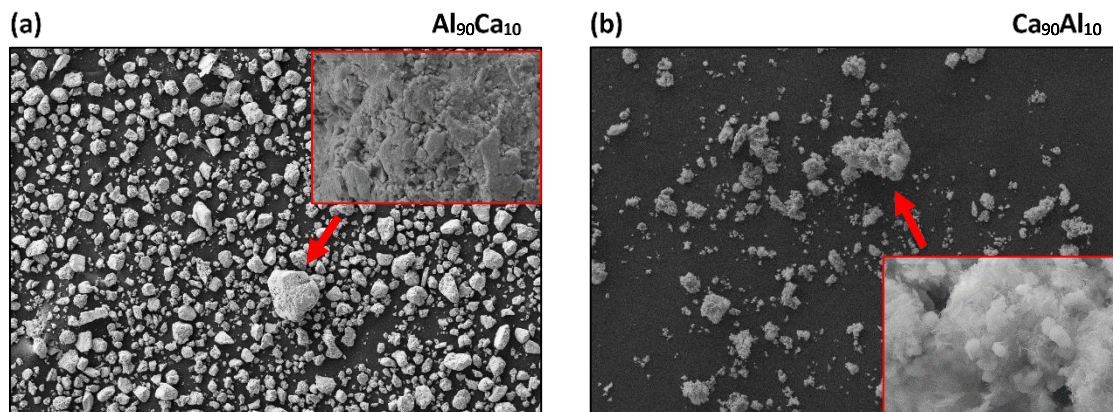


Figura 4-7 Imágenes SEM de las partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$, después del ensayo de decoloración.

La distribución del tamaño de partícula se presenta en la figura 4-7a y 4-7b, con un tamaño medio de partícula alrededor de $17\ \mu m$ y $8\ \mu m$, respectivamente. Las muestras, con un porcentaje superior de calcio, presentan un tamaño medio inferior de partícula.

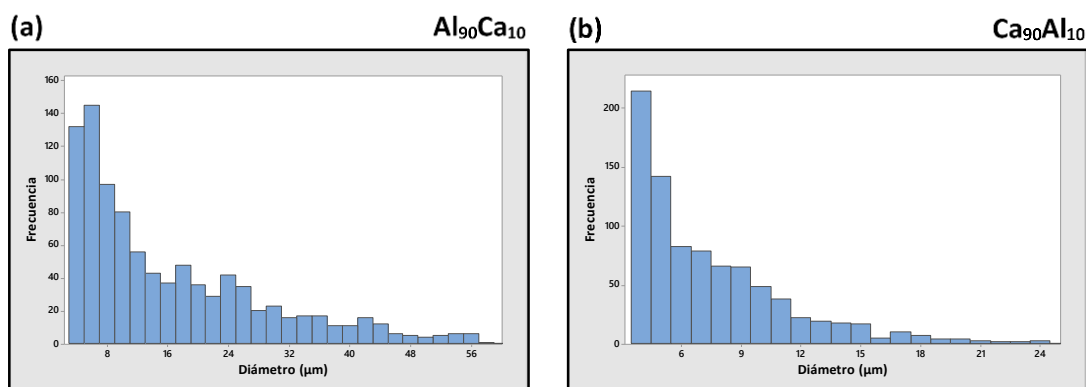


Figura 4-8 Distribución del tamaño para las partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b) $Ca_{90}Al_{10}$.

El tamaño inferior de las partículas $Ca_{90}Al_{10}$ podría explicar su mayor eficacia, a la hora de eliminar el tinte de la solución, puesto que, al tener un tamaño inferior de partícula, presentará una mayor superficie de contacto y será capaz de reaccionar con el tinte de una manera más eficaz. Si el efecto determinante para el aumento de eficacia de la reacción es la diferencia en composición, en estructura y fases cristalinas internas o en tamaño de partícula no puede determinarse de forma concluyente en este estudio.

El análisis de la composición por EDS de una de las zonas analizadas para los dos tipos de partícula, después del ensayo de decoloración, se presenta en la figura 4-8, zona analizada (4-8a y 4-8b) y espectro EDS obtenido (4-8c y 4-8d). El análisis cuantitativo de las tres zonas analizadas y la media se presenta en las tablas 4-1a y 4-1b.

El alto porcentaje en peso de carbono y oxígeno presente en las partículas $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$, respecto a las partículas $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$, podría confirmar la formación de CaCO_3 y el incremento de pH en la solución.

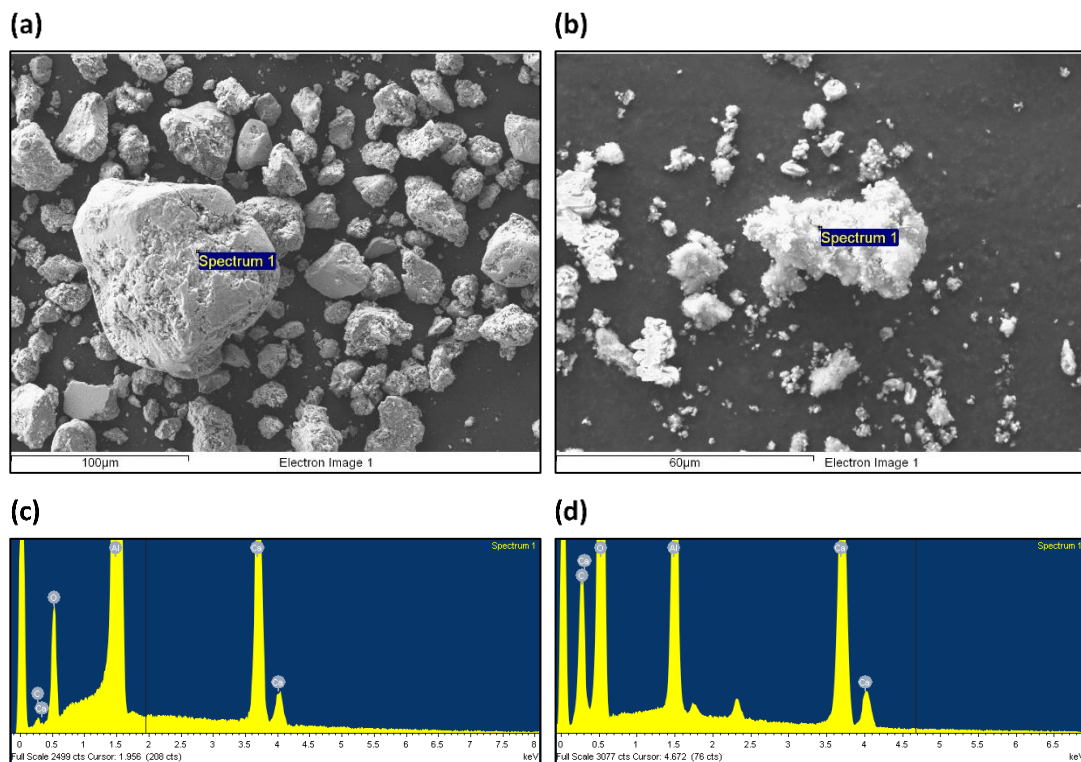


Figura 4-9 Análisis EDS de una de las tres zonas analizadas. Zona analizada: (a) $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ y (b) $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$. Espectro EDS obtenido: (c) $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ y (d) $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$.

Tabla 4-1 Cantidad de cada elemento (% en peso) presente en las partículas (a) $Al_{90}Ca_{10}$ y (b)

$Ca_{90}Al_{10}$.

(a) $Al_{90}Ca_{10}$							(b) $Ca_{90}Al_{10}$						
Spectrum	In stats.	C	O	Al	Ca	Total	Spectrum	In stats.	C	O	Al	Ca	Total
Spectrum 1	Yes	0.81	7.24	67.51	24.43	100.00	Spectrum 1	Yes	7.09	53.61	8.75	30.55	100.00
Spectrum 2	Yes	1.83	21.75	66.02	10.41	100.00	Spectrum 2	Yes	7.79	45.44	6.50	40.27	100.00
Spectrum 3	Yes	0.52	4.50	70.14	24.83	100.00	Spectrum 3	Yes	21.18	22.60	9.34	46.88	100.00
Mean		1.05	11.16	67.89	19.89	100.00	Mean		12.02	40.55	8.19	39.23	100.00
Std. deviation		0.69	9.27	2.09	8.22		Std. deviation		7.94	16.07	1.50	8.22	
Max.		1.83	21.75	70.14	24.83		Max.		21.18	53.61	9.34	46.88	
Min.		0.52	4.50	66.02	10.41		Min.		7.09	22.60	6.50	30.55	

El análisis por SEM-EDS permite cuantificar de manera eficaz las diferencias entre los dos tipos de partículas después del ensayo de decoloración. Mediante la utilización de un mayor porcentaje de calcio en la fabricación de las partículas, se consigue obtener un tamaño inferior que, aunque no sea significativo, podría influir en la eficiencia de la reacción. Además, la presencia de una mayor cantidad de carbono y la aparición de productos de la reacción, en las partículas con mayor porcentaje de calcio, podría reforzar la hipótesis de la coprecipitación del $CaCO_3$ y el tinte.

5. Conclusión

Mediante el proceso detallado en este trabajo se consiguió obtener partículas con tamaño micrométrico compuestas por fases intermetálicas Ca-Al.

El uso de calcio en forma no granulada o empleando gránulos de mayor tamaño, permitiría realizar la técnica melt spinning sin realizar una aleación previa, evitando la oxidación y, disminuyendo la variabilidad y tiempo de fabricación.

Los protocolos de caracterización definidos en el trabajo, permiten medir de manera cuantitativa y cualitativa las diferencias entre las partículas fabricadas y su eficiencia a la hora de degradar compuestos azoicos. Además, permiten obtener información del mecanismo de la reacción entre el tinte y las partículas fabricadas.

Las partículas fabricadas muestran una eficiencia excepcional a la hora de eliminar el RB-5 de la solución, siendo superior en las partículas con un mayor porcentaje de calcio. No obstante, la coloración azulada de las partículas después de la reacción, sugiere que la eliminación del tinte azoico es a causa de su adsorción sobre las partículas metálicas, lo que supondría un problema ya que el enlace azoico posiblemente permanezca intacto. Las partículas fabricadas podrían ser empleadas para precipitar el tinte y después realizar un tratamiento para romper el enlace azoico.

El mecanismo de eliminación sugerido es vía adsorción del grupo sulfonato a partir de calcio, donde el CaCO_3 podría jugar un papel fundamental ya que en los espectros DRX se observó en ambos casos la presencia de los picos que le corresponden. La presencia de CaCO_3 se puede confirmar por el aumento de pH producido en la solución y las diferencias en el porcentaje en peso de carbono observado en el espectro EDS, siendo significativamente superior en las muestras con mayor porcentaje de calcio.

Las partículas fabricadas no presentaron estructura amorfa, pero en la composición con mayor porcentaje de aluminio se consiguió obtener muestras nanocristalinas. La modificación de los parámetros de producción y de la composición atómica dentro del sistema Ca-Al podría permitir la obtención de partículas amorfas y comprobar si esto se corresponde con un aumento en la eficiencia en el proceso de decoloración.

El uso de partículas de Ca-Al en el proceso de decoloración del tinte azo Reactive Black 5 proporciona una cinética de decoloración muy rápida, en comparación con partículas metálicas de



otras composiciones y tamaños similares. El proceso de decoloración parece debido, al menos en una parte significativa, a la adsorción del tinte en la superficie de las partículas. Este proceso es diferente al observado típicamente en la utilización de partículas metálicas cero-valentes, donde la decoloración se produce por degradación de la molécula de colorante. Además, el aumento de pH durante la reacción es muy significativo. Así pues, a pesar de la gran eficiencia del proceso de decoloración, los materiales estudiados no producen una reacción similar a la obtenida con otros metales cero-valentes y pueden generar complicaciones adicionales en el tratamiento del agua. La extensión de este estudio a otras composiciones en el sistema Al-Ca y a otros protocolos de producción de partículas permitiría concluir si este tipo de material podría ser realmente útil en el tratamiento de aguas contaminadas.

6. Bibliografía

1. Drumond Chequer, F.M. et al. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. En: *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. 2013, ISBN 9789535108924. DOI 10.5772/53659.
2. Gupta, V.K. et al. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. En: *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2015, vol. 1, no. 1, p. 71-94. DOI 10.7508/gjesm.2015.01.007.
3. Arora, S. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. En: *Journal of Bioremediation & Biodegradation*. 2014, vol. 5, no. 3, p. 6199. ISSN 21556199. DOI 10.4172/2155-6199.1000e146.
4. Bokare, A.D., Chikate, R.C. y Rode, C. V. Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution Iron-nickel bimetallic nanoparticles for reductive degradation of azo dye Orange G in aqueous solution. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, vol. 79, no. March 2008, p. 270–278. DOI 10.1016/j.apcatb.2007.10.033.
5. Sanjay K. Sharma, ed. Green Chemistry For Dyes Removal From Waste Water: Research Trends and Applications. En: , *Green Chemistry For Dyes Removal From Waste Water: Research Trends and Applications*. 2015, p. 496. ISBN 978-1-118-72099-8.
6. Ventura-camargo, B.D.C. y Marin-morales, M.A. Azo Dyes : Characterization and Toxicity – A Review. En: *Textiles and Light Industrial Science and Technology*. 2013, vol. 2, no. 2, p. 85-103. ISSN 2304-943X.
7. López, C. et al. Tecnologías para el tratamiento de efluentes de industrias textiles. En: *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*. 2007, vol. 64, no. 531, p. 561-573. ISSN 0001-9704.
8. Forero, J.-E., Ortiz, O.-P. y Rios, F. Advanced oxidation processes as phenol treatment in industrial sewage. En: *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*. Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) - ECOPETROL S.A., 2005, vol. 3, no. 1, p. 97-109. ISSN 0122-5383.
9. *Assessing the Use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle Technology for Remediation at Contaminated*. 2009. Sean M. Cook Jackson State University,2009.
10. Wang, J. et al. Rapid Degradation of Azo Dye by Fe-Based Metallic Glass Powder. En: *Advanced*



Functional Materials. 2012, vol. 22, no. 12, p. 2567-2570. ISSN 1616301X. DOI 10.1002/adfm.201103015.

11. Patel, R. y Suresh, S. Decolourization of azo dyes using magnesium-palladium system. En: *Journal of Hazardous Materials*. 2006, vol. 137, no. 3, p. 1729-1741. ISSN 03043894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2006.05.019.

12. Bokare, A.D. y Choi, W. Zero-Valent Aluminum for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants. En: *Environmental Science & Technology*. 2009, vol. 43, no. 18, p. 7130-7135. ISSN 0013-936X. DOI 10.1021/es9013823.

13. Luo, X. et al. Enhanced degradation of azo dye by nanoporous-copper-decorated Mg – Cu – Y metallic glass powder through dealloying pretreatment. En: *Applied Surface Science*. 2014, vol. 305, p. 314-320. ISSN 01694332. DOI 10.1016/j.apsusc.2014.03.069.

14. Wang, J.-Q. et al. Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders. En: *Scientific Reports*. 2012, vol. 2, no. 418, p. 1-6. ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/srep00418.

15. Baricco, M. et al. Metastable phases and phase diagrams. En: *Metallurgia Fisica*. 2004, vol. 11-12, p. 2-8.

16. Okamoto, H. Al-Ca (aluminum-calcium) phase diagram. En: *Journal of Phase Equilibria*. 2003, vol. 24, no. 6, p. 580. ISSN 10549714. DOI 10.1361/105497103770331135.

17. Song, S. et al. Mechanism of the Photocatalytic Degradation of C.I. Reactive Black 5 at pH 12.0 Using SrTiO₃/CeO₂ as the Catalyst. En: *Environmental Science & Technology*. 2007, vol. 41, no. 16, p. 5846-5853. ISSN 0013-936X. DOI 10.1021/es070224i.

18. Wang, J.-Q. et al. Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders. En: *Scientific Reports*. 2012, vol. 2, p. 418. ISSN 2045-2322. DOI 10.1038/srep00418.

19. Bandara, J., Mielczarski, J.A. y Kiwi, J. Molecular Mechanism of Surface Recognition. Azo Dyes Degradation on Fe, Ti, and Al Oxides through Metal Sulfonate Complexes. En: *Langmuir*. 1999, vol. 15, no. 22, p. 7670-7679. ISSN 0743-7463. DOI 10.1021/la9900270.

20. Zarga, Y. et al. Study of calcium carbonate and sulfate co-precipitation. En: *Chemical Engineering Science*. 2013, vol. 96, p. 33-41. ISSN 00092509. DOI 10.1016/j.ces.2013.03.028.

Anexos

Anexo A. Difracción de rayos X: Lista de picos y patrones

Anexo B. Imágenes SEM y espectros EDS



Anexo A. Difracción de rayos X: Lista de picos y patrones

a) Partículas Al₉₀Ca₁₀ antes de la reacción.

Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
28,8131	271,75	0,4211	3,09605	13,84
28,8863	135,87	0,4211	3,09605	6,92
31,4457	1061,25	0,6858	2,84259	54,04
31,5259	530,62	0,6858	2,84259	27,02
32,4341	399,50	0,3274	2,75819	20,34
32,5170	199,75	0,3274	2,75819	10,17
32,9412	1567,48	0,6150	2,71688	79,81
33,0254	783,74	0,6150	2,71688	39,91
33,7775	130,75	0,0125	2,65150	6,66
33,8640	65,37	0,0125	2,65150	3,33
36,9614	518,46	0,4928	2,43008	26,40
37,0565	259,23	0,4928	2,43008	13,20
38,2540	974,60	0,5851	2,35089	49,62
38,3527	487,30	0,5851	2,35089	24,81
38,4192	1963,97	0,1106	2,34116	100,00
38,5184	981,99	0,1106	2,34116	50,00
41,1601	729,68	0,7212	2,19137	37,15
41,2670	364,84	0,7212	2,19137	18,58
43,9611	1673,63	0,1803	2,05802	85,22
44,0761	836,82	0,1803	2,05802	42,61
44,5988	614,63	1,6988	2,03006	31,30
44,7156	307,32	1,6988	2,03006	15,65
52,7190	597,85	0,9553	1,73490	30,44
52,8601	298,92	0,9553	1,73490	15,22
59,6740	291,13	0,7714	1,54823	14,82
59,8374	145,57	0,7714	1,54823	7,41
62,9968	165,39	1,2685	1,47433	8,42
63,1714	82,70	1,2685	1,47433	4,21
64,2241	291,86	0,3722	1,44908	14,86
64,4029	145,93	0,3722	1,44908	7,43
64,9762	377,95	0,5619	1,43412	19,24
65,1576	188,98	0,5619	1,43412	9,62
66,5272	21,18	1,0353	1,40439	1,08
66,7141	10,59	1,0353	1,40439	0,54
69,7557	138,53	0,8622	1,34708	7,05
69,9543	69,27	0,8622	1,34708	3,53
78,0249	339,00	0,7120	1,22369	17,26
78,2558	169,50	0,7120	1,22369	8,63
81,5819	356,75	0,6463	1,17909	18,16
81,8278	178,37	0,6463	1,17909	9,08

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-014-0428	65	Aluminum Calcium	0,000	0,483	Al4 Ca
*	01-085-1327	65	Aluminum	0,000	0,713	Al
*	00-001-1156	42	Aluminum Calcium	0,000	0,214	Al2 Ca

b) Partículas $\text{Al}_{90}\text{Ca}_{10}$ después de la reacción.

Peak List:

Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
31,0901	281,07	0,6605	2,87429	6,44
31,1693	140,54	0,6605	2,87429	3,22
32,5838	553,56	0,4272	2,74586	12,69
32,6671	276,78	0,4272	2,74586	6,35
36,6015	162,39	0,3955	2,45315	3,72
36,6956	81,20	0,3955	2,45315	1,86
37,9937	674,87	0,2733	2,36639	15,47
38,0917	337,44	0,2733	2,36639	7,74
41,7786	76,53	4,0000	2,16034	1,75
41,8873	38,26	4,0000	2,16034	0,88
43,9915	4361,12	0,1974	2,05666	100,00
44,1066	2180,56	0,1974	2,05666	50,00
59,4205	190,87	0,4723	1,55552	4,38
64,3516	626,69	0,3149	1,44772	14,37
77,8336	298,31	0,3936	1,22723	6,84
81,7051	809,38	0,2880	1,17762	18,56

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-004-0787	40	Aluminum, syn	0,000	0,042	Al
*	00-003-0893	31	Aragonite	0,000	0,035	Ca C O3
*	00-047-1292	30	Aluminum Oxide	0,000	0,013	Al2 O3
*	00-035-0121	33	Aluminum Oxide	0,000	0,047	Al2 O3
*	00-003-0670	18	Calcite	0,000	0,032	Ca C O3



c) Partículas $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$ antes de la reacción**Peak List:**

Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
28,3014	72,05	0,8647	3,15086	1,40
28,3732	36,02	0,8647	3,15086	0,70
33,8371	355,69	0,9948	2,64697	6,90
33,9237	177,85	0,9948	2,64697	3,45
43,9831	5156,60	0,1686	2,05704	100,00
44,0982	2578,30	0,1686	2,05704	50,00
46,7540	53,74	3,8959	1,94138	1,04
46,8771	26,87	3,8959	1,94138	0,52
50,4916	172,44	0,7131	1,80608	3,34
50,6259	86,22	0,7131	1,80608	1,67
64,2068	480,78	0,4363	1,44943	9,32
64,3855	240,39	0,4363	1,44943	4,66
81,5502	734,71	0,2827	1,17947	14,25
81,7960	367,35	0,2827	1,17947	7,12

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [$^{\circ}$ 2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-021-0155	36	Calcium Oxide	0,000	0,056	Ca O4
*	01-085-1327	15	Aluminum	0,000	0,018	Al

- Description = "Default - All ref. patterns possible"

d) Partículas $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$ después de la reacción.

Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
22,5654	174,34	0,7472	3,93713	4,57
28,8904	3812,61	0,1313	3,08794	100,00
28,9637	1906,31	0,1313	3,08794	50,00
30,8930	150,08	0,5790	2,89218	3,94
30,9717	75,04	0,5790	2,89218	1,97
35,4229	600,82	0,1808	2,53202	15,76
35,5138	300,41	0,1808	2,53202	7,88
38,8654	1009,00	0,1393	2,31530	26,46
38,9659	504,50	0,1393	2,31530	13,23
42,6013	899,55	0,1352	2,12050	23,59
43,9850	3731,35	0,1940	2,05695	97,87
44,1000	1865,68	0,1940	2,05695	48,93
46,5650	369,55	0,1359	1,94882	9,69
46,6876	184,77	0,1359	1,94882	4,85
47,0216	1059,51	0,1327	1,93095	27,79
47,1455	529,75	0,1327	1,93095	13,89
47,9861	1120,29	0,1395	1,89437	29,38
48,1128	560,14	0,1395	1,89437	14,69
55,2192	85,45	1,0660	1,66212	2,24
55,3681	42,73	1,0660	1,66212	1,12
56,8467	447,70	0,1487	1,61833	11,74
57,0009	223,85	0,1487	1,61833	5,87
60,2135	165,68	0,8632	1,53564	4,35
60,3787	82,84	0,8632	1,53564	2,17
64,1740	708,00	0,3603	1,45009	18,57
64,3526	354,00	0,3603	1,45009	9,28
65,2156	293,21	0,1379	1,42943	7,69
65,3978	146,60	0,1379	1,42943	3,85
69,2790	45,73	3,3949	1,35518	1,20
69,4758	22,86	3,3949	1,35518	0,60
81,5530	635,38	0,3028	1,17943	16,67
81,7988	317,69	0,3028	1,17943	8,33
83,3640	87,61	1,8713	1,15835	2,30
83,6178	43,81	1,8713	1,15835	1,15

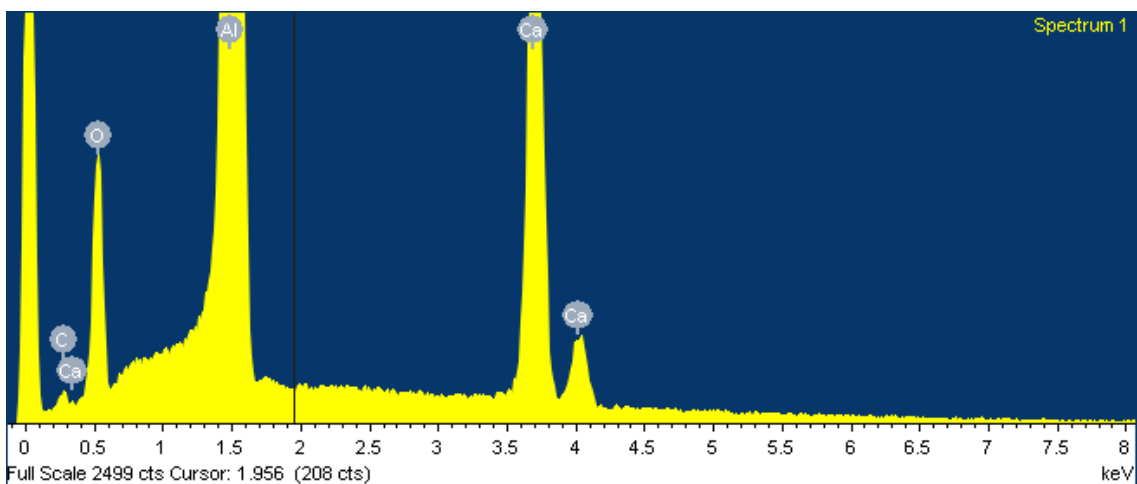
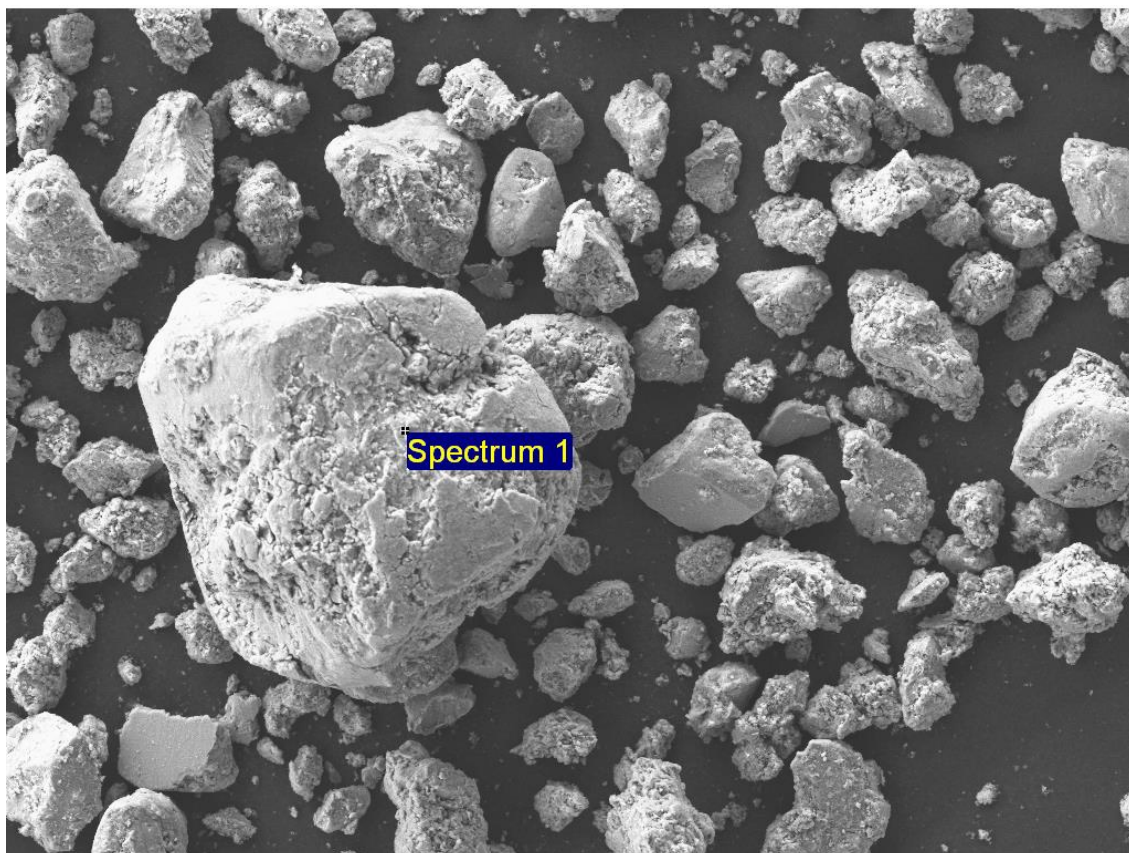
Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-003-0569	39	Calcite	0,000	0,327	Ca C O_3
*	00-003-0932	31	Aluminum	0,000	0,066	Al
*	01-075-0787	28	Corundum	0,000	0,149	$\text{Al}_2 \text{O}_3$



Anexo B. Imágenes SEM y espectros EDSa) Partículas $\text{Al}_9\text{O}_5\text{Ca}_{10}$ después de la reacción

$\text{Al}_9\text{O}_5\text{Ca}_{10}$ 7/23/2015 1:33:30 PM

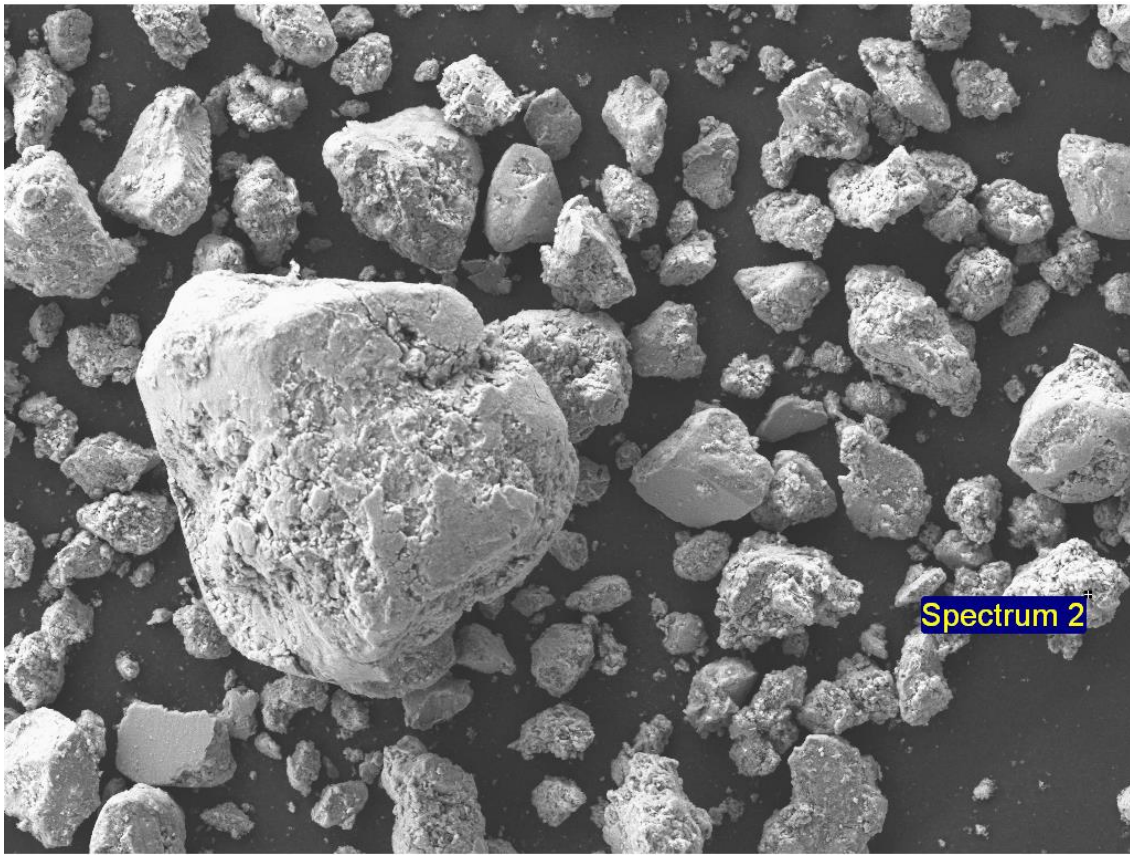
**INCA**

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona
UPC - BarcelonaTech



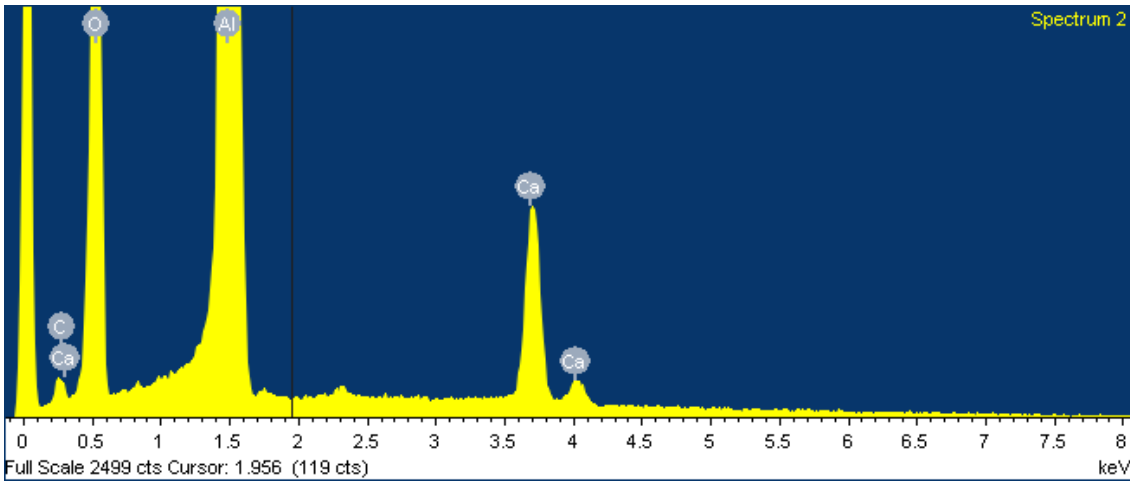
Al₉₀Ca₁₀

7/23/2015 1:33:39 PM



100µm

Electron Image 1

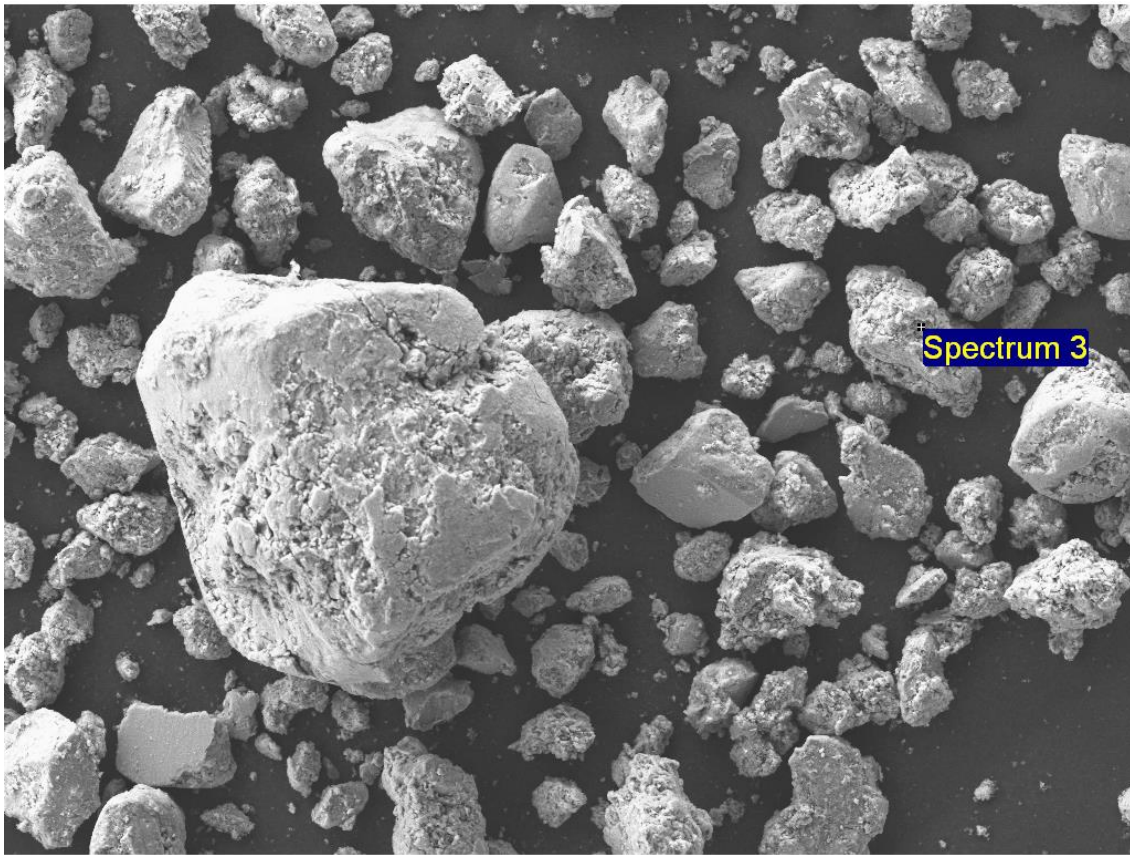


INCA



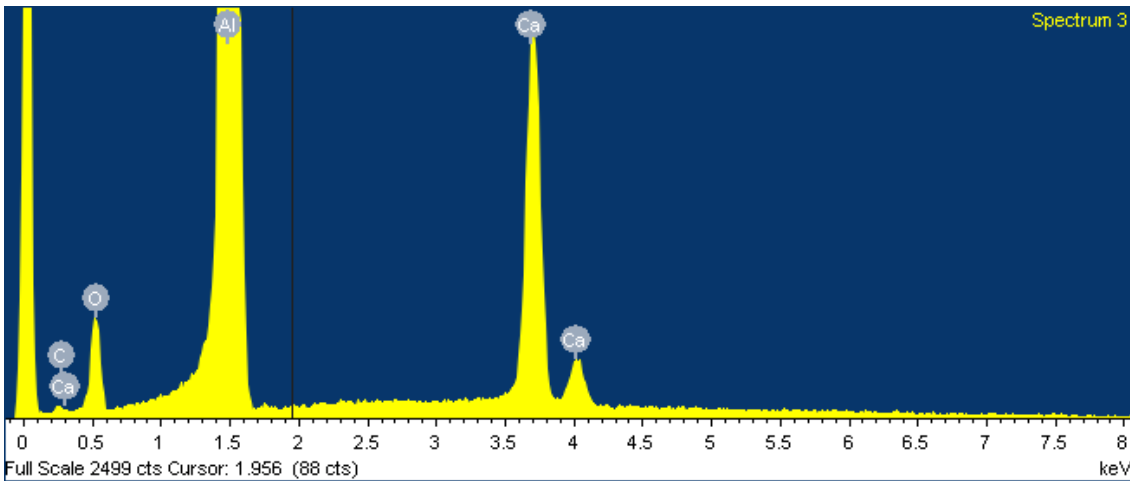
Al₉₀Ca₁₀

7/23/2015 1:33:46 PM



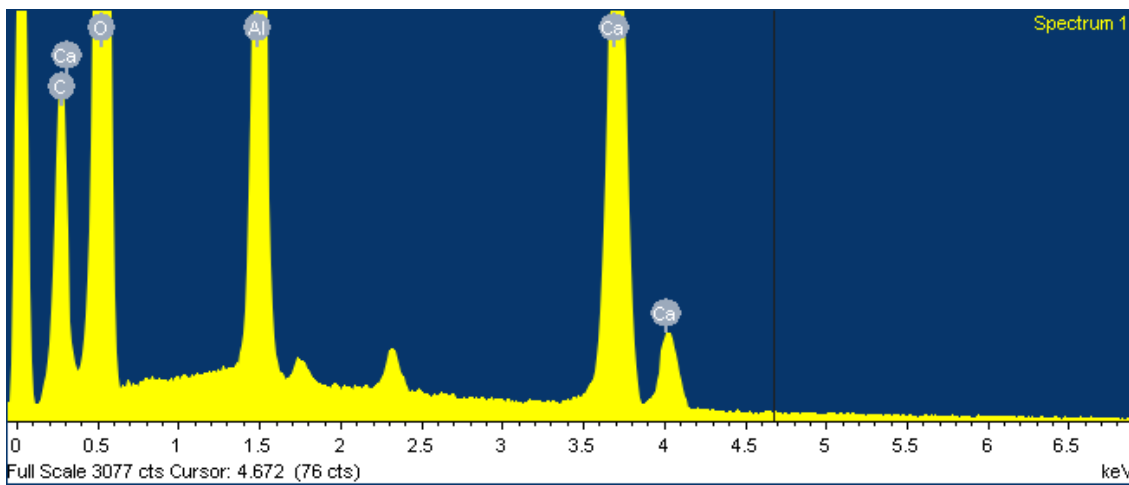
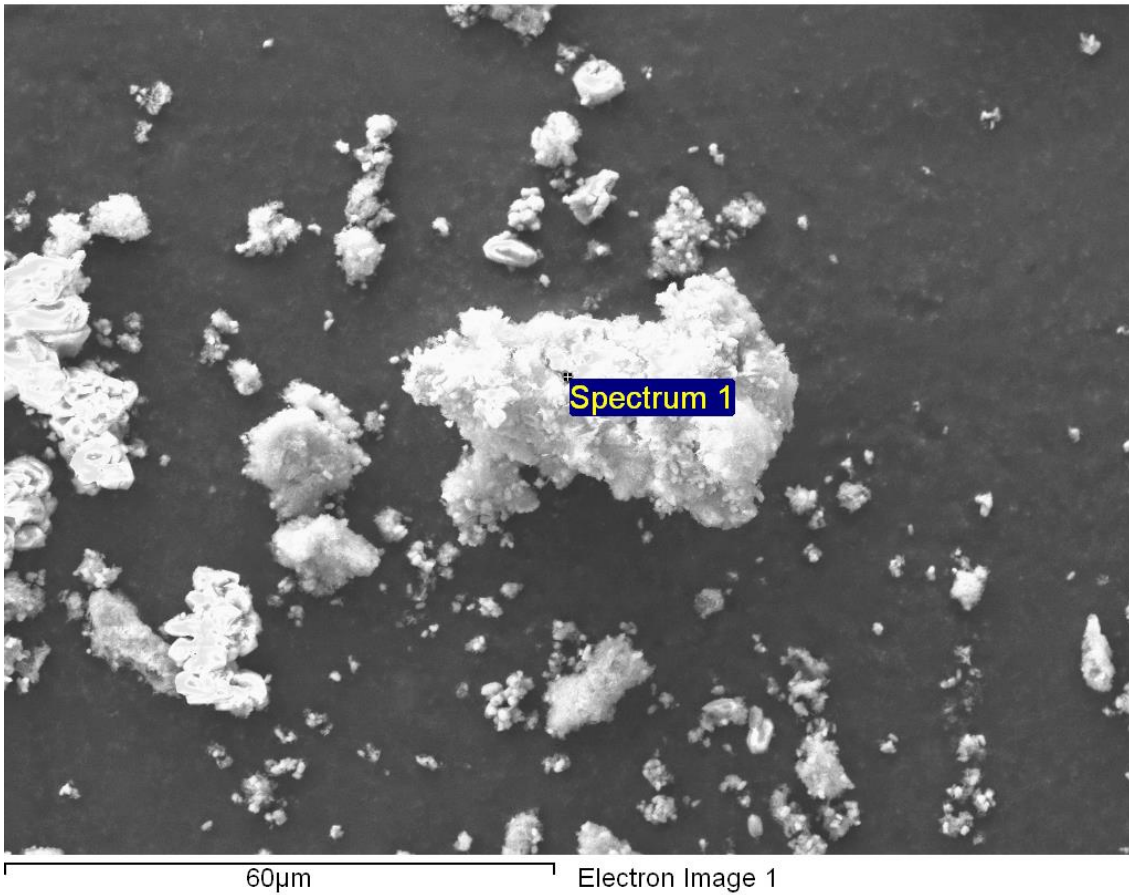
100µm

Electron Image 1



b) Partículas $\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$ después de la reacción

$\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$ 7/23/2015 12:50:37 PM

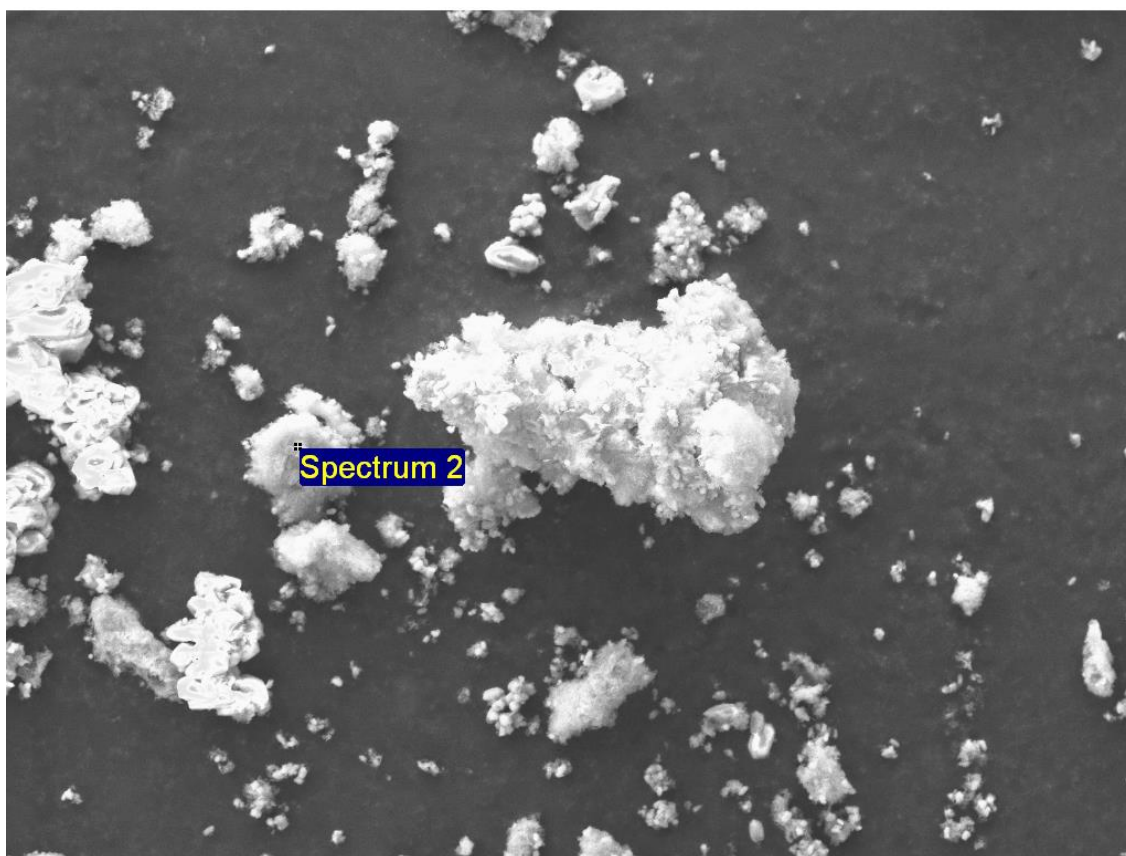


Inca



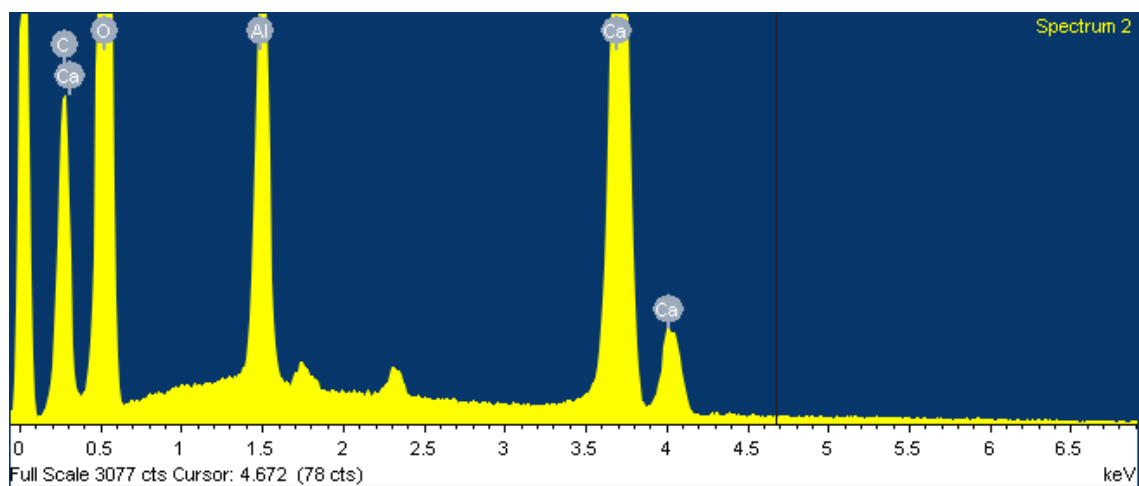
$\text{Ca}_{90}\text{Al}_{10}$

7/23/2015 12:50:43 PM



60µm

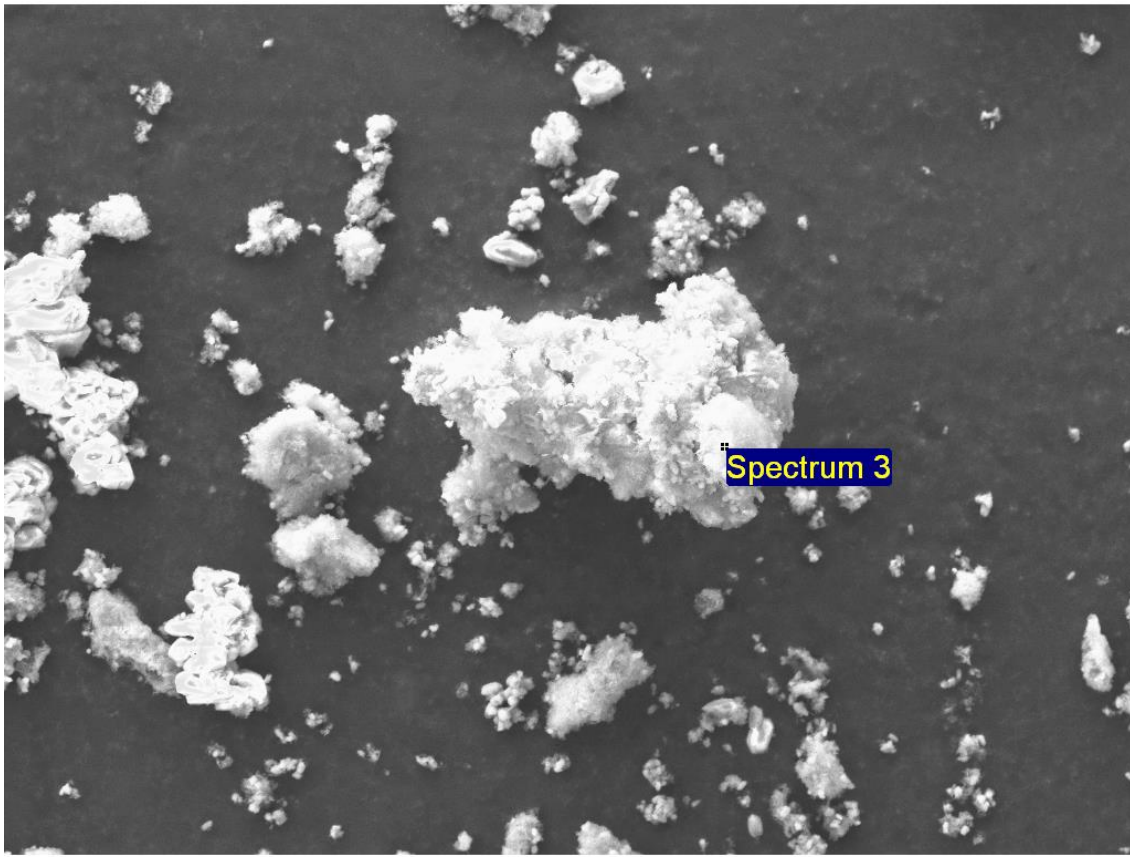
Electron Image 1



INCA

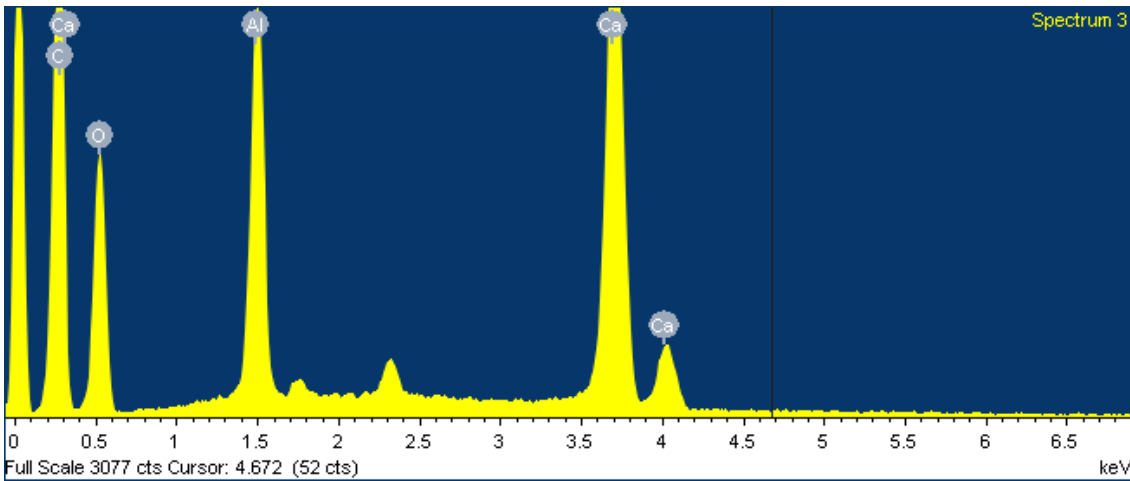
Ca₉₀Al₁₀

7/23/2015 12:50:49 PM



60µm

Electron Image 1



INCA

