

ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN MAGNÉTICA DE PLATA CON MATERIALES MESOPOROSOS MODIFICADOS CON MAGNETITA: MS-NH₂-Fe₃O₄

Negrete Díaz Andrés (1), Carmen Salazar Hernández (2), Ma. Mercedes Salazar Hernández (3)

¹[Escuela del Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato; enlassombras03@hotmail.com]

²[UPIIG-IPN; msalazarh@ipn.mx]

³[Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] [merce@ugto.mx.]

Resumen

El presente trabajo, muestra la síntesis y caracterización de materiales híbridos mesoporosos de sílice diamino funcionalizados modificados con magnetita y obtenidos a partir de precursores de bajo costo y la evaluación de su capacidad de adsorción de plata en sistemas acuosos. El material denominado MSNHNH₂, mostró una adsorción de plata favorable con una Q_0 de 19.76 mgg⁻¹ de acuerdo al modelo de Langmuir y un calor de adsorción acorde al modelo de Tempkin de 0.816 KJmol⁻¹. La cinética de adsorción del material se lleva a cabo bajo el modelo de segundo pseudo orden y el ajuste de los datos al modelo de difusión intraparticular sugiere que el proceso de adsorción de la plata es gobernado tanto por la difusión externa como la intraparticular.

Abstract

This work, shows the synthesis and characterization of hybrid mesoporous silica polyamine functionalized and modified with magnetite from low cost precursors. The silver adsorption capacity of this materials was evaluated in aqueous systems. The material called MSNHNH₂, showed a favorable silver adsorption with a Q_0 of 19.76 mgg⁻¹ according to the Langmuir model and an adsorption heat according to the Tempkin model was of the 0.816 KJmol⁻¹. The kinetics of adsorption of the material is carried out under the second pseudo order model and the adjustment of the data to the intraparticle diffusion model suggests that the silver adsorption process is governed by both external and intraparticle diffusion.

Palabras Clave

Sílice Mesoporosa, Magnetita, Adsorción de Plata

INTRODUCCIÓN

Los materiales mesoporosos e híbridos mesoporosos de sílice han mostrado un interés particular en la recuperación de iones metálicos debido a su alta estabilidad química y térmica, nula hinchazón con los disolventes (acuosos), cinéticas de sorción rápidas y alta selectividad. Estos materiales se han propuesto para la remoción y pre-concentración de algunos metales pesados como son el Co(II), Cu(II), Cu(I), Pb(II), Cr(VI) entre otros iones metálicos [1-8] y entre otras aplicaciones.

La síntesis de estos materiales, suele llevarse a cabo mediante el proceso sol gel, utilizando directores de estructura iónicos o neutros y como precursor del óxido de la red, en el caso de la sílice los precursores más comunes son los alcóxidos de silicio como el tetraetóxido de silicio o TEOS, que comúnmente son compuestos costosos que desfavorece la aplicación de estos materiales a nivel industrial. Algunas alternativas para la obtención de sílice mesoporosa de bajo costo implica el uso de precursores de bajo costo como el silicato de sodio o alcóxidos de silicio obtenidos directamente de sílice.

El presente trabajo, muestra la obtención de sílice mesoporosa de bajo costo obtenida a partir de silicato de sodio y su modificación con grupos diamino para el anclaje de magnetita en su estructura y los estudios de adsorción de plata con estos materiales. Se evaluó la capacidad de adsorción de la plata mediante los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Tempkin, así como la cinética de adsorción mediante los modelos cinéticos de primer y segundo pseudo orden y el modelo de difusión intraparticular de Weber-Morris.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis y Caracterización de la sílice mesoporosa (MS)

La sílice mesoporosa fue sintetizada mediante proceso sol gel utilizando como precursor de la red $\text{Si}(\text{OH})_4$, obtenido a partir de silicato de sodio con ayuda de una columna de intercambio catiónico. La MS es obtenida mediante procesos hidrotérmicos utilizando como director de estructura al Pluronic P-123.

Síntesis de Magnetita (Fe_3O_4)

La síntesis de la magnetita, fue realizada mediante técnicas de precipitación. En un matraz de fondo redondo de 250 mL son colocados 5.27 g de FeSO_4 (n mol) y 2.7 g de FeCl_3 (n moles) y son disueltos en 50 mL de HCl 0.2 M, una vez disueltas las sales el sistema es llevado a un pH de 10-11 con NH_4OH y es colocado a reflujo por 24 h. Al término de este tiempo el sólido es recuperado y lavado con 2 porciones de 10 mL de agua destilada y etanol y colocado en la estufa a 75°C por 12 h para su secado.

Obtención de la MS-NH NH_2 - Fe_3O_4

La modificación de la sílice con grupos diamino fue realizada por métodos de post-síntesis utilizando como precursor del grupo orgánico al 3-(aminopropil)metildimetoxisilano. La modificación fue realizada en un 20% mol y el anclaje de la magnetita en el material, se realizó colocando bajo reflujo por 12 h 20 g de la sílice diamino modificada (MS-NH NH_2) con 2.5 g de magnetita, al término de dicho tiempo la sílice es recuperada por filtración lavada con 10 mL de etanol y acetona y secada a 75°C .

Estudios de Adsorción de plata (I)

La evaluación de la capacidad de adsorción de plata (I) fue realizada determinando las cinéticas de adsorción en intervalos de 10 minutos por 1 hora con soluciones estándares de AgNO_3 a diferentes concentraciones (100-500 ppm). Se colocaron 0.1 g del material con 10 mL de una solución a 100, 200, 300 o 500 mgL^{-1} de Ag y se determinó a los tiempos antes mencionados la concentración residual de plata en la disolución mediante espectrometría de absorción atómica.

La capacidad de adsorción de la plata fue determinada mediante la ecuación 1, en donde q_t es la carga al tiempo t , C_0 y C_t , son las concentraciones de plata en la disolución iniciales y al tiempo t en mgL^{-1} , V el volumen de muestra utilizada (L) y m la masa de material utilizado en g.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Ecuación 1

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1a, muestra la caracterización por FTIR de la sílice modificada con los grupos diamino (MSNHNH₂) e impregnada con magnética (MSNHNH₂Fe₃O₄). Las vibraciones de la red $\nu\text{Si-O-Si}$, $\nu\text{Si-OH}$, δSiOH y δSiO , se observan a 1079, 791 y 456 cm^{-1} respectivamente. Las vibraciones correspondientes a los grupos amino en el material se observaron a 3433.3 y 1656 cm^{-1} ($\nu\text{N-H}$ y $\delta\text{N-H}$); se observó en el material modificado con la magnetita un corrimiento a menor energía para la vibración correspondiente a la $\delta\text{N-H}$ de 1656 a 1644.76 cm^{-1} , lo que sugiere la adsorción de la magnetita mediante las interacciones de los grupos amino con la hierro de la magnetita. La SEM-EDS del material, mostró la distribución homogénea de la magnetita en el material (Figura 1 b).

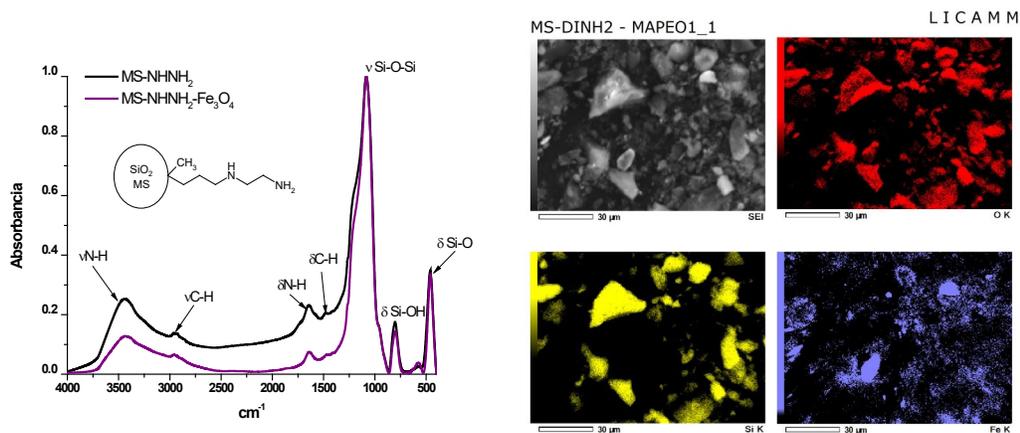


Figura 1: Caracterización por FTIR de la MS-NHNH₂ y la MS-NHNH₂Fe₃O₄ (a) y SEM-EDS (b)

Los estudios de adsorción de la plata se evaluaron con disoluciones stock de plata en un intervalo de concentración de 100 a 500 mgL^{-1} , la Figura 2a, muestra las isoterms de adsorción encontradas, observándose un equilibrio de adsorción a partir de los 20 min, independiente de la concentración de plata inicial en la disolución. Los porcentajes de remoción del metal en la disolución fueron cuantitativos a concentraciones bajas del metal (100 mgL^{-1}) y moderadas entre el 87-75% a concentraciones de 200-500 mgL^{-1} (Figura 2b).

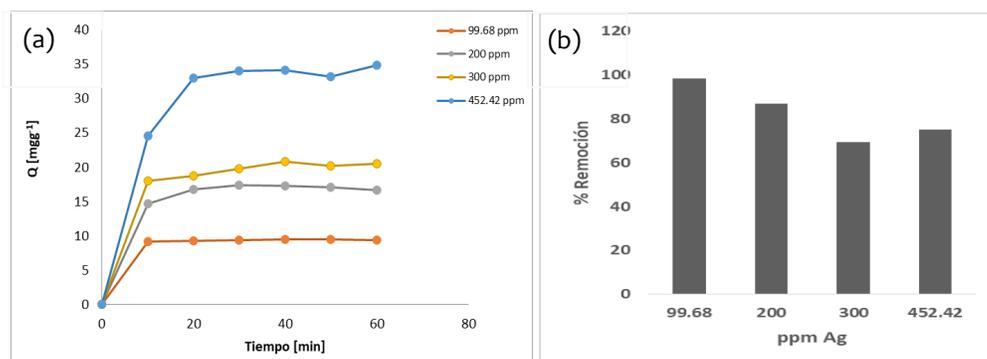


Figura 2: Isotermas de Adsorción de Ag con la MS-NHNH₂Fe₃O₄ (a) y Capacidad de Remoción de Ag (b)

El análisis de las isotermas experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin se evaluó y en la Tabla 1 se resumen los parámetros y las ecuaciones de dichos modelos [9]. La Figura 3, muestra los datos experimentales y el ajuste de estos a los modelos antes mencionados, se observa un buen ajuste a los modelos de Langmuir y Tempkin; tanto el modelo de Langmuir como el de Freundlich mostraron una adsorción favorable, los parámetros de la adsorción con respecto a dichos modelos se resumen en la Tabla 2, en donde puede recalcarse el valor de la carga máxima que muestra el modelo de Langmuir de 19.76 mg g⁻¹, así como un calor de adsorción calculado por el modelo de Tempkin de 0.816 KJ mol⁻¹.

Tabla 1: Modelos de Adsorción

Modelo de Adsorción	Ecuación	Observaciones
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	Propone la adsorción en monocapa y no considera las interacciones sorbato-sorbato y sorbato-adsorbente. El tipo de adsorción es clasificada por el coeficiente de reparto (R_L) propuesto por Webber [ref], el cual indica una adsorción favorable para valores de $0 < R_L < 1$, desfavorable para $R_L > 1$, lineal para una $R_L = 1$ e irreversible para $R_L = 0$.
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Describe una adsorción reversible en multicapas en una superficie heterogénea, la magnitud de $1/n$ es una medida de la intensidad de la adsorción, valores de $1/n < 1$ indican una quimio-adsorción y valores de $1/n > 1$ indican una adsorción cooperativa.
Tempkin	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$ $B = \frac{RT}{b}$	Toma en cuenta las interacciones adsorbente-adsorbato, asume que el calor de adsorción es función de la temperatura y de las moléculas que forman la monocapa. El coeficiente B, está asociado con el calor de adsorción.

El ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de primer y segundo pseudo orden, así como al modelo de difusión intra-particular propuesto por Weber, se resumen en la Tabla 3, en donde se observa un mejor ajuste de los datos al modelo de segundo pseudo orden, siendo este el que gobierna el proceso de adsorción. El análisis de los datos al modelo de difusión intra-particular mostro 2 pendientes en el sistema sugiriendo que son tanto la difusión externa como la difusión intra-particular los fenómenos que gobiernan la adsorción de la plata en el sistema.

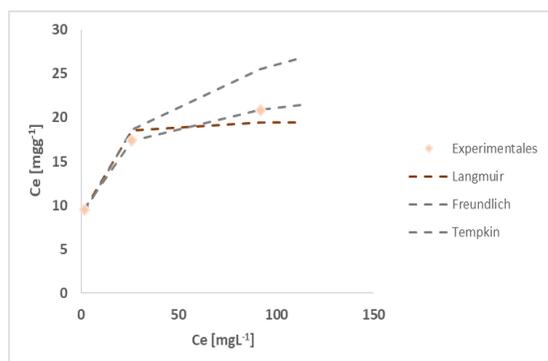


Tabla 2: Parámetros experimentales del ajuste de los datos de adsorción de la Ag con la MSNHNH₂Fe₃O₄

Modelo de Adsorción	Parámetros		
	Langmuir	Q ₀ [mgg ⁻¹]	K _L [Lmg ⁻¹]
19.76		0.588	0.9869
Freundlich	1/n	K _F [mgg ⁻¹ (L/mg) ^{1/n}]	R ²
	0.2504	8.216	0.8761
Tempkin	A [Lg ⁻¹]	b [KJmol ⁻¹]	R ²
	19.51	0.816	0.999

Figura 3: Ajuste de los datos experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Tempkin.

Tabla 3. Resumen del ajuste de los Datos Experimentales a los Modelos Cinéticos de Primer y Segundo pseudo-Orden y al Modelo de Difusión Intraparticular

C ₀ [mgL ⁻¹]	Primer orden					Segundo Orden				Difusión Intraparticular	
	Q _e ^{exp}	Q _e ^{teor}	R ²	K ₁ [min ⁻¹]	Δq(%)	Q _e ^{teor}	R ²	K ₂ [mgg ⁻¹ min ⁻¹]	Δq(%)	KI[mgg ⁻¹ min ^{-0.5}]	R ²
100	9.5	4.03	0.7738	0.1297	21.78	9.48	0.9999	0.4694	0.079	2.896	1
200	17.4	12.58	0.9801	0.1344	10.48	17.06	0.9983	0.2032	0.738	4.649	1
300	19.8	14.36	0.8709	0.1445	10.38	20.79	0.9985	0.0452	1.88	5.698	1
452.4	33.99	39.82	0.9763	0.1751	6.48	35.33	0.9952	0.0162	1.49	7.505	0.9982

CONCLUSIONES

La adsorción de plata en la MSNHNH₂Fe₃O₄ es favorable de acuerdo a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich, observándose un calor de adsorción de acuerdo al modelo de adsorción de Tempkin de 0.816 KJmol⁻¹. La cinética de adsorción en este sistema se lleva a cabo mediante el modelo de segundo pseudo orden y de acuerdo al modelo de difusión intraparticular el sistema es gobernado por difusión externa e intraparticular.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo, desean agradecer a la Universidad de Guanajuato por el apoyo económico otorgado al proyecto titulado "Recuperación de plata de efluentes de cianuración con materiales mesoporosos modificados con Fe₃O₄ de bajo costo" y a Q. Daniela Moncada por su apoyo en la caracterización de los materiales utilizados en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Surendra Parambadath, Aneesh Mathew, Mary Jenisha Barnabas, Su Yeon Kim, Chang-Sik Ha "Concentration-dependant selective removal of Cr(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous mixtures using 5-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde Schiff base-immobilised SBA-15" J. Sol-Gel Sci Technol (2016) 79:426-439. DOI 10.1007/s10971-015-3923-x
- [2] Xin Huang, Yanpin Wang, Xuepin Liao, Bi Shi "Adsorptive Recovery of Au³⁺ from Aqueous Solution Using Bayberry Tannin-Immobilized Mesoporous Silica" Journal of Hazardous Materials (2010) 183: 793-798. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.096
- [3] Isabel Sierra and Damián Pérez-Quintanilla "Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: an approach to analytical applications" Chem. Soc. Rev., 2013, 42: 3792-3807
- [4] Jal P K, Patel S, Mishra B K "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metals ions" Talanta (2004) 62: 1005-1028.
- [5] Zaitseva Nataliya, Zaitsev Vladimir, Walcarius Alain "Chromium (VI) Removal via Reduction-Sorption on Bi-Functional Silica Adsorbents" Journal of Hazardous Materials (2013) 250-251: 454-461. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.019>
- [6] Manish Kumar Dinker, Prashant Shripad Kulkarni "Recent Advances in Silica-Based Materials for the Removal of Hexavalent Chromium: A Review" J. Chem. Eng. Data (2015) 60(9): 2521-2540. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00292
- [7] Salazar-Hernández M. M.; Salazar-Hernández C.; Elorza-Rodríguez E.; Juárez Ríos H., "The Use of Mesoporous Silica in the Removal of Cu(I) from the Cyanidation Process" Journal of Materials Science (2015) 50:439-446.
- [8] O. Abdelwahab, N.K. Amin "Adsorption of phenol from aqueous solutions by Luffa cylindrica fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies" Egyptian Journal of Aquatic Research (2013) 39: 215-223.
- [9] Foo K. Y., Hameed B. H. "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems" Chemical Engineering journal (2010) 156: 2-10.