

SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS POLIFUNCIONALIZADOS DE BAJO COSTO PARA LA REMOCIÓN DE METALES

Michel Guadalupe Vázquez Campa (1), Raúl Miranda Áviles (2), Ma. Mercedes Salazar Hernández (3)

¹Escuela del Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato; michelgua-10@hotmail.com

²Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, rmiranda66@gmail.com

³Departamento 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 amino funcionalizados y modificados con magnetita, obtenidos a partir de precursores de bajo costo y la evaluación de su capacidad de adsorción de plata en sistemas acuosos. El material denominado MSNH₂, mostró una adsorción de plata favorable con una Q_0 de 30.12mgg⁻¹ y un ΔG de -33.45 KJmol⁻¹ de acuerdo al modelo de Langmuir y un calor de adsorción acorde al modelo de Tempkin de 0.288 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 MSNH₂, showed a favorable silver adsorption with a Q_0 of 30.12 mgg⁻¹ according to the Langmuir model and an adsorption heat according to the Tempkin model was of the 0.288 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, amino funcionalizada, Magnetita, Adsorción de Plata

INTRODUCCIÓN

Los procesos de adsorción son comúnmente utilizados para la recuperación de contaminantes en efluentes acuosos tales como; iones metálicos (Cu, Pb, Zn, Au, etc.), aniones, fármacos y compuestos orgánicos entre otros [1-6]. Existen una gran diversidad de materiales adsorbentes que van desde los biomateriales como por ejemplo cascara de arroz, salvado de trigo entre otros, óxidos metálicos, carbón activado y materiales nanoestructurados. Entre los materiales nanoestructurados se encuentran los materiales mesoporosos (MS) e híbridos mesoporosos de sílice, que suelen ofrecer una alta selectividad a los iones a adsorber entre otras ventajas [4], sin embargo una limitante que presentan estos materiales es su alto costo por lo que su obtención a partir de precursores de bajo costo es un plus en la síntesis de estos materiales.

Una de las aplicaciones a nivel industrial que presenta el proceso de adsorción es la recuperación de valores metálicos (Au y Ag) de las soluciones ricas de cianuración en los procesos de extracción de oro y plata de sus minerales, comúnmente se utiliza como adsorbente al carbón activado; entre los problemas que presentan en dicho proceso, es la pérdida de valores por la generación de finos durante el proceso, es por ello que entre las propuestas que se han manejado en los procesos hidrometalúrgicos se encuentran el uso de materiales adsorbentes modificados con magnetita, que puedan ser utilizados para la recuperación de valores mediante procesos de concentración magnética[7-9].

El presente trabajo, muestra la obtención de sílice mesoporosa de bajo costo obtenida a partir de silicato de sodio y su modificación con grupos amino 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 $\text{MS-NH}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

La modificación de la sílice con grupos diamino fue realizada por métodos de post-síntesis utilizando como precursor del grupo orgánico al 3-(aminopropil)-trimetoxisilano. La modificación fue realizada con un 20% mol y el anclaje de la magnetita en el material, se realizó colocando bajo reflujo por 12 h 20 g de la sílica amino funcionalizada (MS-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.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización por FTIR de la sílice modificada (MS-NH_2) e impregnada con magnética ($\text{MSNH}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$), se muestra en la Figura 1a. Las vibraciones de la red $\nu\text{Si-O-Si}$, $\nu\text{Si-OH}$, δSiOH y δSiO , se observan a 1072, 802.2 y 466.3 cm^{-1} respectivamente; mientras que las vibraciones correspondientes a los grupos amino en el material se observaron a 3637-3102 y 1646.4 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 1646.4 a 1660.6 cm^{-1} , lo que sugiere la adsorción de la magnetita mediante interacciones con los grupos amina del material. La caracterización por SEM-EDS del material impregnado con la magnética, Figura 1 b, muestra la distribución de esta asociada a la materia orgánica distribuida no homogéneamente en la superficie del material.

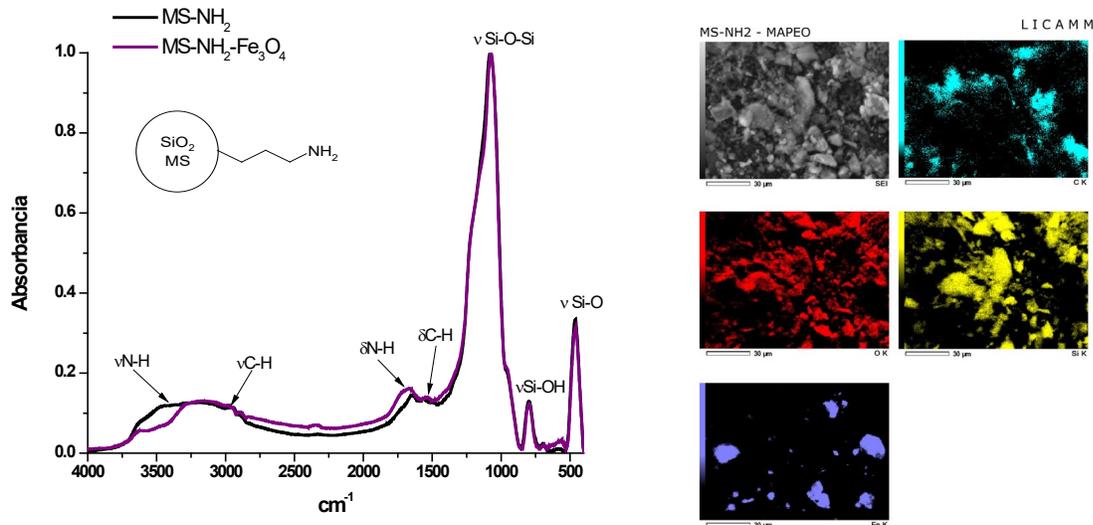


Figura 1: Caracterización por FTIR de la MS-NH_2 y la $\text{MS-NH}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a) y SEM-EDS (b)

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 isotermas 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 alrededor del 90% en un intervalo de concentración de 100-300 mgL^{-1} y moderadas a 500 mgL^{-1} del 75 % (Figura 2b).

El ajuste de los datos experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir (Ecuación 2), Freundlich (Ecuación 3) y Tempkin (Ecuación 4) [10], se muestra en la Figura 3, en donde no se observa una correlación de los datos experimentales con el modelo de adsorción de Freundlich, observándose una buena correlación con los modelos de Langmuir y Tempkin.

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad B = \frac{RT}{b} \quad \text{Ecuación 4}$$

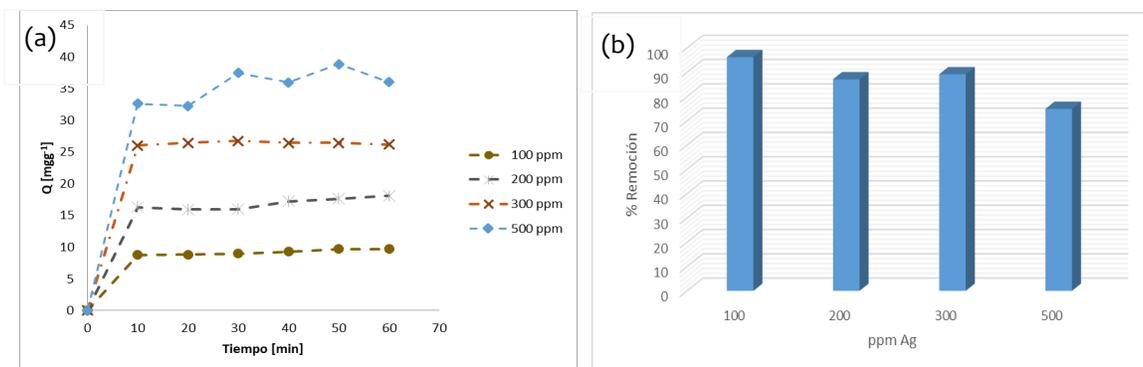


Figura 2: Isotermas de Adsorción de Ag con la MS-NHNH2Fe3O4 (a) y Capacidad de Remoción de Ag (b)

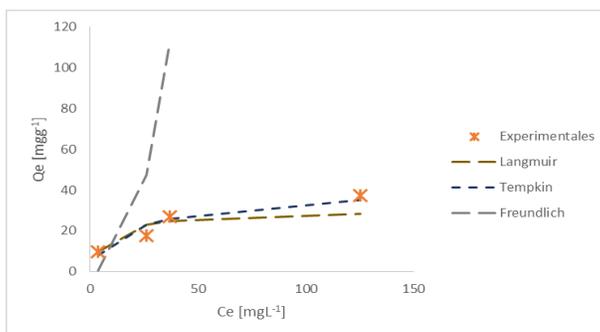


Figura 3: Ajuste de los datos experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Tempkin.

La Tabla 1, resume los parámetros observados para los modelos de Langmuir y Tempkin que mostraron una buena correlación con los datos de adsorción experimentales. De acuerdo al factor de reparto obtenido a partir de la Ecuación 5, la adsorción de la plata en el sistema fue favorable con valores en un rango de 0.076-0.016. La determinación del ΔG de la adsorción a partir de la Ecuación 6, mostro un valor de $-33.47 \text{ KJmol}^{-1}$, observándose un proceso de adsorción exotérmico y el calor de adsorción determinado por el modelo de Tempkin fue de 0.288 KJmol^{-1} .

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\Delta G = -RT \ln 55.5 K_L \quad \text{Ecuación 6}$$

En donde R_L es el factor de reparto, K_L la constante de Langmuir (Lmg^{-1}) y C_0 la concentración inicial de la disolución en mgL^{-1} ; ΔG , energía libre de Gibbs (Jmol^{-1}), R la constante de los gases (8.314 Jmol^{-1}) y T la temperatura absoluta.

Tabla 2: Parámetros experimentales del ajuste de los datos de adsorción de la Ag con la MSNHH₂Fe₃O₄

Modelo de Adsorción	Parámetros		
Langmuir	Q₀ [mgg⁻¹]	K_L [Lmg⁻¹]	R²
	30.12	0.122	0.9242
Tempkin	A [Lg⁻¹]	b [KJmol⁻¹]	R²
	0.699	0.288	0.9124

El ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de primer y segundo pseudo orden así como al modelo de difusión intraparticular propuesto por Weber (ecuaciones 7,8 y 9), 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 intraparticular mostro 2 pendientes en el sistema sugiriendo que son tanto la difusión externa como la difusión intraparticular los fenómenos que gobiernan la adsorción de la plata en el sistema.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_s - q_t) \quad \text{Ecuación 7;}$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_s - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 8;}$$

$$q_t = f(t^{0.5}) \quad \text{Ecuación 9}$$

Tabla 3. Ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de primer, 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	K1 [min ⁻¹]	Δq (%)	Q _e ^{teor}	R ²	K ₂ [gmg ⁻¹ min]	Δq (%)	Ki [mgg ⁻¹ min ^{-0.5}]	R ²
100	9.7	7.44	0.9265	0.788	8.79	9.79	0.9976	0.0778	0.35	2.781	1
200	17.62	15.58	0.9472	0.089	4.36	18.11	0.9956	0.034	1.06	5.149	1
300	26.76	16.67	0.8787	0.221	14.25	26.59	0.9999	0.544	0.232	8.237	1
500	37.47	23.57	0.5607	0.0548	14.02	37.59	0.9938	0.0245	0.124	10.325	1

CONCLUSIONES

La adsorción de plata en la MSNH₂Fe₃O₄ es favorable de acuerdo al modelo de Langmuir con una carga máxima de 30.12 mgg⁻¹, y un ΔG de -33.45 KJmol⁻¹. El calor de adsorción determinado a partir del modelo de Tempkin fue de 0.288 KJmol⁻¹. La cinética de adsorción de este sistema se lleva a cabo mediante un modelo de segundo pseudo orden, el estudio de los datos cinéticos al modelo de difusión intraparticular mostraron más de 1 pendiente, lo que implica que son tanto la difusión externa como la intraparticular las que gobiernan el proceso de adsorción de la plata en dicho material.

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] 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.
- [6] 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>
- [7] Henrique E. Toma "Magnetic nanohydrometallurgy: a nanotechnological approach to elemental sustainability" *J. Name* (2013), 17: 2027-2042.
- [8] Ulisses Condomitti, Andre Zuin, Alceu T. Silveira, Koiti Araki, Henrique E. Toma "Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized supermagnetic nanoparticles" *Hydrometallurgy* (2012) 125-126: 148-151.
- [9] Sabrina da N. Almeida, Henrique E. Toma "Neodymium(III) and Lanthanum(III) separation by magnetic nanohydrometallurgy using DTPA functionalized magnetic nanoparticle" *Hydrometallurgy* (2016) 161: 22-28.
- [10] Foo K. Y, Hameed B. H. "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems" *Chemical Engineering journal* (2010) 156: 2-10.