

Uso de Materiales Porosos de Silice en la remoción de Cr(III)

Moises Gutiérrez Valtierra, Carmen Salazar Hernández, Martín Caudillo González y Ma. Mercedes Salazar Hernández

M. Gutiérrez, C. Salazar, M. Caudillo y M. Salazar

Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato; Ex Hacienda San Matías S/N, colonia San Javier Guanajuato, Gto. CP 36000.

UPIIG-IPN

merce@ugto.mx

M. Ramos.,O. Rivas.,(eds.). Ciencias Multidisciplinarias, Proceedings-©ECORFAN- Valle de Santiago, Guanajuato, 2015.

Abstract

In recent decades the use of mesoporous silica hybrid materials for the removal of metals from aqueous effluents has shown great interest, due in large part to the high stability and selectivity that these materials are present.

This paper presents the synthesis and characterization of mesoporous and hybrid mesoporous silica obtained from $\text{Si}(\text{OH})_4$. Superficial mesoporous area has a $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, while the material has an area aminofuncionalizado $171 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, functionalized material characterization ^{13}C NMR CP-MAS solid state guarantee the presence of the 3-amino propyl in the material structure, which has a 33.5% change determined by TGA. The use of the hybrid material mesoporous silica, amino funcionalizado as adsorbents of Cr (III) shows a capacity of 22.5 mgg^{-1} , according to set Langmuir model and favorable adsorption kinetics adsorción metal by material is rapid equilibrium is reached in 20 minutes.

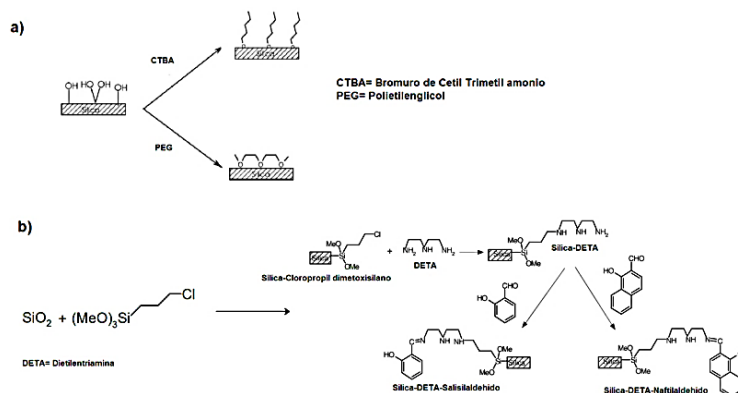
10 Introducción

En los últimos años los materiales meso-porosos ordenados en base a sílice han presentado un interés especial, dentro de la ciencia y tecnología de los materiales, en gran parte debido a las numerosas aplicaciones que estos presentan. Estos materiales se han utilizado como soportes catalíticos, soportes cromatográficos, materiales adsorbentes, bio-recervorio de fármacos e inmovilizador de enzimas o proteínas, entre otras aplicaciones (Asefa et col., 2012; Barton et col. 1999; Lee et col. 1998; Fie-Yee et col., 2009; Gill et col., 2001, Hartman et col. 2005; Tran et col. 2011). La gran diversidad de aplicaciones que estos presentan, se debe en gran parte a la alta estabilidad química y térmica de la sílice, que permite que esta pueda involucrarse tanto en procesos biológicos como químicos sin intervenir en estos.

La aplicación de estos materiales como adsorbentes o matrices cromatográficas en aplicaciones ambientales ha mostrado un interés especial, en gran parte debido a las altas áreas superficiales ($400\text{-}900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) que suelen presentar este tipo de materiales (MCM-41, SBA-15), así como su estructura porosa ordenada; sin embargo la mayor aplicación en este ámbito, se ha observado con materiales híbridos mesoporosos, en donde la modificación superficial y de los poros de estos materiales se realiza con grupos ácidos o básicos fuertes que funcionan como puntos de interacción con el analito que se desea adsorber o remover (Jal P. K. et col. 2004). Estos materiales suelen ofrecer una alta selectividad química, mecánica y térmica, así como un proceso de sorción rápido y una nula hinchazón. (Jal et col. 2004)

La modificación de estos materiales puede realizarse mediante metodologías de post-síntesis, vía reacciones de condensación con los grupos silanoles (Si-OH) de la superficie de la sílice y la matriz orgánica que se desea insertar (Esquema Ia) o bien vía la condensación o inserción de grupos de cross linkend ($\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ o $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$, donde R representa el grupo orgánico de interés y $\text{X} = \text{Cl}$), que permiten la inserción de una matriz orgánica de interés (Esquema Ib) (Jal P.K. et col., 2004). Dicha matriz orgánica anclada a la sílice, puede permitir la derivatización del grupo funcional incluido a diversos grupos funcionales que se deseen en la matriz inorgánica para las diversas aplicaciones de esta (Esquema I). Entre los grupos funcionales que frecuentemente se utilizan en la modificación de estas superficies, se encuentran grupos tales como el grupo amino, ácido carboxílico, tiol y alilo entre otros. Se ha reportado la inmovilización de grupos quelantes tan complejos como el Cyanex 272 o alamine 336 entre otros (Jal P.K. et col., 2004). La modificación de la sílice con este tipo de grupos orgánicos han permitido la separación selectiva de metales tales como el $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ag}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ entre otros (Jal P.K. et col., 2004).

Gráfico 10 Rutas de modificación para la sílice mesoporosa: a) Condensación vía Si-OH y b) Modificación vía la inclusión de grupos de cross-linkend. (Jal P.K. et col., 2004)



Entre las desventajas que presentan este tipo de materiales, se encuentra su alto costo, ya que los precursores de la matriz inorgánica (SiO₂) suelen ser alcóxidos de silicio tales como el tetrametoxisilano (MTEOS) o tetraetoxisilano (TEOS), entre otros, dichos precursores son costosos debido a que su obtención se realiza típicamente a partir de clorosilanos que son obtenidos mediante el proceso directo en el cual, está involucrada la reducción carbo-térmica de la sílice a silicio elemental, el cual posteriormente reacciona con Cl₂ o RCl (R=alquil, aril, alil) para obtener una mezcla de clorosilanos o alquil, aril silanos (compuestos primarios de silicio, *proceso directo*) que son separados por destilación fraccionada y utilizados como precursores para la síntesis de los diversos derivados de silicio de interés (alcóxidos, polisilanos, polisiloxanos, etc.)

Siendo el costo la principal desventaja que presentan estos materiales, se ha buscado el uso de precursores de la matriz inorgánica que no involucren el proceso directo, en este tema se ha propuesto la síntesis de alcóxidos de silicio a partir de sílice y polioles (Salazar et col. 2009; Chang et col. 2000, Piboonchaist et col., 1999). En estas propuestas se han obtenido alcóxidos de silicio derivados de polioles y algunos de estos derivados se han propuesto como precursores de materiales microporosos, como por ejemplo zeolitas (Piboonchaist et col., 1999); estos materiales se han sintetizado por rutas sintéticas de sol gel asistidas por microondas. En otros casos, por ejemplo los alcóxidos derivados del etilenglicol y polioles se han propuesto como excelentes precursores de meso-porosos que involucren la adsorción de biomoléculas (Hartman et col. 2005).

Otra ruta sintética para la obtención de meso-porosos, que no involucra precursores de silicio obtenidos a partir del proceso directo es el uso de silicato de sodio o una combinación de este y TEOS. Recientemente Gutiérrez et col. (Muñoz 2010) reportaron la obtención de mesoporosos utilizando como precursor el Si(OH)₄ obtenido a partir de silicato de sodio en una columna de intercambio iónico, esta metodología presenta como ventaja el hecho de no contener en el sistema iones metálicos que pueden interferir en la encapsulación o adsorción de analitos, principalmente biomoléculas, por otro lado el hecho de sintetizar el meso-poroso a partir de una especie hidrolizada de silicio (con alto contenido de grupos Si-OH) implica la eliminación del uso de un catalizador de hidrólisis, por ejemplo HCl, que es el comúnmente utilizado en estos procesos, esta condición favorece la bio-encapsulación de biomoléculas en la matriz, garantizando la protección de sus estructuras terciarias y capacidad catalítica.

Esta última ruta sintética propone el uso de resinas de intercambio, para la obtención del Si(OH)₄. En el presente estudio se muestran los resultados obtenidos en la síntesis de mesoporoso e híbridos mesoporosos a partir del Si(OH)₄ y su uso como adsorbentes de Cr(III).

10.1 Materiales y Metodologías

Los reactivos utilizados en la síntesis de los materiales fueron grado reactivo, La caracterización de los materiales sintetizados se realizó mediante las siguientes técnicas:

Caracterización por FTIR: La caracterización química de los materiales por espectroscopía de infrarrojo se realizó en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100. Los espectros reportados fueron el promedio de 32 scans, con resolución de 4 cm^{-1} y empleando una ventana espectral de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$.

Estudios de Adsorción y Desorción de N_2 : La caracterización textural de los materiales se realizó mediante el estudio de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K en un equipo Micrometric ASAP-2010. Las muestras fueron desgasificadas previo a su análisis a 100 °C y 71 mmHg . El área superficial fue determinada bajo el modelo de BET y el análisis de la distribución de poros se determinó mediante el modelo de BJH.

Caracterización por TGA: La caracterización del % cerámico en los materiales híbridos sintetizados se realizó por estudios de TGA-DTA, en un rango de temperatura de $25\text{-}1000\text{ °C}$ en un equipo Perkin Elmer Instrument SII Diamond TG/DTA Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer.

Carcterización por RMN ^{13}C -CPMAS: La caracterización de los materiales híbridos por RMN en sólidos de ^{13}C se realizó en un equipo Varían de 600 MHz AR-Premium COMPACT bajo la secuencia de CP-MAS adquiriendo 120 scans.

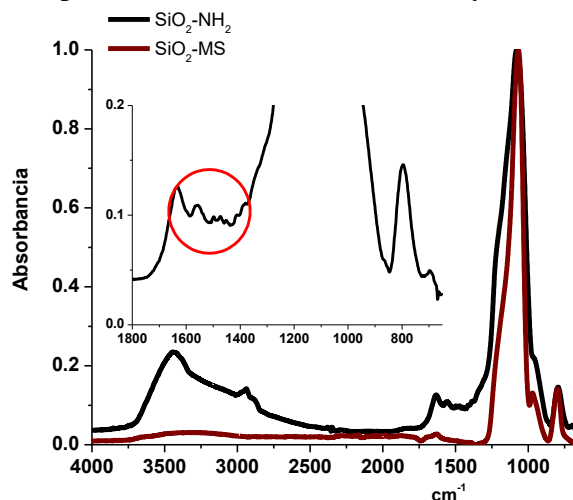
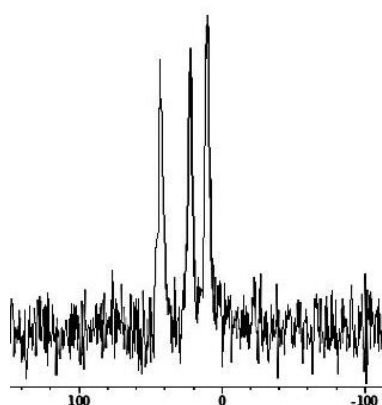
Síntesis de la $\text{SiO}_2\text{-MS}$: La síntesis del material mesoporoso de sílice ($\text{SiO}_2\text{-MS}$) fue obtenida a partir de Si(OH)_4 , el cual es generado mediante el paso de una solución de silicato de sodio al 25 % V por una columna de intercambio iónico (DOWEX 50WX8-11, malla 20-50) y se recolecta la fracción ácida entre un pH de 2-3 de acuerdo a la metodología reportada por Muñoz (Muñoz, 2010). El mesoporoso es obtenido mediante técnicas hidro-térmicas utilizando Pluronic P123 (PMav= 5800, EO20-PO170-EO20) como surfactante o director de estructura y como precursor de sílice el Si(OH)_4 . Se obtuvieron materiales meso-porosos tipo SBA-15 con un área superficial de $900\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Síntesis de la $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$: La obtención del híbrido mesoporoso se realizó mediante técnicas de post-síntesis utilizando como precursor de la cadena orgánica el 3-aminopropiltrimetoxisilano, en una proporción del 15 % en mol. En un matraz bola de 1 boca, se suspenden 0.1 mol de $\text{SiO}_2\text{-MS}$ en 50 mL de etanol grado reactivo y se adicionan bajo agitación constante 0.015 moles de 3-aminopropiltrimetoxisilano y se deja en agitación la mezcla por 15 minutos al termino de este tiempo se adicionan 0.5 mL de NH_4OH al sistema y este es colocado a reflujo por 24 h; posteriormente el sólido resultante es filtrado y lavado con 10 mL de etanol y 5 mL de acetona y secado a 90 °C por 12 h.

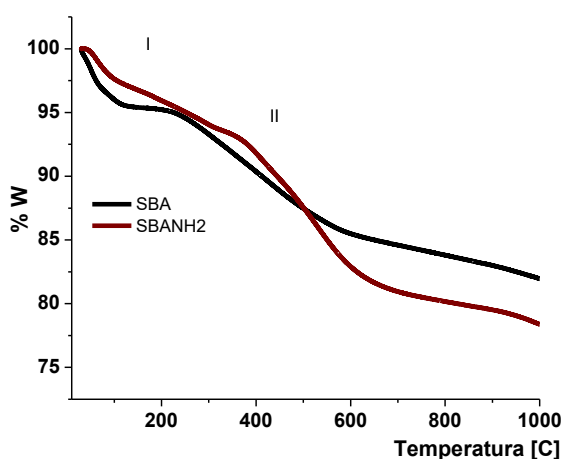
Estudios de adsorción de Cr(III): Los estudios de adsorción de Cr(III) se realizaron en lote, siguiendo la concentración residual del cromo en la solución por absorción atómica. Se utilizó una solución sintética de Cr(III) contruida a partir de $\text{CuOH}\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

10.2 Resultados y Discusión

La Figura, muestra la caracterización por FTIR de la $\text{SiO}_2\text{-MS}$ y la $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, en donde se observan las vibraciones de $\nu\text{Si-O-Si}$, $\delta\text{Si-OH}$, $\delta\text{Si-O-Si}$ de la sílice a 1067 , 967 y 802 cm^{-1} respectivamente, la presencia de la materia organica en la estructura del material se muestra con las vibraciones de $\nu\text{N-H}$, $\nu\text{C-H}$ y $\delta\text{C-H}$ a 3500 , $2941\text{-}2867$ y $1492\text{-}1377.7\text{ cm}^{-1}$ (Figura 10). La confirmación de la materia orgánica en el material se realizó mediante estudios de RMN de ^{13}C en sólidos, en donde se observan los 3 carbonos alifáticos correspondientes al grupo 3-aminopropil anclado a la superficie de la sílice a 11.7, 23.3 y 43.3 ppm (Figura 10.1).

Figura 10 Espectros de FTIR de la SiO₂-MS y de la SiO₂-NH₂.**Figura 10.1** Espectro de RMN de ¹³C CP-MAS de la SiO₂-NH₂.

Los estudios por TGA-DTA de la SiO₂-NH₂, mostraron dos pérdida de peso en los rangos de temperatura de 70-100°C que corresponde a la pérdida de agua fisisorbida (Pico I, Figura 10.3) y de 300-700°C (Pico II, Figura 10.3), que corresponden a la pérdida de la materia orgánica presente en el material y que corresponde a un 33.5 % de modificación (Figura 10.3).

Figura 10.2 TGA de la SiO₂-MS y SiO₂-NH₂.

La caracterización de las propiedades texturales de los materiales, se realizó mediante estudios de adsorción y desorción de N₂. La Figura 10.3, muestra las isotermas de adsorción y desorción de N₂ de la sílice mesoporosa (SiO₂) y de la sílice modificada (SiO₂-NH₂), mostrando ambos materiales una isoterma tipo IV y un lazo de histéresis tipo H₂ de acuerdo a la IPAC (Figura 10.3 (a)), característicos para materiales mesoporosos.

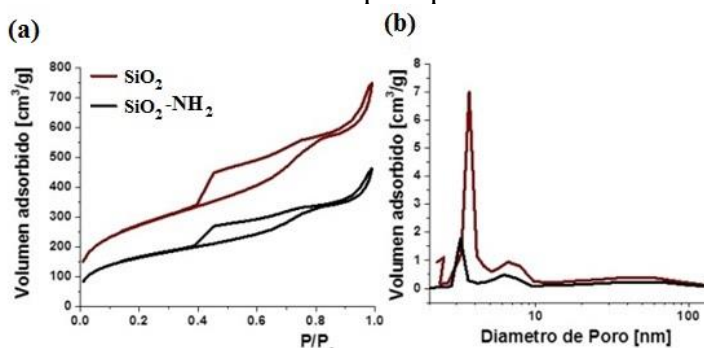
El análisis de la distribución del tamaño del poro mediante el modelo de BJH, se muestra en la Figura 10.3 (b), en donde puede observarse para ambos casos una distribución bimodal con poros mayoritarios a 2.9 nm y a 7 nm. La Tabla 10, resume las propiedades texturales de los materiales, observándose una disminución de prácticamente el 82.5% del área superficial del material al ser modificado, mientras que el volumen de poro promedio solo presenta una disminución del 66.4 % al anclarse los grupos aminos en la superficie del mineral.

Tabla 10 Propiedades texturales de la SiO₂-MS y la SiO₂-NH₂.

*Valores determinados a partir del análisis de la t-plot.

	SiO ₂ -MS	SiO ₂ -NH ₂
ABET [m ² g ⁻¹]	977.6	171.0
V _{poro} [cm ³ g ⁻¹]	1.1	0.37
D _{poro} promedio [nm]	4.6	8.6
*A _{microporo} [m ² g ⁻¹]	94.8	-
*V _{microporo} [cm ³ g ⁻¹]	0.0377	-

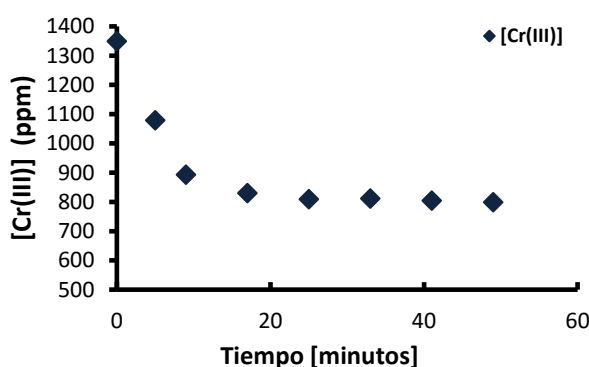
Figura 10.3 (a) Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la SiO₂-MS y la SiO₂-NH₂; (b) Análisis de la distribución del tamaño de poro por el método de BJH.



Estudios de Adsorción de Cr(III)

Los estudios de adsorción de cromo, se realizaron con sulfato de cromo monobásico, que es la especie de cromo que se utiliza en el proceso de curtido de pieles, la determinación de la capacidad de adsorción de la SiO₂-NH₂, se evaluó inicialmente con la concentración promedio de cromo que presentan los efluentes de salida del proceso de curtido, el cual es de 1348 ppm. La Figura 10.4, muestra la caída de la concentración del cromo residual en la solución con respecto al tiempo de contacto, en donde puede observarse que el equilibrio de la adsorción se lleva a cabo a los 20 minutos de contacto, presentando una remoción del 66.7% del cromo presente en la solución, estos resultados muestran la factibilidad del uso de este material en la remoción de Cr(III) de efluentes acuosos.

Figura 10.4 Cinética de la adsorción de Cr(III) con la SiO₂-NH₂.



El estudio de la capacidad de adsorción de cromo, se evaluo determinando las isotermas de adsorción a temperatura ambiente (Figura 10.5). La capacidad de carga máxima del material se determino de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir (Ec. 10).

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

Donde:

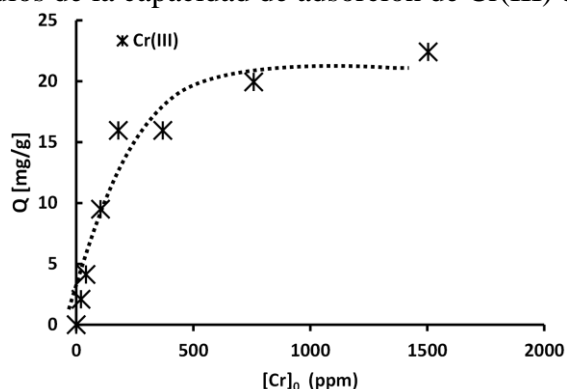
q_e es la carga al equilibrio en el sistema [mgL^{-1}]

Q_0 es la carga máxima del sistema [mgg^{-1}]

K_L es la contante de Langmuir [Lg^{-1}]

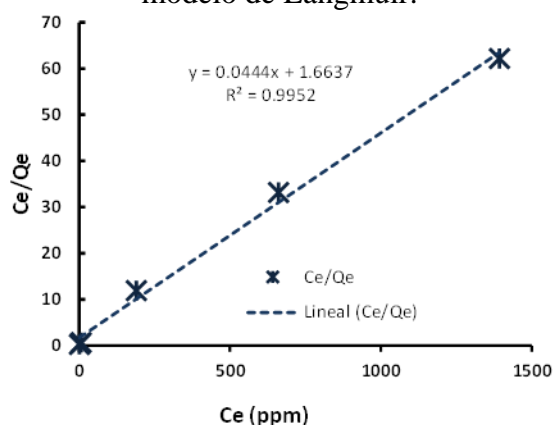
C_e es la concentración del sorbato al equilibrio en la solución [mgL^{-1}]

Figura 10.5 Estudios de la capacidad de adsorción de Cr(III) con la $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.



La Figura 10.6, muestra el ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de Langmuir, estos resultados mostraron una carga máxima de 22.5 mgg^{-1} y una K_L de 0.0267 Lg^{-1} (Figura 10.6).

Figura 10.6 Ajuste de los datos experimentales de adsorción de Cr(III) con la $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ al modelo de Langmuir.

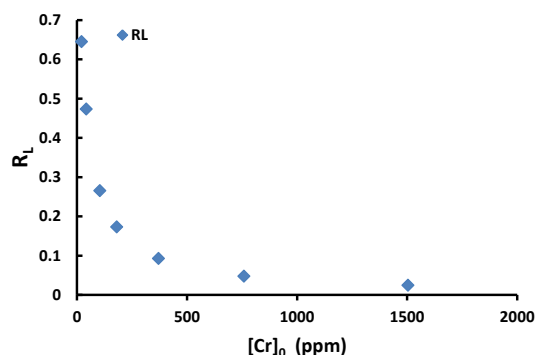


La naturaleza del tipo de adsorción de acuerdo al modelo de Langmuir, es determinado evaluando el factor de reparto (R_L) de acuerdo a la Ec.10.1; en donde C_0 se refiere a la concentración inicial del cromo en la solución y K_L a la constante de Langmuir determinada a partir del ajuste de los datos experimentales a dicho modelo (Foo K. Y et col., 2010; Li M. et col. 2014, Hu Z. et col. 2012). Para procesos cuyo valor de la $R_L > 1$, implican procesos de adsorción desfavorables, mientras que procesos con $R_L = 1$ indican procesos de adsorción lineal, valores de $0 < R_L < 1$ implican procesos de adsorción favorables y valores de $R_L = 0$ implican procesos de adsorción irreversibles (Foo K. Y et col., 2010; Li M. et col. 2014, Hu Z. et col. 2012).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Los valores del factor de reparto, para la adsorción de Cr(III) en la SiO₂-NH₂, mostraron un intervalo de valores entre 0.64 – 0.02 en función de la concentración inicial del cromo en la solución, mostrándose una adsorción favorable tendiente a la quimiadsorción a medida que la concentración del cromo inicial aumenta (Figura 10.7).

Figura 10.7 Evaluación del R_L, en la adsorción de Cr(III) con la SiO₂-NH₂.



10.3 Conclusiones

El Si(OH)₄, como precursor de sílice permite mediante procesos hidrotérmicos utilizando el P-123 como director de estructura, la obtención de sílices mesoporosas con áreas altas de 900 m²g⁻¹, dichos mesoporosos pueden fácilmente ser modificados con grupos quelantes como es el 3-aminopropil, mediante técnicas de postsíntesis utilizando diversos alquilsilanos como precursores de la matriz orgánica. La capacidad de adsorción de la sílice modificada (SiO₂-NH₂), fue evaluada frente a soluciones sintéticas de Cr(III) en medios acuosos, observándose capacidad máxima de adsorción de 22.5 mgg⁻¹ y una adsorción favorable.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Dr. Gerardo González García del Cinvestav-Mérida por su apoyo en la adquisición de los espectros de RMN de ¹³C en estado sólido, así mismo se desea agradecer a la Universidad de Guanajuato y la DAIP por su apoyo económico en la elaboración de este trabajo (Proyecto 427/2014).

10.4 Referencias

- Asefa Tewodros, Tao Zhimin (2012). Biocompatibility of Mesoporous Silica Nanoparticles, *Chem. Res. Toxicol.* 25, 2265–2284
- Barton Thomas J., Bull Lucy M., Klemperer Walter G., Loy Douglas A., McEnaney Brian, Misono Makoto, Monson Peter A., Pez Guido, Scherer George W., Vartuli James C., Yaghi Omar M. (1999). Tailored Porous Materials, *Chem. Mater.* 11, 2633-2656.
- Chang H., Tamaki R., Laine R. M., Babonneau F., Chujo Y., Treadwell D. R. (2000) Neutral alkoxy silanes from silica, *J. Am. Chem. Soc* 122, 10063-10072.
- Fei-Yee Yeoh, Akihiko Matsumoto, Toshihide Baba (2009). Facile synthesis of sulfo-functionalized mesoporous silica with strong acidity by temperature-controlled calcination, *J Porous Mater* 16, 283–289.
- Foo K Y, Hameed B H (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156, 2-10.
- Gill Iqbal (2001). Bio-doped Nanocomposite Polymers: Sol-Gel Bioencapsulates, *Chem. Mater.* 13, 3404-3421

Hartmann Martin (2005). Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis, *Chem. Mater.* 17, 4577-4593

Hartmann S., Brandhuber D., Hüsing Nicola (2007). Glycol-Modified Silanes: Novel Possibilities for the Synthesis of Hierarchically Organized (Hybrid) Porous Materials, *Acc. Chem. Res.* 40, 885–894.

Hu Z, Zhang X, Zhang D, Wang J-X (2012). Adsorption of Cu^{2+} on amine-functionalized mesoporous silica brackets, *Water Air Soil Pollut* 223: 2743-2749.

Iler R. K. “The Chemical of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica” Edit. Wiley: 1979.

Kruk Michal, Jaroniec Mietek (2001). Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials, *Chem. Mater.* 13, 3169-3183.

Lee J. S., Deorkar N. V., Tavlarides L. L. (1998). Adsorption of Copper Cyanide on Chemically Active Adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2812-2820

Li M, Li M-Y, Feng Ch-G, Zeng Q-X “Preparation and Characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution” *Applied Surface Science* (2014) 314: 1063-1069

Muñoz Hurtado Joaquín. “Síntesis de Ácido Silícico in situ y efecto de la dietanolamina como agente de moldeado en el proceso sol-gel”. Tesis de licenciatura en Químico. Universidad de Guanajuato. (Diciembre de 2010).

Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. (2004). Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta* 62, 1005–1028.

Piboonchaisit Pensri, Wongkasemjit Sujitra, Laine R. M. (1999). A Novel Route to Tris(silatranyloxypropyl)amine Directly from Silica and Triisopropanolamine, Part I, *Science Asia* 25, 113-119.

Salazar-Hernández Ma. Mercedes, Leyva-Ramírez Marco Antonio, Gutiérrez J. Alfredo (2009). Neutral alkoxy silanes from silica gel and N-phenyldiethanolamine, *Polyhedron* 28, 4044–4050.

Tran Daniel N., Kenneth Balkus J. Jr. (2011). Perspective of Recent Progress in Immobilization of Enzymes, *ACS Catal.* 1, 956–968.