



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO CIENCIAS QUÍMICAS

Trabajo de Tesis Doctoral:

***“Síntesis y caracterización de sílices
mesoporosas híbridas para ser
utilizadas como nuevos adsorbentes en
la remoción de metales pesados de
matrices acuosas”***

Lic. Pedro Pablo Martin

***Director: Dr. Marchetti, Sergio G.
Co-director: Dr. Fellenz, Nicolás A.***

Año: 2018

*“No se puede enseñar nada a un hombre;
solo se le puede ayudar a encontrar la respuesta
dentro de sí mismo”*
Galileo Galilei.

*“Cuando las actitudes superan nuestras habilidades,
aún lo imposible se hace posible.”*
John Maxwell

A mi familia
A Cami

Agradecimientos

Escribir estas últimas líneas indica que llego a su fin una etapa más de mi formación académica. Han pasado muchos momentos, nervios, preocupaciones y tristezas hasta la alegría y felicidad por ver publicados los resultados experimentales en un “paper”, participar de un proyecto de investigación o simplemente obtener un buen ajuste de las isothermas. Sin embargo, lo más importante de todo este tiempo fueron las personas que me han acompañado en este largo camino. Sin todos ellos esto no hubiese sido posible.

En primer lugar, quisiera agradecer al Dr. Nicolás Fellenz por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, por todas las enseñanzas recibidas, los momentos compartidos, el apoyo y dedicación prestada en todo momento y por haber sido mi “Director” de Tesis. Gracias por ayudarme cuando las cosas no salían bien y hacerme ver que no hay resultados buenos ni malos, solo hay que saber interpretarlos. Gracias también por los consejos, no solo sobre ciencias e investigación sino también de la vida y por sobre todo gracias por tu paciencia y ayuda brindada en esta última etapa, se valora muchísimo.

Agradezco al Dr. Gustavo Marchetti por la predisposición, la confianza, dedicación y paciencia y por haber aceptado dirigir esta tesis. Quiero agradecer también a todo su grupo de trabajo quienes siempre me recibieron de la mejor manera cuando tuve que ir realizar tareas experimentales a La Plata y me ayudaron en todo momento. Gracias Vasco, Florcita, Nacho, Dolly, Andrea y las “Vir” por los lindos momentos compartidos.

Gracias a la Dra. Florencia Agosto y a la Lic. Sol Ripetta por la ayuda prestada en todo momento, por formar un lindo grupo de trabajo y por hacer amenas todas las horas en el laboratorio.

Agradecer a mis amigos incondicionales: Romy, Pao, Dany, Lucas, Gime, Daia, Mariana y Pablin por siempre estar presentes en cada momento cuando los necesito, y a pesar de la distancia y del tiempo transcurrido desde mi partida de La Pampa no cambió nunca esta gran amistad.

Quiero agradecer a mis padres y mis hermanos, por estar siempre a mi lado, apoyándome en todas las decisiones, aguantándome en los malos momentos y siempre ayudándome en todos los aspectos. ¡Gracias, los adoro y amo!

No me puedo olvidar, especialmente de Cami y su familia, Patricia, José, Jessica, Matías y “los abuelos”, quienes siempre han estado a mi lado y me han hecho sentir que tengo otra familia que me quiere y cuida. A todos ¡gracias!

Por último quiero agradecer a la persona más especial de mi vida, a Cami. Gracias infinitas por todo lo que haces por mí cada día y sobre todo por haberme ayudado en este último tiempo y darme siempre aliento para seguir y no bajar nunca los brazos. Gracias por

todo el aguante, sé que no fue fácil. Gracias mi vida por ser mi amiga, la mejor compañera y mi novia! ¡Te Amo infinitamente!.

Índice

Introducción General	pag. 1
Capítulo I – Antecedentes Bibliográficos	pag. 3
1.1. Contaminación del agua	pag. 3
1.1.1 Metales pesados	pag. 4
1.1.2. Técnicas de tratamiento de aguas residuales con metales pesados	pag. 8
1.2 Materiales adsorbentes utilizados en la adsorción de Cr(VI) y Zn(II)	pag. 13
1.3 Materiales Mesoporosos Ordenados a base de SiO ₂	pag. 15
1.3.1 Materiales Mesoporosos Ordenados Híbridos orgánico-inorgánicos a base de SiO ₂	pag. 17
1.4 Elección del sistema de estudio	pag. 19
1.5. Referencias	pag. 20
Capítulo II – Síntesis y caracterización del sistema MCM41-NH₂	pag. 24
2.1. Introducción	pag. 24
2.2 Síntesis de la sílice mesoporosa MCM-41	pag. 24
2.2.1 Descripción de la síntesis de MCM-41 realizada por Kresge y Beck	pag. 24
2.2.2 Síntesis de MCM-41	pag. 25
2.3 Modificación de la superficie de la MCM-41	pag. 29
2.4 Caracterización de MCM-41 y MCM-41-NH ₂	pag. 31
2.4.1 Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX)	pag. 31
2.4.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C	pag. 33
2.4.3 Caracterización por Imágenes	pag. 42
2.4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	pag. 45
2.4.5 Ensayos termogravimétricos (TGA)	pag. 47
2.4.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	pag. 51
2.5 Conclusiones	pag. 56
2.6 Referencias	pag. 57

Capítulo III – Adsorción de Cr(VI) y Zn(II) con MCM-41-NH₂	pag. 60
3.1 Introducción	pag. 60
3.1.1 Diseño experimental	pag. 60
3.2 Adsorción de Cr(VI) con MCM-41-NH ₂	pag. 66
3.2.1 Efecto del pH en la Adsorción de Cr(VI)	pag. 66
3.2.2 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cr(VI)	pag. 68
3.2.3 Efecto de la concentración de Cr(VI) sobre el proceso de adsorción:	
Isotermas de Adsorción de Cr(VI)	pag. 74
3.2.3.1. Modelos de Isotermas de adsorción	pag. 74
3.2.3.2 Desarrollo experimental	pag. 77
3.2.4 Mecanismo de remoción de Cr(VI) utilizando MCM-41-NH ₂	pag. 81
3.2.5 Efecto de la temperatura sobre la eliminación de Cr(VI)	pag. 89
3.2.6 Efecto de la concentración KCl sobre la eliminación de Cr(VI)	pag. 92
3.3 Adsorción de Zn(II) con MCM-41-NH ₂	pag. 94
3.3.1 Efecto del pH en la adsorción de zinc	pag. 94
3.3.2 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Zn(II)	pag. 96
3.3.3 Efecto de la concentración de Zn(II) sobre el proceso de adsorción:	
Isotermas de Adsorción de Zn(II)	pag. 98
3.3.3.1 Desarrollo experimental	pag. 98
3.3.4 Efecto de la temperatura sobre la adsorción de Zn(II)	pag. 102
3.3.5 Efecto de la concentración de KCl sobre la adsorción de Zn(II)	pag. 105
3.4 Selectividad de MCM-41-NH ₂ en la adsorción de Cr(VI) y Zn(II)	pag. 107
3.4.1 Diseño experimental	pag. 108
3.4.2 Selectividad de MCM-41-NH ₂ para la adsorción de Cr(VI) y Zn(II)	pag. 108
3.5 Ensayos de adsorción y selectividad de Cr(VI) y Zn(II) utilizando el sistema	
MCM-41-NH ₂ sobre una muestra de agua “real” proveniente del río Negro	pag. 111
3.5.1 Diseño experimental	pag. 112
3.5.2 Resultados de los ensayos de adsorción de Cr(VI) y Zn(II) sobre una	
muestra de agua “real” proveniente del río Negro	pag. 113
3.5.3 Resultados de los ensayos de selectividad de Cr(VI) y Zn(II) sobre una	
muestra de agua “real” proveniente del río Negro	pag. 115

3.6 Conclusiones	pag. 116
3.7 Referencias	pag. 118

Capítulo IV – Regeneración y reutilización de MCM-41-NH₂. Estabilidad del sistema MCM-41-NH₂.

4.1 Introducción	pag. 122
4.2 Diseño experimental	pag. 122
4.2.1 Ensayos de desorción de Cr(VI) y Zn(II)	pag. 122
4.2.2 Ensayos de reutilización del sistema MCM-41-NH ₂	pag. 124
4.3 Resultados	pag. 125
4.3.1 Ensayos de desorción	pag. 125
4.3.2 Reutilización de MCM-41-NH ₂ : Ciclos de adsorción-desorción de Cr(VI) y Zn(II)	pag. 128
4.4 Estabilidad del sistema MCM-41-NH ₂	pag. 130
4.4.1 Diseño experimental	pag. 131
4.4.2 Caracterización de MCM-41-NH ₂ -1h-pH 10 y MCM-41-NH ₂ -8h-pH 10	pag. 131
4.4.2.1 Difracción de Rayos X a bajos ángulos	pag. 132
4.4.2.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C	pag. 133
4.4.2.3 Caracterización por Imágenes	pag. 138
4.4.2.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	pag. 141
4.4.2.5 Ensayos termogravimétricos (TGA)	pag. 142
4.4.2.6 Ensayos de remoción de Cr(VI)	pag. 145
4.5 Conclusiones	pag. 149
4.6 Referencias	pag. 150

Capítulo V – Síntesis, caracterización y ensayos de adsorción de Cr(VI) con el sistema MCM-41-NH₂-CH₃.

5.1 Introducción	pag. 152
5.2 Síntesis de MCM-41	pag. 153
5.3 Modificación de la superficie de la MCM-41 con grupos -NH ₂ y -CH ₃	pag. 153

5.4 Caracterización de MCM-41 y MCM-41-NH ₂ -CH ₃	pag. 154
5.4.1 Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX)	pag. 155
5.4.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C	pag. 156
5.4.3 Caracterización por Imágenes	pag. 159
5.4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	pag. 162
5.4.5 Ensayos termogravimétrico (TGA)	pag. 164
5.5 Isotermas de Adsorción de Cr(VI)	pag. 167
5.5.1 Mecanismo de remoción de Cr(VI) utilizando MCM-41-NH ₂ -CH ₃	pag. 170
5.6 Conclusiones	pag. 173
5.7 Referencias	pag. 174

Capítulo VI – Reutilización del sistema MCM-41-NH₂-CH₃. Estabilidad del sólido bi-funcionalizado.

6.1 Introducción	pag. 176
6.2 Diseño experimental	pag. 176
6.2.1 Ensayos de reutilización del sistema MCM-41-NH ₂ -CH ₃	pag. 176
6.3 Reutilización de MCM-41-NH ₂ -CH ₃ : Ciclos de adsorción-desorción de Cr(VI)	pag. 177
6.4 Estabilidad del sistema MCM-41-NH ₂ -CH ₃	pag. 178
6.4.1 Diseño experimental	pag. 179
6.4.2 Caracterización de MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -1h-pH 10 y MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -8h-pH 10	pag. 180
6.4.2.1 Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX)	pag. 180
6.4.2.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C	pag. 181
6.4.2.3 Caracterización por Imágenes	pag. 187
6.4.2.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	pag. 189
6.4.2.5 Ensayos termogravimétricos (TGA)	pag. 191
6.5 Ensayos de adsorción de Cr(VI)	pag. 193
6.6 Conclusiones	pag. 196
6.7 Referencias	pag. 197

Capítulo VII – Conclusiones generales.

7.1 Conclusiones generales	pag. 199
----------------------------	----------

Introducción General

En las últimas décadas el crecimiento de la población mundial trajo consigo la generación de una mayor cantidad de desechos y efluentes relacionados con las actividades del hombre, lo que ha acrecentado considerablemente los problemas relacionados a la contaminación de los recursos naturales. En este sentido, el vertido de desechos industriales de composición química variable, con escaso o nulo tratamiento, sobre distintos cursos de agua ha llevado a que la contaminación de los recursos hídricos, causada principalmente por metales pesados, sea uno de los problemas medioambientales de mayor relevancia en la actualidad. Este hecho se debe a que los metales pesados demostraron ser los de mayor toxicidad en los seres vivos, ya que producen efectos negativos aún a muy bajas concentraciones y, por otro lado, porque presentan elevada resistencia a la degradación tanto química como biológica. En función de esto, es necesario generar nuevos procesos tecnológicos que permitan reducir los niveles de contaminación de esos efluentes a los límites que marca la legislación, recuperar los desechos vertidos sobre los cursos de agua y lograr la remediación de las fuentes afectadas generando el menor impacto ambiental posible, con procedimientos que sean económicamente viables.

Actualmente existen numerosas técnicas de tratamientos de aguas residuales, sin embargo la mayoría de ellas son poco efectivas y/o requieren grandes desembolsos de dinero para poder ser desarrolladas. En este sentido, las tecnologías basadas en el fenómeno de adsorción son útiles para el tratamiento de aguas residuales con metales pesados, siendo la metodología más elegida para este fin por ser fácil de operar, ofrecer flexibilidad en cuanto al diseño del proceso y los adsorbentes utilizados, ser factible económicamente por sus bajos costos operacionales y presentar un bajo impacto ambiental.

Dentro del proceso de adsorción de metales pesados de aguas contaminadas, uno de los componentes más importante lo constituye el material adsorbente, el cual puede definirse como un sólido que es responsable de interactuar con los metales en solución y retenerlos en forma selectiva sobre su superficie. En los últimos años se han utilizado gran variedad de materiales adsorbentes, los cuales presentan variada composición química, estructuras y procedencias muestran a su vez gran variabilidad en cuanto a su desempeño. Entre muchos ejemplos podemos mencionar: arcillas, zeolitas, óxidos metálicos, carbones activados, desechos de materia orgánica, bioadsorbentes (bacterias, algas y hongos), materiales poliméricos, etc. Si bien algunos de los adsorbentes mencionados anteriormente poseen altos valores de capacidad de adsorción hacia ciertos metales pesados, en general la mayoría de

ellos presenta baja selectividad, baja porosidad y área superficial, interacciones relativamente débiles con los iones metálicos de interés y escasa o nula posibilidad de ser regenerados para posteriores usos.

De esta manera, las investigaciones sobre el desarrollo de nuevos adsorbentes tienen por objetivo lograr materiales que posean elevada capacidad de adsorción y alta selectividad hacia un determinado analito. Además, también se requiere durabilidad a largo plazo, buena estabilidad mecánica, que den lugar a procesos de adsorción rápidos, fácil regeneración consistente con una pérdida mínima de su capacidad en repetidos ciclos de adsorción/desorción y que presenten bajo costo y baja toxicidad. En este sentido, los materiales mesoporosos ordenados a base de sílice del tipo híbridos orgánico-inorgánicos, permiten satisfacer varias de las premisas anteriores, constituyéndose en buenos candidatos para ser utilizados en procesos de adsorción. Las características más sobresalientes de este tipo de sólidos: el ordenamiento específico de sus poros, sus elevados valores de superficie específica y la posibilidad de diseñar a voluntad la química superficial de sus poros, le confiere importantes ventajas frente a otros adsorbentes. Las más sobresalientes son:

- Muy buena estabilidad mecánica e hidrotérmica.
- Buena accesibilidad a los centros activos debido a la existencia de nanocanales altamente ordenados y tamaños de poro uniformes.
- Elevadas superficies específicas que pueden alcanzar hasta $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Superficie rica en grupos silanoles, los cuales pueden ser reemplazados por diversas funciones químicas orgánicas, combinando de esta manera en una única fase sólida la rigidez de la estructura tridimensional de sílice con la reactividad característica de las funcionalidades orgánicas ancladas.
- Velocidades de transporte de masa elevadas dentro de la estructura porosa debido a la disposición espacial sin tortuosidad de los canales de dimensiones manométricas.

Teniendo en cuenta los aspectos antes mencionados, se propone como objetivo general de esta Tesis **Doctoral: “preparar y caracterizar nuevos sólidos adsorbentes utilizando sílices mesoporosos ordenados amino modificados, que sean capaces de retener con elevada eficiencia iones de Zn(II) y Cr(VI) de matrices acuosas complejas y que puedan ser fácilmente regenerados y posteriormente reutilizados”.**

Capítulo I:

Antecedentes Bibliográficos

Capítulo 1

Antecedentes Bibliográficos

1.1 Contaminación del agua.

El agua es un recurso indispensable para la Vida, por lo que su contaminación representa uno de los mayores problemas ambientales que enfrenta la población mundial hoy en día. De toda el agua disponible en nuestro planeta, el 97 % se encuentra en los océanos y solo el 3 % es agua dulce, diferencia que pone de manifiesto la escasa disponibilidad de este recurso, condición que se acentúa si se considera que el 2,3 % esta solidificada en los casquetes polares, 0,3 % se encuentra profundamente confinada y solo 0,4 % conforma los acuíferos superficiales y subterráneos y por lo tanto accesibles (Blesa, 2012). Teniendo en cuenta estos porcentajes, se ve claramente que el agua dulce es un recurso escaso que debe ser preservado y, de ser necesario, saneado, ya que los efectos de la contaminación hacen que se deteriore su calidad, disminuyendo aún más la cantidad de agua disponible en el mundo.

En las últimas décadas se observa un aumento considerable en el nivel de contaminación de los recursos hídricos disponibles, este fenómeno está asociado con el crecimiento de la población y el aumento de la actividad industrial, lo que en forma conjunta da lugar a grandes cantidades de residuos y efluentes de variable composición química que son vertidos sobre los distintos cursos de agua. Dentro de los diferentes contaminantes encontrados en los mencionados efluentes, los metales pesados demostraron ser los de mayor toxicidad en los seres vivos ya que producen efectos negativos aun a muy bajas concentraciones y, por otro lado, porque presentan elevada resistencia a la degradación tanto química como biológica (Misaelides, 2011; Chen, 2011). Es por este motivo, que la contaminación de los recursos hídricos causada por metales pesados es uno de los problemas medioambientales de mayor relevancia en la actualidad, razón por la cual la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (USEPA), a través de la Ley de Compensación y Responsabilidad de Respuesta Ambiental Integral (CERCLA, 2005), ha elaborado un listado con los niveles máximos de contaminantes (MCL), algunos de los cuales se pueden resumir en la Tabla 1.

Por otra parte, las fuentes de contaminación del agua son de lo más diversas, aunque las principales son las aguas residuales de las industrias químicas modernas. Dentro de estas podemos mencionar: fabricación de baterías, fertilizantes, minería, papel y pesticidas, metalurgia, petroquímica, curtiembres y producción de diferentes tipos de plásticos, entre otras (Fu, 2011; Ihsanullah, 2016).

En función de lo expuesto anteriormente, y con el objetivo de preservar los recursos de agua potable existentes, como así también generar procesos para la rehabilitación de las fuentes de agua ya afectadas, se están desarrollando nuevos procesos y materiales que permitan el tratamiento de aguas residuales industriales, y lograr así disminuir el nivel de vertido de contaminantes sobre los cursos de agua (Goubert-Renaudin, 2009; Yang, 2013).

Tabla 1. Ranking de metales según la lista de productos químicos prioritarios y sus límites de concentraciones máximas para sistemas de suministro de agua (CERCLA, 2005).

Metal	Ranking	Límite máximo de concentración (mg L ⁻¹)
Arsénico (As)	1	0.010
Plomo (Pb)	2	0.015
Mercurio (Hg)	3	0.002
Cadmio (Cd)	8	0.005
Cromo (Cr(VI))	18	0.010
Zinc (Zn)	74	5.000
Manganeso (Mn)	115	0.050
Cobre (Cu)	133	1.300
Selenio (Se)	147	0.050
Plata (Ag)	213	0.050
Antimonio (Sb)	222	0.006
Hierro (Fe)	-	0.300

1.1.1 Metales pesados.

La expresión “metales pesados” es empleada ampliamente en la literatura científica, pero hasta nuestros días este término no se encuentra bien definido. En general muchos reportes científicos definen como metales pesados a aquellos elementos que presentan una densidad mayor a 5 g mL⁻¹ y un peso específico entre 63.5 y 200.6 (Srivastava, 2008). En el presente trabajo de tesis se utilizará la expresión “metales pesados” para referirse a elementos metálicos ambientalmente peligrosos en determinadas concentraciones.

Es importante destacar que los seres vivos requieren trazas de algunos metales para el funcionamiento normal de su metabolismo, razón por la cual se los denomina metales

esenciales, ejemplos de estos de estos son: cobalto, cobre, hierro, manganeso y zinc. Sin embargo, cantidades excesivas de estos mismos elementos pueden ser perjudiciales para el organismo biológico en cuestión. Por el contrario, metales no esenciales como por ejemplo cromo, cadmio y plomo son relativamente abundantes en la corteza terrestre y frecuentemente utilizados en procesos industriales y agrícolas, y son tóxicos para los seres humanos, como se mencionó en el apartado anterior, ya que pueden causar alteraciones metabólicas significativas en los seres vivos (Srivastava, 2008).

Teniendo en cuenta estos efectos negativos y su relación con el crecimiento y desarrollo industrial, se han realizado numerosos estudios con el objetivo de determinar su presencia y concentración sobre diferentes acuíferos. Haciendo especial referencia al área de influencia de la Universidad Nacional de Río Negro, donde se ha realizado la mayor parte del trabajo experimental de esta Tesis, se destaca la realización durante los años 2003-2006 de un programa de monitoreo sobre la calidad de las aguas del río Negro, en relación al contenido de metales pesados en aguas superficiales, sedimentos y peces (AIC, 2008). Se evaluaron diferentes metales, concluyendo que As, Se, Pb, Hg y Cd no superaban los niveles límites establecidos para el agua destinada a consumo humano así como tampoco los niveles que comprometen la vida acuática. Sin embargo, se detectaron valores de Zn(II) comprendidos entre 3 y 255 $\mu\text{g L}^{-1}$ y de Cu entre 3 y 34 $\mu\text{g L}^{-1}$, siendo los valores permitidos para la preservación de la vida acuática de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ y de 2 a 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, de acuerdo con evaluaciones llevadas a cabo por el Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 2010). Con respecto al Cr, no se discriminó entre Cr(III) y Cr(VI) y los valores obtenidos fueron entre 1 y 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ siendo los valores permitidos para la preservación de la vida acuática de 8.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(III) y de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr(VI). En función de este estudio y con el objetivo de analizar las capacidades de adsorción de diferentes sólidos en el proceso de remoción de metales de una matriz acuosa, se seleccionaron al zinc y al cromo como los metales a ser estudiados.

Cromo

El cromo es un metal de transición que se encuentra en la corteza terrestre conformando depósitos naturales de minerales como la cromita férrica (FeCr_2O_4), crocoíta (PbCrO_4) y ocre de cromo (Cr_2O_3). Es considerado uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre siendo el sexto metal de transición más abundante (Mohana, 2006). Es un elemento altamente tóxico en el agua potable y en sus formas naturales es posible encontrarlo en diferentes estados de oxidación, Cr^{2+} , Cr^{3+} y Cr^{6+} . El cromo trivalente (Cr(III)) y el

hexavalente (Cr(VI)) son las formas más estables y por lo tanto las más abundantes en la naturaleza. De estas dos especies el Cr(VI) es quien presenta mayor solubilidad y movilidad en los sistemas acuosos, lo cual le permite atravesar fácilmente la membrana celular produciendo efectos tóxicos en los seres vivos. Debido a este comportamiento, y sumado a que presenta una capacidad mutagénica y carcinogénica aun a muy bajas concentraciones, se ha reportado que el Cr(VI) posee una toxicidad muy superior a la de Cr(III) (DHHS, 1991). Por otra parte, su ingesta puede causar diarrea, vómitos, congestiones pulmonares, como también daños en hígado y riñón (Fang, 2007; Hu, 2009). Ambas especies de cromo se encuentran fundamentalmente en efluentes industriales de las industrias textiles, galvanoplastia, curtido de cuero, acabado de metales y cromado, entre otras (Ihsanullah, 2016), en concentraciones que van desde las decenas hasta los cientos de mg L^{-1} (Park, 2004).

Dependiendo del pH de la solución el Cr(VI) puede existir en fase acuosa como ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ion cromato (CrO_4^{2-}), cromato de hidrógeno (HCrO_4^-) y también como ácido crómico (H_2CrO_4) (Li, 2009). Una distribución de las especies de cromo hexavalente en función del pH y su concentración se puede observar en la Figura 1.

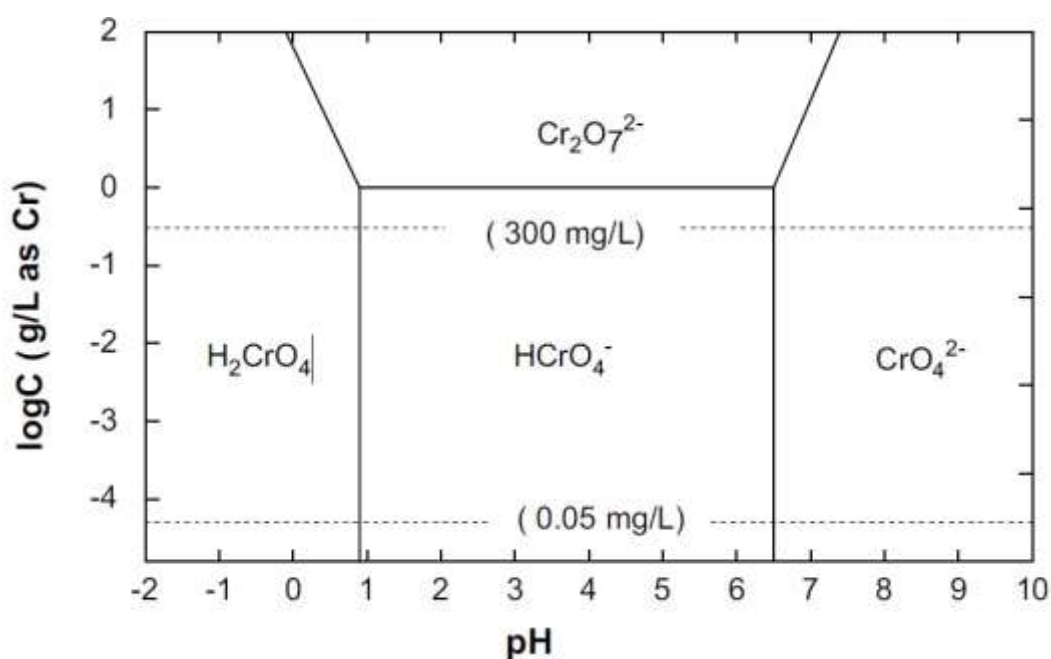


Figura 1. Distribución de las especies de Cr(VI) en solución en función del pH y la concentración (tomado de Li, 2009).

Debido a las diferencias en su toxicidad, la descarga de Cr(VI) sobre aguas superficiales está regulada por debajo de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, mientras que el contenido de cromo total (Cr(III) + Cr(VI), y sus otras formas), debe ser menor de 2 mg L^{-1} (Park, 2004).

Zinc

El zinc es un metal de transición que se encuentra en la corteza terrestre en un porcentaje no mayor al 0.02%, siendo el principal mineral de zinc la blenda (ZnS), aunque también puede encontrarse en forma de carbonatos como la esmitsonita o de silicatos como la calamina. Desempeña un papel vital en la regulación de muchos procesos bioquímicos y sobre las funciones fisiológicas del tejido vivo sin embargo, la presencia de zinc en exceso provoca problemas de salud tales como dolores de estómago, náuseas, irritaciones de la piel, calambres, vómitos y anemia (Fu, 2011). Dentro de los procesos industriales que aportan zinc al medio ambiente podemos mencionar: producción de pulpa de madera, producción de papel y papel prensa, galvanizado de latón, industrias metalúrgicas y varias industrias mineras entre otras. Los valores de las concentraciones de zinc encontrados en desechos y efluentes van desde $<1 \text{ mg L}^{-1}$ hasta 48.000 mg L^{-1} (Deliyanni, 2007).

Al igual que el cromo, las especies de zinc en solución varían notablemente en función del pH. Así, a pHs menores a 7.0, el zinc se encuentra principalmente bajo la forma de Zn^{2+} , mientras que a $\text{pH} = 8.0$ lo encontramos bajo la forma de hidróxido de zinc (Zn(OH)_2) y por encima de $\text{pH} = 10.0$, comienza a aparecer la especie Zn(OH)_3^- (Anoop Krishnan, 2016) (Figura 2).

Por otra parte, organismos internacionales como la World Health Organization (WHO) (WHO, 1993) y Canadian Water Quality Guidelines (CWQG, 2004) recomiendan que el nivel de zinc en agua potable no debe ser superior a los 5 mg L^{-1} , mientras que la USEPA estableció que el límite de descarga de efluentes conteniendo zinc en aguas superficiales no puede superar los 5 mg L^{-1} (USEPA, 2017).

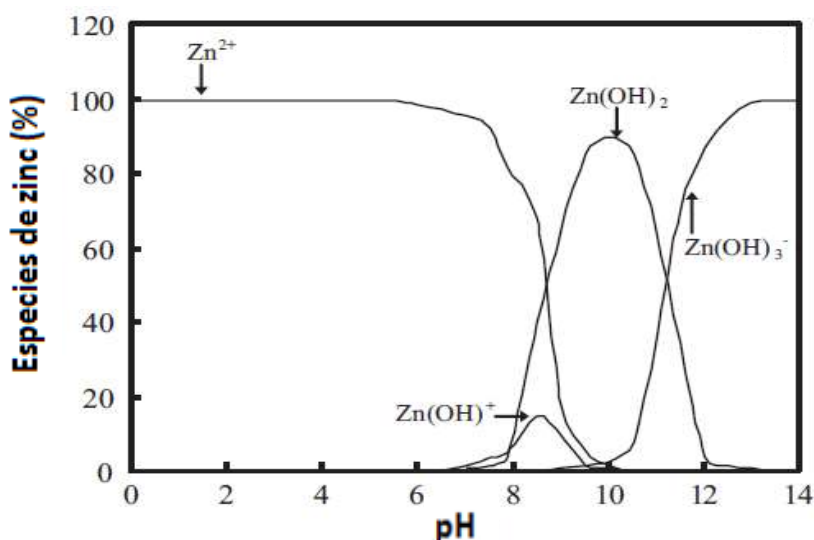


Figura 2. Distribución de las especies de Zn(II) (%) en función del pH de la solución (tomado de Anoop Krishnan, 2016).

De esta manera, es muy importante conocer el comportamiento de ambos iones en solución, ya que dependiendo de las condiciones de trabajo, principalmente del pH, las especies en solución se modifican considerablemente e influyen de manera directa sobre los diferentes procesos llevados a cabo para su eliminación/remoción de una matriz acuosa.

1.1.2 Técnicas de tratamiento de aguas residuales con metales pesados.

Lograr minimizar los efectos de la contaminación disminuyendo la concentración de metales pesados de los efluentes industriales hasta los niveles permitidos por los organismos de control, es sin dudas una tarea que implica grandes esfuerzos como así también, el desarrollo de nuevos procesos y materiales que permitan el tratamiento de este tipo de matrices acuosas. Existen en la actualidad numerosas técnicas que son empleadas con el fin de tratar los efluentes industriales que son descargados sobre los diversos recursos hídricos.

La selección de la metodología apropiada para el tratamiento de un efluente en particular depende principalmente, de los costos asociados al proceso en sí, como así también de las características físicas y químicas de la matriz acuosa a tratar. Además, deben tenerse en cuenta variables como periodicidad del tratamiento, cantidad de efluente a tratar, concentración del metal a remover, cantidad y concentración de otros constituyentes, temperatura a la que se llevará a cabo el proceso, entre otros aspectos. Los métodos convencionales más utilizados para la eliminación de metales pesados de matrices acuosas son: precipitación química, coagulación y floculación, filtración por membrana, tratamiento electroquímico, intercambio iónico y adsorción (Fu, 2011; Awual, 2013; Peric, 2004; Khosravi, 2009; Al-Rashdi, 2011). Todos estos métodos presentan sus propias capacidades y limitaciones. A continuación se presenta una breve descripción de cada una de las técnicas mencionadas:

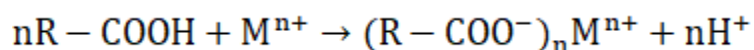
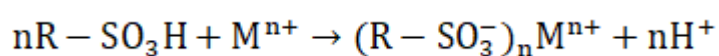
Precipitación química: Es un método eficaz y una de las técnicas más utilizadas debido a su simplicidad y sus bajos costos de operación (Ku, 2001). Consiste en hacer precipitar los iones metálicos, los cuales posteriormente pueden ser separados del agua por sedimentación o filtración. Los procesos de precipitación química más utilizados son precipitación con hidróxido de calcio o hidróxido de sodio o con ácido sulfhídrico (Fu, 2011). Dentro de sus desventajas, la precipitación química no permite obtener efluentes con muy bajas concentraciones de los iones metálicos, mientras que por otra parte, los grandes volúmenes de desechos producidos presentan un problema adicional en cuanto a su disposición final.

Coagulación y floculación: La coagulación es la desestabilización de los coloides que se produce por la neutralización de las fuerzas que los mantienen separados. Es uno de los métodos más importantes para el tratamiento de aguas residuales, pero está enfocado principalmente a coloides hidrófobos y partículas en suspensión. Por otra parte, la floculación, es la acción a través de la cual ciertos polímeros, denominados floculantes, unen partículas en suspensión generando grandes aglomerados, los cuales una vez floculados pueden ser fácilmente removidos o separados por filtración. Hoy en día existen muchos tipos de floculantes, tales como policloruro de aluminio (PAC), sulfato poliférrico (PFS) y poliacrilamida (PAM), los que son ampliamente utilizados en el tratamiento de aguas residuales. Además de estos, se han desarrollado nuevos floculantes denominados macromoléculas floculantes de metales tóxicos (Macromolecule heavy metal flocculants) (Chang, 2009). Esta técnica presenta el inconveniente de generar grandes cantidades de residuos que requieren un tratamiento posterior.

Filtración por membrana: Esta técnica hace uso de diferentes tipos de membranas siendo hoy en día, prometedora para la eliminación de metales pesados de aguas contaminadas. Posee elevada eficiencia, es fácil de operar y permite por otra parte, hacer un ahorro de espacio. Los procesos que utilizan la filtración por membrana son: la ultrafiltración, ósmosis inversa, nano filtración y electrodiálisis (Fu, 2011). Presentan la desventaja de que algunas de las membranas utilizadas poseen elevado costo, lo cual hace encarecer el tratamiento de descontaminación junto con la alta cantidad de energía que se consume en el proceso.

Tratamiento electroquímico: Los métodos electroquímicos implican la deposición de iones metálicos sobre la superficie de un cátodo y permiten recuperar los metales en su estado elemental. Las tecnologías de tratamientos de aguas residuales por métodos electroquímicos implican grandes inversiones de capital y un elevado y costoso suministro de electricidad. Por este motivo esta metodología no se ha aplicado ampliamente. Sin embargo, debido a regulaciones ambientales estrictas con respecto a la descarga de aguas residuales, las tecnologías con tratamientos electroquímicos han recuperado su importancia en todo el mundo durante las dos últimas décadas (Wang, 2007). Dentro de las técnicas electroquímicas, podemos mencionar: electrocoagulación, electroflotación y electrodeposición.

Intercambio Iónico: Los procesos de intercambio iónico consisten en la transferencia de uno o más iones de la solución al sólido (intercambiador) por intercambio o desplazamiento de iones de la misma carga, los cuales se encuentran unidos por fuerzas electrostáticas sobre la superficie del intercambiador. La eficacia de este proceso depende del equilibrio sólido-líquido y de la velocidad de transferencia de materia. Sus ventajas principales son: alta capacidad de tratamiento, alta eficiencia de eliminación y una cinética rápida (Kang, 2004). Las resinas de intercambio iónico, ya sean sintéticas o naturales, tienen la capacidad específica de intercambiar sus cationes con los metales presentes en las aguas residuales. Entre los materiales utilizados en los procesos de intercambio iónico, las resinas sintéticas se prefieren comúnmente, ya que poseen mayor eficiencia para eliminar casi por completo los metales pesados en solución (Alyüz, 2009). Los intercambiadores catiónicos más comunes, son resinas fuertemente ácidas que poseen grupos ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) y resinas poco ácidas con grupos ácido carboxílico ($-\text{COOH}$). Los iones hidrógeno presentes en el grupo sulfónico o en el grupo carboxílico de la resina pueden servir como iones intercambiables con los cationes metálicos en solución. El proceso de intercambio iónico entre los iones hidrógeno de la resina y los cationes metálicos en solución puede resumirse de la siguiente manera:



Esta técnica presenta la desventaja de que las resinas de intercambio iónico sintéticas (preferidas frente a las naturales por su mayor eficiencia) poseen un elevado costo y presentan además una capacidad de intercambio limitada, razón por la cual después de cierto tiempo de uso deben ser regeneradas encareciendo así los costos del tratamiento de descontaminación.

Adsorción: La adsorción es un fenómeno superficial que consiste en la transferencia de uno o más solutos, contenidos en una fase líquida o gaseosa, hacia la superficie de un sólido, produciéndose de esta manera un enriquecimiento de los componentes en la interfase o capa interfacial (Rouquerol, 1999).

Es un proceso sencillo, efectivo y económico para el tratamiento de aguas residuales que contienen metales pesados y ofrece flexibilidad en cuanto al diseño del proceso como

también de las variables de operación, lo que permite obtener, en muchos casos, efluentes tratados de alta calidad.

Por lo expuesto anteriormente, la tecnología de **adsorción** es una de las más elegidas, por ser fácil de operar, factible económicamente y tener un bajo costo (Anbia, 2015; Fu, 2011; Cao, 2014).

El componente principal o más importante de un proceso de tratamiento de aguas a través del fenómeno de adsorción es el denominado adsorbente, un sólido responsable de interactuar con los elementos a separar (denominados adsorbibles), los cuales reciben el nombre de adsorbatos en el estado adsorbido (Figura 3).

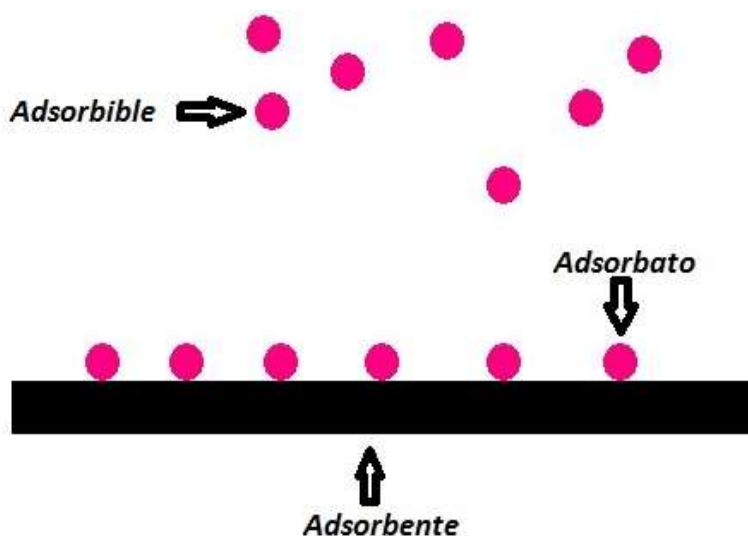


Figura 3. Esquema del proceso de adsorción.

Dependiendo del tipo de interacciones que se produzcan entre el adsorbente y el adsorbato, la adsorción puede ser tanto física como química. Esta última ocurre a través de fuerzas intensas, donde el adsorbato se une a sitios activos específicos en la superficie del adsorbente y forma usualmente una capa única sobre la superficie del sólido, denominada monocapa (Figura 4-A). La capacidad del adsorbente se agota cuando su superficie se cubre totalmente con iones o moléculas del adsorbato (Rouquerol, 1999). La adsorción física, en cambio, es causada por interacciones débiles, fuerzas del tipo de Van der Waals. En este caso la adsorción posee baja especificidad, ya que el adsorbato no se fija en un sitio específico sobre la superficie del adsorbente. Debido a esto el adsorbato puede concentrarse en sucesivas capas superpuestas sobre el adsorbente, formando multicapas (Figura 4-B). A diferencia de la adsorción química, la adsorción física es comúnmente reversible, y este fenómeno se denomina desorción (Rouquerol, 1999). A pesar de existir diferencias significativas entre los procesos de adsorción citados, en la práctica, resulta difícil asignar la

adsorción de adsorbatos sobre sustratos a un único fenómeno de los anteriormente mencionados.

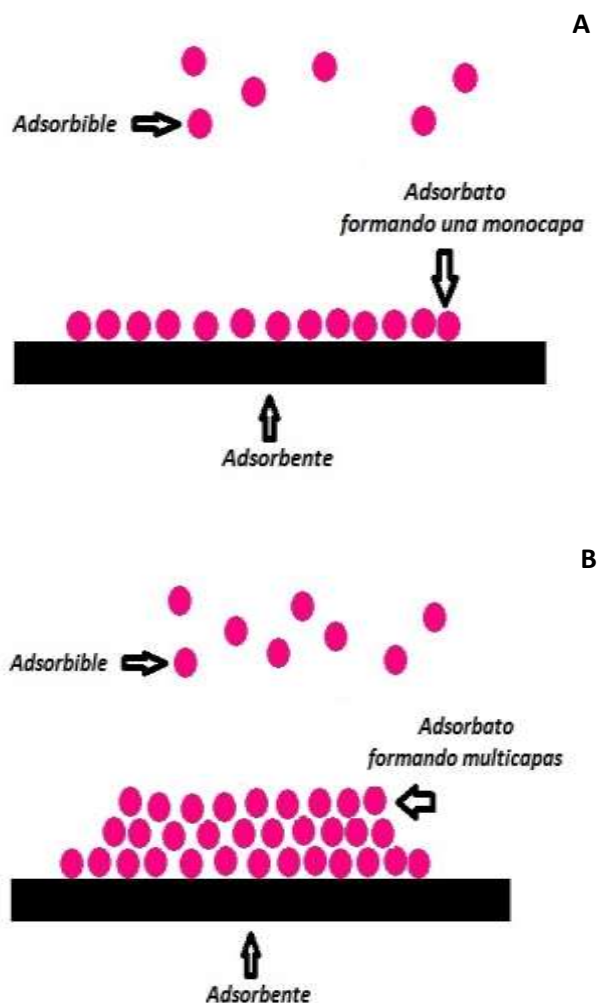


Figura 4. A) Formación de una monocapa y **B)** Formación de multicapas sobre la superficie del material adsorbente.

Es importante tener presente que el proceso de adsorción no depende únicamente de las interacciones adsorbente-adsorbato, sino que existen otras variables que condicionan el proceso como un todo. La primera de ellas está relacionada con las características físicas y químicas del adsorbente: el área superficial, el diámetro de sus poros y la cantidad y tipo de especies o grupos químicos que se encuentran en su superficie y están disponibles para interactuar con el adsorbato, como así también su comportamiento ácido-base. En segundo término se encuentran los factores relacionados con la o las especies adsorbentes y la fase líquida: naturaleza del soluto, pH, competencia entre solutos y naturaleza de la matriz acuosa (Fellenz, 2017; Chen, 2011). Dentro de las características fisicoquímicas de la fase líquida que

afectan la afinidad del adsorbible por el adsorbente, el pH es una de las variables más importantes. Así, en ciertos casos particulares, puede condicionar tanto las especies químicas que componen la superficie del adsorbente como también influir en la especie de soluto presente. En la sección 1.1.1 (Figura 1 y 2) se puede observar claramente como el pH modifica las especies de cromo y zinc presentes en solución. De esta manera, el pH se convierte en una variable primordial a tener en cuenta en un proceso superficial como lo es el de adsorción, ya que la elección del valor óptimo de pH permitirá establecer interacciones adsorbato-adsorbente de manera de lograr con éxito el proceso de separación.

Para la remoción de metales pesados de matrices acuosas se han utilizado numerosos adsorbentes, de muy variada composición química, estructuras y procedencias. Por ejemplo los carbones activados se han usado para remover una gran variedad de sustancias como níquel, cobre o cromo (Hernandez-Ramirez, 2008). Arcillas naturales con diferentes estructuras y composición química para la remoción de plomo y cadmio (Malliou, 1994), caolinitas para la adsorción de plomo, cadmio, níquel y cobre (Jiang, 2010), o el uso de bentonitas en la eliminación de plomo (Naseem, 2001) entre muchas otras. Adsorbentes de bajo costo, como desechos de la agricultura que contienen generalmente lignina y celulosa han sido utilizados para adsorber níquel y cobre (Bhatnagar, 2010), cáscara de arroz para la eliminación de zinc (Shafey, 2010) o el uso de bioadsorbentes, como ser biomasa de algas marinas para la remoción de cobre, cadmio, plomo y zinc (El-Sikaily, 2007).

1.2 Materiales adsorbentes utilizados en la adsorción de Cr(VI) y Zn(II).

Para el caso de la adsorción de cromo el panorama es muy amplio, habiéndose utilizado una gran variedad de materiales adsorbentes. Así, Gładysz-Płaska y colaboradores reportaron el uso de una arcilla natural modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) la cual demostró una capacidad de adsorción (q_m) de 4.47 mg g^{-1} a $\text{pH}= 5.5$ (Gładysz-Płaska, 2012). Krishna *et al* utilizaron una arcilla modificada con HDTMA la cual logró adsorber 21.06 mg g^{-1} de Cr(VI) a $\text{pH}= 2.0$ (Krishna, 2001), mientras que también se han utilizado arcillas del tipo montmorillonitas con valores de $q_m=1.7 \text{ mg g}^{-1}$ de Cr(VI) a $\text{pH}= 2.0$ (Benhammou, 2005). Además del uso de materiales adsorbentes basados en minerales naturales, se ha utilizado biomasa de algas marinas ($q_m= 55.5 \text{ mg g}^{-1}$ a $\text{pH}= 5.9$) (Zhang, 2014); carbones porosos modificados con nitrógeno mediante impregnación con pirrol y posterior polimerización, cuya capacidad de adsorción fue de 16 mg g^{-1} a $\text{pH}= 3.0$ (Li, 2013); o polímeros de quitosano con una capacidad de remoción de 129.5 mg de Cr(VI) por gramo de adsorbente (Bhatta, 2017).

Para la adsorción de zinc se han utilizado zeolitas con capacidades relativamente bajas, $q_m = 0.014 \text{ mg g}^{-1}$ (Peric, 2004), alúminas activadas, ceniza de cáscara de arroz o lodos clarificados con capacidades de remoción de Zn(II) de 13.69, 14.3 y 15.53 mg g^{-1} a pHs entre 5-8 respectivamente (Bhattacharya, 2006). También se ha registrado el uso de bioadsorbentes con un valor de $q_m = 0.04 \text{ mg g}^{-1}$ a pH = 5 (Pagnanelli, 2003), sedimentos de río con valores de adsorción iguales a 12.5 mg de Zn(II) por gramo de adsorbente a pH entre 6 y 7 (Jain, 2004), o el uso de turba con una $q_m = 12.7 \text{ mg g}^{-1}$ (Ringqvist, 2002).

La desventaja esencial de los adsorbentes descritos anteriormente es su limitada capacidad de adsorción, la cual se debe principalmente a su baja porosidad y área superficial e interacciones relativamente débiles con los iones metálicos a remover (Dinker, 2015). Presentan además dificultades en cuanto a su uso en repetidas oportunidades, fundamentalmente por su baja estabilidad química y estructural. Por este motivo, las investigaciones para el desarrollo de nuevos adsorbentes, tienen por objetivo lograr materiales que posean elevada capacidad de adsorción y alta selectividad hacia un determinado adsorbato, durabilidad a largo plazo, buena estabilidad mecánica, procesos de absorción rápidos, fácil regeneración consistente con una pérdida mínima de su capacidad en repetidos ciclos de adsorción/desorción, bajo costo y baja toxicidad (Walcarius, 2010).

En este sentido, los materiales mesoporosos ordenados a base de sílice permiten satisfacer varias de las premisas anteriores, constituyéndose como buenos candidatos para ser utilizados en procesos de adsorción. A continuación se mencionan algunos ejemplos de este tipo de materiales aplicados a la remoción de cromo y zinc. En el apartado siguiente se desarrollarán en detalle las características químicas y estructurales de los mismos.

Materiales sintéticos basados en sílices mesoporosos ordenados (OMS por su nombre en inglés) modificadas con grupos $-\text{NH}_2$ también han sido utilizadas para la adsorción de Cr(VI) de matrices acuosas. Cao *et al* reportaron un valor de $q_m = 38.5 \text{ mg g}^{-1}$ para una OMS amino-funcionalizada trabajando a pH= 4.0 (Cao, 2012), Yoshitake y colaboradores evaluaron una OMS mono, di y tri-amino modificadas con valores de entre 23.0 y 55.3 mg de Cr(VI) por gramo de adsorbente a pH entre 3 y 4 (Yoshitake, 2002), mientras que por otra parte, Lam y colaboradores utilizaron una OMS modificada con grupos $-\text{NH}_2$ obteniendo un valor de $q_m = 47.3 \text{ mg g}^{-1}$ a pH= 2.0 (Lam, 2007). Por otra parte, Han y colaboradores reportaron el uso de MCM-48 modificada con grupos $-\text{NH}_2$, una OMS con arreglo cúbico de mesoporos, para la adsorción de Zn(II) con un valor de $q_m = 83 \text{ mg g}^{-1}$ a pH= 7.0 (Han, 2012), Perez-Quintanilla y su grupo evaluaron la adsorción de Zn(II) con MCM-41, una OMS con arreglo hexagonal de mesoporos, modificada con grupos mercapto, la cual mostró una $q_m = 104 \text{ mg g}^{-1}$ a pH= 8.0

(Perez-Quintanilla, 2007), mientras que por otro lado, Stathi *et al* reportaron el uso de una MCM-41 modificada con grupos amino para la adsorción de Zn(II) la cual mostro un valor de $q_m=15.6 \text{ mg g}^{-1}$ trabajando a pH entre 6 y 8 (Stthati, 2010), por citar algunos ejemplos.

Cómo se mencionó anteriormente los materiales mesoporosos ordenados híbridos orgánico-inorgánico han sido ampliamente utilizados para la adsorción de iones metálicos en solución acuosa, sin embargo, todos ellos presentan el inconveniente de que a pHs neutros-alcalinos comienza un proceso de hidrólisis de los enlaces Si-O-Si que degrada al sólido paulatinamente. Este proceso hace que la vida útil del adsorbente disminuya, ya que se produce tanto pérdida de la estructura mesoporosa como el *leaching* de los grupos funcionales, dando como resultado una disminución considerable de su capacidad de adsorción (Etienne, 2003). Se han planteado diferentes estrategias para poder subsanar estas deficiencias, tales cómo, el engrosamiento de las paredes de sílice modificando los procedimientos de síntesis (Wan, 2007) o el anclado de nuevos grupos funcionales que hagan más hidrofóbica su superficie, disminuyendo así la hidrólisis de la sílice y el “*leaching*” de grupos funcionales (Luechinger, 2005). Sin embargo resolver este inconveniente es una tarea pendiente, por lo que muchas investigaciones se están realizando en estos temas.

1.3 Materiales Mesoporosos Ordenados a base de SiO_2 .

Según la IUPAC, los materiales porosos se pueden clasificar según el tamaño de sus poros como (Rouquerol, 1994):

Microporosos: diámetro de poro menor a 2 nm

Mesoporosos: diámetro de poro entre 2 nm y 50 nm

Macroporosos: diámetro de poro mayor a 50 nm

Debido a esto, los materiales mesoporosos ordenados se denominan de esta manera ya que presentan un ordenamiento especial de poros y por otra parte, el tamaño de sus poros se encuentra en el rango de los mesoporos. Además de ello presentan elevados valores de área superficial, una estrecha distribución de tamaños de poro y la posibilidad de modificar post-síntesis las especies químicas superficiales, obteniendo de esta manera sólidos híbridos y confiriéndole así propiedades únicas y de muy diversa índole, lo cual hace que sean excelentes candidatos para ser utilizados en procesos de adsorción. Este tipo de materiales posee una característica distintiva, presentan picos de difracción de rayos X característicos aun cuando sus paredes están compuestas únicamente de sílice amorfa. Esta característica se debe a la repetitividad y el ordenamiento a largo alcance que poseen sus poros, generando así, un sistema de largos canales ordenados en forma regular y con una estrecha distribución de

tamaño. Como consecuencia de estas cualidades estructurales, los impedimentos difusionales, que con frecuencia aparecen en sílices amorfas con canales tortuosos y diámetros que van desde los mesoporos a los microporos, no se presentan o se encuentran sustancialmente reducidos.

Este tipo de sólidos fue sintetizado por primera vez a principios de la década de los 90 por un grupo de científicos de la Mobil Research and Development Corporation (Beck, 1992). Los mismos dieron lugar a una nueva familia de materiales denominada **M41S**, dentro de la cual encontramos la MCM-41 (Mobil Crystalline Material Nº 41), MCM-48 (Mobil Crystalline Material Nº 48) y la MCM-50 (Mobil Crystalline Material Nº 50). De estos tres, MCM-41 y MCM-48 son los que presentan mayor interés y sobre los que existen los mayores reportes bibliográficos. La MCM-41 consiste en un ordenamiento de poros hexagonales, mientras que por otra parte la MCM-48 tiene una estructura de poros cúbica y la MCM-50 presenta una estructura laminar (Figura 5).

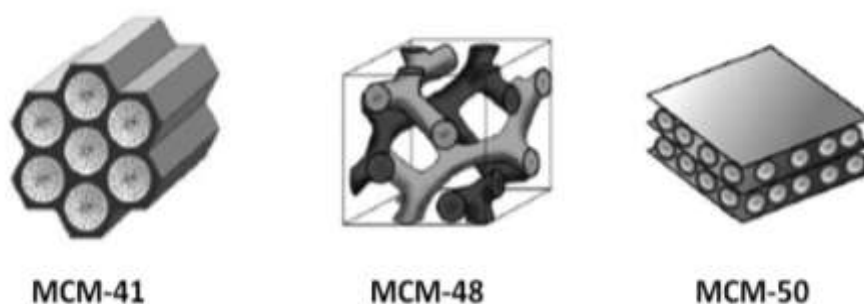


Figura 5. Estructura de los materiales mesoporosos de la familia M41S: MCM-41 (2D hexagonal, p6mm); MCM-48 (cúbica, Ia3D) y MCM-50 (laminar, p2).

El ordenamiento de poros que presentan les confiere importantes ventajas frente a otros que, pudiendo presentar altos valores de superficie específica, no presentan ordenamiento de poros. Entre ellas podemos mencionar:

- _ Buena accesibilidad a los centros activos (cerca del 100% de grupos funcionales es probable que estén accesibles) debido a la existencia de nanocanales altamente ordenados y de tamaño de poro uniforme (controlable en el rango de 1,5-10 nm) (Walcarius, 2003; Feng, 1997).

- _ Elevado número de grupos funcionales pueden unirse con la superficie (principalmente interna) de la sílice mesoporosa, como consecuencia de superficies muy elevadas (hasta $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Walcarius, 2003; Delacote, 2009).

_ Velocidades de transporte de masa rápidas dentro de la estructura porosa, debido a la disposición espacial de los canales de mesoporos de dimensiones monodispersas (Walcarius, 2003; Delacote, 2009).

_ Muy buena estabilidad mecánica e hidrotérmica, aunque la misma es fuertemente dependiente del tipo de mesoestructura y el tratamiento post-síntesis del material (Cassiers, 2002; Zaleski, 2009).

Una explicación detallada del procedimiento de síntesis junto con los reactivos necesarios para la obtención de este tipo de materiales va a ser presentado en el Capítulo II.

1.3.1 Materiales Mesoporosos Ordenados Híbridos orgánico-inorgánicos a base de SiO_2 .

Un material híbrido está constituido por dos tipos de funcionalidades, generalmente una función orgánica y otra función inorgánica. En el caso de los materiales mesoporosos híbridos a base de sílice, la función inorgánica es la estructura porosa de óxido de silicio, mientras que la función orgánica la constituyen todos aquellos grupos orgánicos que puedan ser anclados sobre la superficie de sílice. Este tipo de sistemas presenta una gran diversidad de aplicaciones, debido a que combina propiedades tanto orgánicas como inorgánicas y que por otra parte, estas propiedades pueden ser ajustadas dependiendo las necesidades. De esta manera, se puede utilizar este tipo de materiales para diversas aplicaciones, como por ejemplo: catálisis, propiedades ópticas y de fotónica, sensores, celdas solares, celdas de combustible, separación y adsorción entre muchas otras.

Dentro de las aplicaciones mencionadas, el uso de materiales mesoporosos ordenados híbridos orgánico-inorgánicos a base de sílice se destaca muy especialmente en los procesos de adsorción. Así, como fue mencionado en la sección 1.2, materiales del tipo de la MCM-41 amino modificados han sido capaces de adsorber con elevada eficiencia iones de Cr(VI) o de Zn(II) mostrando resultados muy prometedores, lo cual hace que haya un auge hacia el diseño y la modificación de este tipo de materiales. En este sentido, la versatilidad de los procesos de síntesis de los materiales de sílice junto con el gran desarrollo de la química en la síntesis de silanos modificados, ha permitido obtener una amplia gama de materiales mesoporosos ordenados híbridos.

Con el fin de lograr incorporar las diferentes funciones orgánicas sobre las OMS, se han propuesto dos métodos, los cuales se denominan: ***One-Pot (o co-condensación)*** y ***Post-Grafting (o post-síntesis)***:

- **One-Pot (o co-condensación):** en este método, una fracción del precursor inorgánico se sustituye por el precursor híbrido, por ejemplo un órgano silano $[(RO)_3Si-R']$. Al reaccionar en forma conjunta, la función orgánica se puede encontrar tanto dentro como fuera de las paredes del material. Por este motivo, algunas funciones orgánicas pueden no encontrarse disponibles. Asimismo, la incorporación de estas funciones orgánicas en la matriz del material representa un defecto en su estructura, por lo que la estabilidad de la mesofase puede resultar disminuída. En este procedimiento, la carga de la función orgánica sobre la superficie del material es limitada, ya que cargas elevadas pueden producir materiales estructuralmente inestables (Walcarius, 2003; Sayari, 2001).

- **Post-Grafting (o post-síntesis):** Consiste en el anclaje de una molécula con un grupo orgánico sobre las paredes del óxido mesoporoso. Este anclaje puede ser por una unión covalente o de coordinación. Es así, que a través de este método, todos los grupos orgánicos quedan expuestos en superficie y el grado de funcionalización del material depende exclusivamente de los lugares de anclaje disponibles que tenga la molécula funcionalizante (Sayari, 2001). En la Figura 6 puede verse un esquema de los dos procedimientos de modificación superficial mencionados.

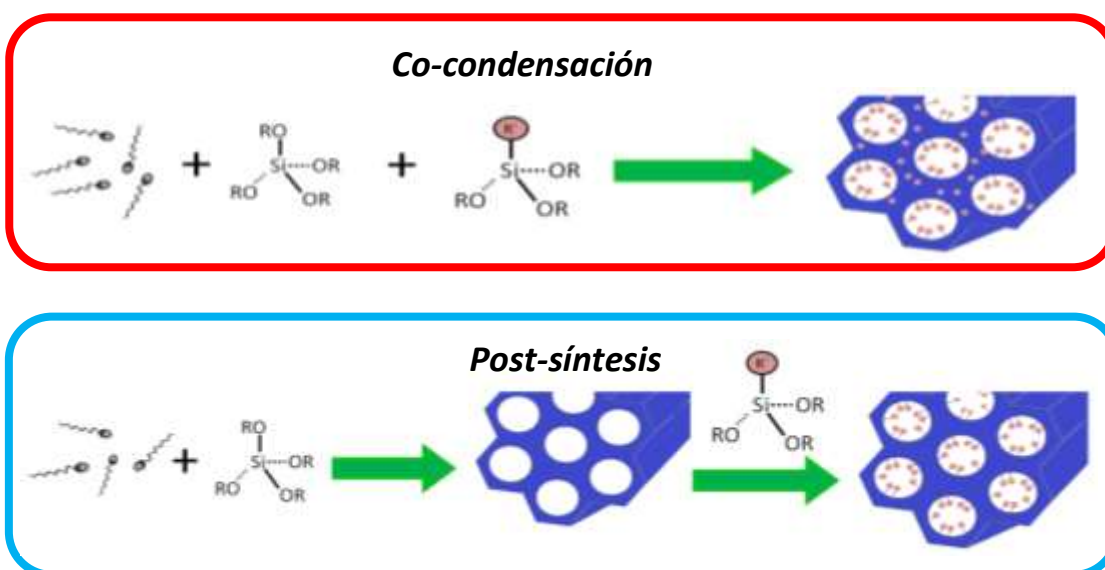


Figura 6. Esquema de los procedimientos de modificación superficial: *One-Pot* (o co-condensación) y *Post-Grafting* (o post-síntesis).

1.4 Elección del sistema de estudio.

Conociendo las interesantes características que presentan los materiales mesoporosos híbridos ordenados a base de sílice y su versatilidad y haciendo uso de la experiencia previa de nuestro grupo de trabajo sobre estos materiales, se eligió trabajar con los mismos ya que presentan una opción lógica para obtener materiales avanzados que sean de utilidad para técnicas de remediación ambiental.

En función de la descripción previa el objetivo general del presente trabajo de Tesis consistirá en: ***“el diseño de materiales mesoporosos híbridos con el propósito de lograr una elevada capacidad de eliminación de iones de Cr(VI) y Zn(II) contaminantes de matrices acuosas”***. Para alcanzar este objetivo se sintetizarán materiales de sílice híbrida mesoporosa ordenada funcionalizada con grupos amino (MCM-41-NH₂) y se llevarán a cabo tests de adsorción con iones metálicos de Zn(II) y Cr(VI), evaluando las condiciones óptimas de adsorción: tiempo, pH, temperatura, fuerza iónica y competencia con otros metales, como también las condiciones de regeneración. Se realizará una evaluación detallada de la estabilidad de estos materiales en solución, como así también se buscarán nuevas formas de aumentar la estabilidad de los mismos.

1.5 Referencias.

- **Al-Rashdi**, B.; Somerfield, C.; Hilal, N.; Sep. Purif. Rev. 40 (2011) 209.
- **Alyüz**, B.; Veli, S. J. Hazard. Mater. 167 (2009) 482.
- **Anbia**, M.; Kargosha, K.; Khoshbooei, S. Chem. Eng. Res. Design 93 (2015) 779.
- **Anoop Krishnan**, K.; Sreejalekshmi, K.G.; Vimexen, V. VinuV.Dev, V. V. Ecotox. Environ. Saf. 124 (2016) 418.
- **Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas (AIC)** de los Ríos Limay, Neuquén y Negro (AIC) (2008). Informa técnico "Calidad del agua del Río Negro", 2008.
- **Awual**, M.R.; Ismael, M.; Yaita, T.; Safty, S.A.E.; Shiwaku, H.; Okamoto, Y.; Suzuki, S. Chem. Eng. J. 222 (2013) 67.
- **Baikousi**, M.; Bourlinos, A.B.; Douvalis, A.; Bakas, T.; Anagnostopoulos, D.F.; Tucek, J.; Safarova, K.; Zboril, R.; Karakassides, M.A. Langm. 28 (2012) 3918.
- **Beck**, J. S.; VartUli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenkert, J. L.. J.Amer. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
- **Benhammou**, A.; Yaacoubi, A.; Nibou, L.; Tanouti, B., J.Hazard. Mater. B117 (2005) 243.
- **Bhatta**, R.; Sreedhar, B.; Padmaja, P. Inter. J. Biolog. Macrom.
 <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.06.067>.
- **Bhatnagar**, A., Minocha, A.K., 2010. Colloids Surf. B Biointerfaces 76, (2010) 544.
- **Bhattacharya**, A.K.; Mandal, S.N.; Dasa, S.K. Chem. Eng. J. 123 (2006) 43.
- **Blesa**, M. A.; Apella, M. C.; dos Santo Afonso, M. C. Agua y Ambiente: un enfoque desde la química. (ed. Eudeba, 2012).
- **Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME)** "Canadian Environmental Quality Guidelines" <http://www.ccme.ca/ourwork/water.html> (2010).
- **CWQG**, Canadian Water Quality Guidelines. "Guidelines for Canadian Drinking Water Quality", 2004. <http://www.ec.gc.ca/CEQG-RCQE/English/Ceqg/Water/default.cfm>.
- **Cao**, J.; Wu, Y.; Jin, Y.; Yilihan, P.; Huang, W. J. Taiw. Instit. Chem. Engin. 45 (2014) 860.
- **Cassiers**, K.; Linssen, T.; Mathieu, M.; Benjelloun, M.; Schrijnemakers, K.; Van Der Voort, P.; Cool, P.; Vansant, E. F. Chem. Mater. 14 (2002) 2317.
- **CERCLA**, Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act. USEPA, 2005.
- **Chang**, Q.; Zhang, M.; Wang, J.X. J. Hazard. Mater. 169 (2009) 621.

- **Chen, S.**; Yue, Q.; Gao, B.; Li, Q.; Xu, X. Chem. Eng. J. 168 (2011) 909.
- **Chen, X.**; Lam, K. F.; Yeung, K. L. Chem. Eng. J. 172 (2011) 728.
- **Delacote, C.**; Gaslain, F.; Lebeau, B.; Walcarius, A. Talan. 79 (2009) 877.
- **DHHS. Department of Health & Human Services.** Toxicological Profile for Cr, Washington, DC, 1991.
- **Deliyanni, E.A.**; Peleka, E.N.; Matis, K.A. J. Hazard. Mater. 141 (2007) 176.
- **Dinker;** M. K.; Kulkarni; P. S. J. Chem. Engin. Data. (2015).
- **El-Sikaily, A.**, Nemr, A.E., Khaled, A., Abdelwehab, O., 2007. J. Hazard. Mater. 148 (2007), 216.
- **Etienne, M.**; Walcarius, A. Talanta 59 (2003) 1173.
- **Fang, J.**; Gu, Z.M. Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 4748.
- **Fellenz, N.**; Perez-Alonso, F.J.; Martin, P.P.; García-Fierro, J.L.; Bengoa, J.F.; Marchetti, S.G.; Rojas, S. Micro. Mesop. Mater. 239 (2017) 138.
- **Feng, X.**; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. Sci. 276 (1997) 923.
- **Fu, F.**; Wang, Q. J. Environ. Manage. 92 (2011) 407.
- **Gładysz-Płaska, A.**;Majdan, M.; Pikus, S.; Sternik, D. Chem. Eng. J. 179 (2012) 140.
- **Goubert-Renaudin, S.**; Etienne, M.; Brandes, S.; Meyer, M.; Denat, F.; Lebeau, B.; Walcarius, A. Langm. 25 (2009) 9804.
- **Han, Y.**; Fang, K.; Gu, X.; Chen, J.; Chen, J. J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 2059.
- **Hernandez-Ramirez, O.**; Holmes, S. M. J. Mater. Chem. 18 (2008) 2751.
- **Hu, J.**; Chen, C.; Zhu, X.; Wang, X. J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1542
- **Ihsanullah;** Abbas, A.; Al-Amer, A. M.; Laoui, T.; Al-Marri, M. J.; Nasser, M. S.; Khraisheh, M.; Ali Atieh, M.. Separat. and Purificat. Tech. 157 (2016) 141.
- **Jain, C.K.**; Singhal, D.C.; Sharma, M.K. J. Hazard. Mats B114 (2004) 231.
- **Jiang, M.Q.**, Jin, X.Y., Lu, X.Q., Chen, Z.L., 2010. Desalinat. 252 (2010) 33.
- **Kang, S.Y.**; Lee, J.U.; Moon, S.H.; Kim, K.W. Chemosph. 56 (2004) 141.
- **Khosravi, J.**; Alamdari, A. J. Hazard. Mater. 166 (2009) 695.
- **Kresge, C. T.**; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Nat. 359 (1992) 710.
- **Krishna, B.S.**; Murty, D.S.R.; Jai Parakash, B.S. Appl. Clay Sci. 20 (2001) 65.
- **Ku, Y.**; Jung, I.L. Water Res. 35 (2001) 135
- **Lam, K. F.**; Yeung, K. L.; Mckay, G. Microp. Mesop. Mats. 100 (2007) 191.
- **Li, Y.**; Gao, B.; Wu, T.; Sun, D.; Li, X.; Wang, B.; Lu, F. Wat. Res. 43 (2009)3067.
- **Li, Y.**; Zhu, S.; Liu, Q.; Chen, Z.; Gu, J.; Zhu, C.; Lu, T.; Zhang, D. Wat. Res. 47 (2013)

4188.

- **Luechinger**, M.; Prins, R.; Pirngruber, G. D. *Microp. Mesop. Mats.* 85 (2005) 111
- **Malliou**, E.; Loizidou, M.; Spyrellis, N. *Sci. Total Environ.* 149 (3) (1994) 139.
- **Misaelides**, P. *Micropor. Mesopor. Mat.* 144 (2011) 15.
- **Mohan**, D.; Pittman, C.U. J. *Hazard. Mater. B* 137 (2006) 762.
- **Naseem**, R.; Tahir, S. S. *Water Res.* 35 (16) (2001) 3982.
- **Pagnanelli**, F.; Esposito, A.; Toro, L.; Veglió, F. *Wat. Resear.* 37 (2003) 627.
- **Park**, D.; Yun, Y. S.; D Park, J. M. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4860.
- **Pérez-Quintanilla**, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. J. *Hazard. Mats.* 166 (2009) 1449.
- **Pérez-Quintanilla**, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. J. *Coll. Interf. Sc.* 313 (2007) 551.
- **Peric**, J.; Trgo, M.; Medvidovic, N.V. *Water Res.* 38 (2004) 1893.
- **Ringqvist**, L.; ÖBorn, I. O. *Wat. Resear.* 36 (2002) 2233.
- **Rouquerol**, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. *Pure. Appl. Chem.* 66 (1994) 1739.
- **Rouquerol**, F., Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications.* (Elsevier, 1999).
- **Sayari**, A.; Hamoudi, S. *Chem. Mat.* 13 (2001) 3151
- **Shafey**, E. I. E. J. *Hazard. Mater.* 175 (2010) 319.
- **Srivastava**, N.K.; Majumder, C.B. J. *Hazard. Mats.* 151 (2008) 1.
- **Stathi**, P.; Dimos, K.; Karakassides, M. A.; Deligiannakis, Y. J. *Coll. Interf. Sc.* 343 (2010) 374.
- **USEPA. U.S. Environmental Protection Agency.** Drinking Water Contaminants. <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>. Consultada el 17 de mayo de 2017.
- **Walcarius**, A; Delacote, C. *Chem. Mater.* 15 (2003) 4181.
- **Walcarius**, A.; Mercier, L. J. *Mater. Chem.* 20 (2010) 4478.
- **Wan**, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821.
- **Wang**, L.K.; Hung, Y.T.; Shammas, N.K. In: *Handbook of Environ. Engin.*, (vol. 5. ed Humana, New Jersey, 2007).
- **WHO**, World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, 1 (1993) 52.
- **Yang**, W.; Ding, P.; Zhou, L.; Yu, J.; Chen, X.; Jiao, F. *App. Surf. Sci.* 282 (2013) 38.

- **Yoshitake**, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. Chem. Mater. 14 (2002) 4603.
- **Zhang**, L.; Zhang, Y. Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 649.
- **Zaleski**, R.; Goworek, J.; Borowka, A.; Kierys, A.; Wisniewski, M. Spec. Pub. R. Soc. Chem. 318 (2009) 400.

Capítulo II:

Síntesis y caracterización del sistema MCM-41-NH₂

Capítulo 2

Síntesis y caracterización del sistema MCM-41-NH₂

2.1 Introducción.

Como fue mencionado en el apartado 1.2, los procesos de adsorción se llevan a cabo sobre la superficie del adsorbente. Es por esto que resulta importante contar con sistemas que posean elevada área superficial y distribuciones de tamaño de poros uniformes, que garanticen una elevada cantidad de sitios activos y procesos con difusión uniforme. Así, estos aspectos constituyen una estrategia a considerar para el desarrollo y la síntesis de nuevos adsorbentes para ser utilizados en diversos procesos de adsorción.

En función de estas consideraciones, en el siguiente capítulo se detallarán los pasos experimentales que conducen a la obtención del material adsorbente: un sólido mesoporoso del tipo MCM-41 funcionalizado con grupos -NH₂. Asimismo, para confirmar que el material sintetizado cumple con los requerimientos planteados, se presentan y discuten los resultados de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

2.2 Síntesis de la sílice mesoporosa MCM-41.

2.2.1 Descripción de la síntesis de MCM-41 realizada por Kresge y Beck.

A partir del descubrimiento de los materiales de la familia M41S por los investigadores de la Mobil Research and Development Corporation en la década de los 90, comenzó un gran auge en la síntesis de este tipo de sistemas, debido a que poseen estructuras mesoporosas monodispersas, valores de superficies específicas elevados, como también la capacidad de ser funcionalizados químicamente con una variedad de grupos orgánicos lo cual permite que estos materiales puedan ser utilizados en una gran diversidad de procesos y para variadas aplicaciones. De los integrantes de la familia M41S, la MCM-41 ha sido uno de los sistemas más estudiado y sobre el cual se encuentra la mayor cantidad de las investigaciones científicas.

La primera síntesis de MCM-41 fue reportada por Kresge y Beck (Beck, 1992) y la novedad de este proceso consistía en el uso de geles de aluminosilicatos en presencia de surfactantes de amonio cuaternario, los cuales, al formar micelas actúan como un agente director de la estructura y determinan así la mesoestructura final del material sólido. El procedimiento descrito por estos investigadores consiste en un proceso hidrotérmico, en el cual los reactivos se introducen en un reactor hermético a 150°C y se los deja reaccionar durante 48 horas. Para esta síntesis, ellos utilizaron silicato de tetrametilamonio como fuente de silicio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio como agente surfactante, NaOH y agua. Una vez

transcurridas las 48 horas, se deja enfriar el reactor y se procede a recolectar el sólido obtenido, por filtración. Luego se lava con agua y seca para posteriormente remover el surfactante mediante calcinación a 540°C en aire durante 4 horas (Beck, 1992) (Figura 7).

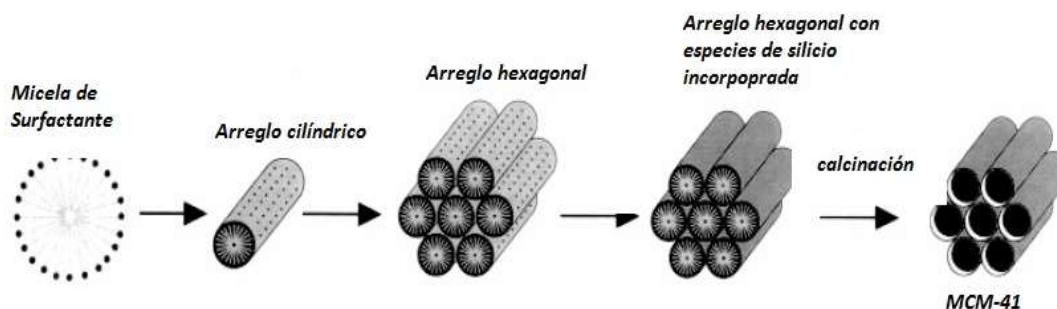


Figura 7. Esquema de síntesis de MCM-41 (2D hexagonal, p6mm).

2.2.2 Síntesis de MCM-41.

La síntesis de las sílices mesoporosas ordenadas transcurre vía el método “*sol-gel*”, una ruta de síntesis que involucra una etapa intermedia que incluye el paso por los estados sol y/o gel. Un sol se define como una suspensión estable de partículas coloidales en un líquido y un gel como una red porosa sólida tridimensional continua, que se expande a lo largo de un medio líquido (Pierre, 2002). Una de las ventajas más importante de este método de síntesis es el uso de bajas temperaturas, las cuales permiten la síntesis de sílices mesoporosas ordenadas (SMO) híbridas con funcionalidades orgánica-inorgánicas (*one-pot*), así como también un control más eficiente y simple de la cinética de las reacciones involucradas, la nucleación y el crecimiento de las partículas. Este método puede considerarse análogo a la polimerización en química orgánica, ya que se parte de un monómero (precursor inorgánico) para producir un polímero (la red del óxido). Las dos etapas claves de este método son la hidrólisis del precursor y la condensación de la especie hidrolizada que dará lugar a la formación de la red del óxido (Pierre, 2002). En el caso particular de la síntesis de OMS, además del precursor inorgánico y el solvente, se agrega un agente “*template*” (agente “plantilla”) que servirá de molde y sobre el cual se depositará el óxido, de manera de generar el arreglo poroso deseado.

Primeramente los precursores deben hidrolizarse, ya que para la formación de los óxidos mesoporosos, es necesaria la interconexión de los centros semimetálicos como paso fundamental para iniciar el proceso de síntesis. Posteriormente, la especie hidrolizada participa de una segunda etapa, donde condensan dos centros semimetálicos que luego de sucesivos pasos permiten la generación de la red del óxido.

Es importante comprender que el proceso de síntesis por el método Sol-Gel permite controlar el esqueleto inorgánico, pudiendo variar la forma y el tamaño de los poros y la reactividad superficial del mismo, realizando cambios en el precursor inorgánico, tipo de surfactante, el solvente, el pH o el uso de complejantes o de catalizadores (Figura 8).

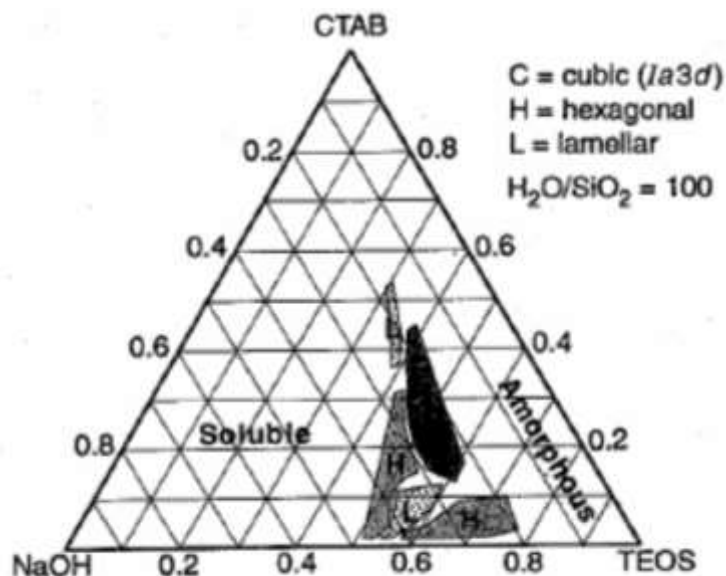


Figura 8. Composición del gel de síntesis y tipo de fase obtenida (tomado de Firouzzi, 1995). 2009).

La obtención del material adsorbente del tipo MCM-41 utilizado en este trabajo de Tesis se realizó utilizando la metodología propuesta por Grün y colaboradores (Grün, 1999). Este procedimiento es una modificación de la reacción de Stöber (Stöber, 1968) empleada para sintetizar esferas de sílice no porosa. El procedimiento descrito por Grün utiliza alcoholes de bajo peso molecular como co-solventes, lo que permite controlar la morfología del material y obtener así un material con forma esférica. Es importante destacar, que la morfología de una partícula en crecimiento depende del equilibrio entre la velocidad de polimerización de las micelas de sílice cargadas y la velocidad de formación de la mesoestructura (Chan, 2001). Diferentes tipos de morfologías pueden obtenerse utilizando diferentes cantidades de alcohol en la solución, así, a elevadas concentraciones de alcohol, como en la síntesis de Stöber, la polimerización de la sílice se produce muy lentamente, con lo cual el crecimiento de la partícula será controlado por las fuerzas de tensión superficial, que tenderán a minimizar su energía libre superficial dando lugar a formas esféricas (Levedev, 2004).

Para la síntesis utilizada en este trabajo de Tesis se utilizó tetraetilortosilicato, (TEOS \geq 99%, Aldrich) como fuente de silicio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTMABr, 98%,

Sigma) como surfactante (agente *template*), agua destilada, etanol absoluto (Cicarelli, 99.5%) y NH₄OH (28% p/p) para generar el medio básico para la síntesis. El gel de síntesis logrado tuvo una composición molar de: 1 TEOS: 0,3 CTMABr: 11 NH₄OH: 58 Et-OH: 144 H₂O.

Para obtener ≈6.5 g de material sólido, primeramente se mezclaron 250 mL de agua destilada, 155 mL de NH₄OH (28% p/p) y 380 mL de etanol absoluto, los cuales se homogeneizaron mediante agitación magnética intensa durante 10 minutos sobre una plancha calefactora para regular la temperatura en 30°C. Una vez transcurridos los 10 minutos y con la solución a 30°C, se agregaron 12.25 g de CTMABr y se continuó con la agitación magnética hasta que todo el surfactante se disolvió en la solución y ésta se volvió transparente. Para asegurar la completa disolución del surfactante se continuó la agitación por un tiempo de 5 minutos más antes de agregar el TEOS. Al cabo de los 5 minutos y con el uso de una micropipeta se adicionaron 25 mL de TEOS. A los 30 segundos la solución se volvió totalmente blanca, señal de que el SiO₂ se empezó a formar alrededor de las micelas de surfactante. A partir de este momento se continuó agitando de manera vigorosa por un tiempo de 2 horas. Finalmente el precipitado blanco obtenido se separó por filtración en un embudo tipo Butchner y con papel de filtro de poro medio. Una vez recogido todo el sólido se lavó con etanol (2 x 100 mL) y con agua destilada (2 x 250 mL) para eliminar posibles restos de CTMABr. Posteriormente se secó el material en estufa a 100°C durante 24 horas para eliminar toda el agua adsorbida.

El paso final de la síntesis consistió en remover el surfactante orgánico del interior del sólido para generar la estructura de poros deseada. Para ello se realizó la calcinación del material utilizando el siguiente programa: desde temperatura ambiente hasta los 510°C con una rampa de calentamiento de 5°C min⁻¹ y se mantuvo esa temperatura durante 120 minutos. Posteriormente se cortó el calentamiento y se dejó enfriar la muestra dentro de la mufla hasta el día siguiente. Luego de la calcinación se efectuó un control por pesada de la masa perdida y en todos nuestros ensayos esta pérdida de masa resultó aproximadamente igual al 42%. Este valor está en concordancia con las pérdidas de peso reportadas por Kleitz (Kleitz, 2003) en donde estiman una pérdida de entre el 39-48% en peso del material como consecuencia de la remoción total del surfactante.

El sólido finalmente obtenido se denominó MCM-41. Una porción de la muestra denominada MCM-41 fue guardada para los ensayos de caracterización de la estructura mesoporosa inicial, mientras que el resto del sólido fue sometido a un proceso de modificación superficial. Es importante aclarar que fueron necesarias varias síntesis de MCM-41 para poder realizar un análisis detallado de todas las variables que afectaban el proceso de adsorción.

Todas las síntesis de MCM-41 fueron realizadas empleando la metodología que fue descripta anteriormente junto con su posterior caracterización a fin de garantizar la repetitividad de las diferentes partidas.

Cálculos teóricos de la cantidad de MCM-41 a obtener por este método de síntesis y comparación con los valores experimentales:

PM_{TEOS}: 208.33 g mol⁻¹ **PM**_{SiO₂}: 60.09 g mol⁻¹
δ: 0.933 mL g⁻¹ **PM**_{CTMABr}: 364.48 g mol⁻¹

Para una síntesis de 6.5 g de material se utilizan 25 mL de TEOS y 12.25 g de CTMABr:

Así:

Cálculo teórico de la cantidad de material obtenido: Experimental:

208.33 g TEOS-----60.09 g SiO₂ Antes de calcinar: 11.14 g de material
 23.32 g TEOS----- X= 6.72 g de SiO₂ (material) Después de calcinar: 6.45 g de material

Rendimiento de la reacción de síntesis (diferencia entre el valor teórico y el experimental):

6.72 g Material-----100%
 6.45 g Material----- X= 95.98%

Rendimiento teórico: 96%

Cálculo teórico de la pérdida de masa del material por efecto de la calcinación:

100 g CTMABr-----96 g de material + surfactante
 12.25 g CTMABr ----- X= 11.76 g de material + surfactante
 11.76 g de material + surfactante -----100%
 6.72 g de material - surfactante ----- X= 57.1%

Pérdida de masa teórica 42.9%

Pérdida de masa después de la calcinación (Experimental):

11.14 g Material-----100%
 6.45 g Material----- X= 57.9%

Pérdida de masa experimental 42.1%

2.3 Modificación de la superficie de la MCM-41.

Como se mencionó en el apartado 1.3.1, los métodos *One-Pot* (o co-condensación) y *Post-Grafting* (o post-síntesis) son los dos métodos más utilizados para modificar la superficie de diferentes materiales e introducir en ellos una determinada función química de interés. En este trabajo de tesis todas las modificaciones superficiales fueron realizadas empleando la ruta post-síntesis. Esta vía de síntesis permite lograr el anclaje de un número mayor de funciones orgánicas disponibles en comparación con el método *one-pot*, a la vez que imparte una mayor versatilidad al proceso de modificación del material mesoporoso, permitiendo así variabilidad en la función a anclar. Por otra parte, las similitudes en los resultados experimentales obtenidos a partir de modificaciones superficiales realizadas por esta vía, ponen de manifiesto la gran repetitividad del método, lo que permite lograr sistemas con características estructurales y químicas muy similares aun cuando estos han sido modificados superficialmente en diferentes ensayos.

Una vez seleccionado el método de modificación superficial de la MCM-41, se evaluó cual sería la función orgánica a introducir con el objetivo de lograr un sistema que tuviera versatilidad tanto para la adsorción de cationes como de aniones. Así, y luego de haber realizado una extensa revisión de los trabajos científicos en el área de adsorbentes, es que se decidió utilizar la función -NH₂ (amino) para modificar la superficie del material y lograr así las propiedades adsorbentes deseadas. Dicha elección está fundamentada en las ventajas que la función amino presenta con respecto a otros grupos funcionales que podrían haber sido incorporados. Dentro de las propiedades que presenta el grupo amino podemos mencionar:

- Es capaz de formar complejos de coordinación con una amplia variedad de metales de transición (Basolo, 1978; Hernández-Morales, 2012).
- Es un grupo funcional reactivo, que permite la unión de macromoléculas (Calvo, 2009; Trindade, 2008).
- Mediante cambios en el pH se puede variar la carga del grupo funcional y así la superficie del material, lo que permite modificar de manera selectiva la carga de los poros (Fattakhova-Rohlfing, 2007; Martin, 2017).

Para la modificación con grupos -NH₂ el agente funcionalizante que se utilizó fue el 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES). Antes de realizar el proceso de modificación superficial el material fue secado en estufa a 100°C durante 24 horas con el objetivo de eliminar el agua fisisorbida. Este paso se realiza para evitar la polimerización del APTES, dado que en presencia

de agua éste se hidroliza y sus productos de hidrólisis reaccionan entre si formando estructuras poliméricas insolubles (estructuras de gel) impidiendo el anclado de los grupos funcionales sobre la superficie de la MCM-41 y bloqueando sus poros (Beari, 2001). Posteriormente al secado se dispersaron 1,5 g de MCM-41 en 150 mL de tolueno y se calentó la solución a 80°C bajo agitación magnética intensa. Luego se adicionaron al balón conteniendo el tolueno y la muestra 1,5 g de APTES ($\delta = 0,989 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y se continuó con la agitación a 80 °C durante 6 horas. Para evitar la evaporación del solvente se colocó en la boca del balón un refrigerante, tal como se puede observar en la Figura 10. Todos los ensayos de modificación superficial de la MCM-41 fueron realizados utilizando una relación MCM-41:APTES:tolueno de 1:1:100 (1g:1mL:100mL).

Transcurridas 6 horas de reacción el producto sólido fue separado por filtración con un embudo Buchner y el sólido fue lavado cuidadosamente con cuatro porciones de 150 mL de etanol y otras cuatro de 250 mL de agua destilada. Este lavado exhaustivo se realizó con la finalidad de eliminar cualquier exceso de APTES que pueda quedar fisisorbido sobre el material y garantizar de esta manera que todo el APTES que se encuentra sobre el sólido se haya unido covalentemente a la estructura mesoporosa. Posteriormente a los lavados la muestra fue secada a 100°C durante 24 horas y luego de dejarla enfriar en el desecador se la pesó y se cuantificó el incremento de masa como un parámetro de control del proceso de funcionalización. La muestra obtenida se denominó MCM-41-NH₂ y una fracción de esta se separó para realizar los ensayos de caracterización y el resto fue utilizada en ensayos de adsorción posteriores. La Figura 9 muestra un esquema con las reacciones químicas involucradas en el proceso de funcionalización de la MCM-41-NH₂.

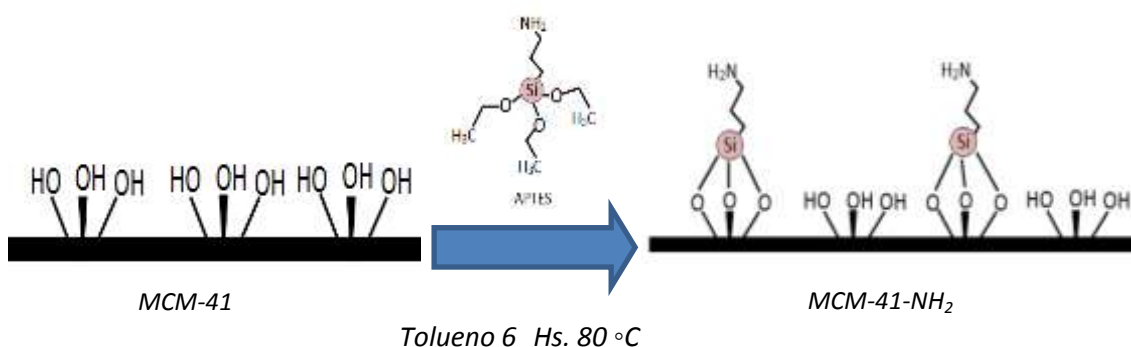


Figura 9. Esquema del proceso de funcionalización del sistema MCM-41-NH₂.

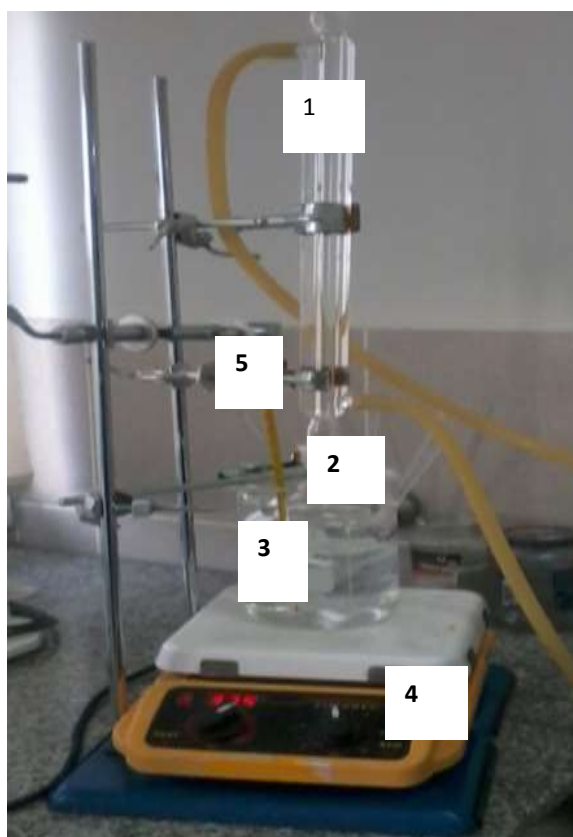


Figura 10. Sistema de funcionalización: 1-Conexión refrigerante; 2-Balón donde se coloca la muestra, el solvente y el APTES; 3-Baño de agua caliente para mantener constante la temperatura; 4-Plancha calefactora con control de agitación y temperatura; 5-termómetro.

2.4 Caracterización de MCM-41 y MCM-41-NH₂.

2.4.1 Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX).

Con el objetivo de verificar la estructura de arreglo hexagonal de poros típica del sistema MCM-41 se realizaron los difractogramas de rayos-X a bajos ángulos tanto en el material de base como en el sólido modificado superficialmente. Es muy importante destacar que los sólidos mesoporosos ordenados presentan difracción en la escala mesoscópica (entre 2 y 20 nm) debido a la diferencia de densidad electrónica entre los poros (aire) y las paredes (óxido de silicio) y no por la presencia de especies cristalinas, ya que los materiales tipo MCM-41 están constituidos íntegramente por sílice amorfa. Estas diferencias de densidades electrónicas presentan repetitividad 2D o 3D de largo alcance (según el tipo de material mesoporoso del cual se trate) y éste es el origen de la aparición de una red ordenada capaz de producir la difracción de los rayos X. De esta manera el estudio por difracción de rayos X a

bajos ángulos de estos materiales nos brinda información acerca del ordenamiento de poros y la distancia interporo (Ryoo, 1995). Todos los diagramas de rayos-X a bajos ángulos fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW170 con radiación Cu K α de $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, con un rango de barrido 2θ entre 1.5° y 8° , con pasos de 0.02° y tiempo de conteo de 2 s paso^{-1} .

En la Figura 11 se muestran los diagramas DRX de MCM-41 y MCM-41-NH₂. Ambas muestras dieron lugar a pico principal intenso de difracción a $2,6^\circ$ aproximadamente. En el caso de MCM-41, se observan también dos picos anchos de baja intensidad entre 4° y 6° . La presencia de estos picos está asociada a materiales que presentan una estructura 2D con un arreglo hexagonal ($p6m$) de mesoporos el cual es característico de los sistemas MCM-41 (Chen-Yang 2005; Slowing, 2010). Teniendo en cuenta que estos materiales pueden indexarse en una celda hexagonal (Beck, 1992), es posible calcular la distancia promedio entre los centros de poros vecinos:

$$a_0 = \frac{2d}{\sqrt{3}}$$

donde a_0 se define como la distancia promedio entre los centros de poros vecinos y d es el espaciamiento interplanar obtenido por DRX utilizando la ecuación de Bragg (Cai, 1999):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Los resultados obtenidos de estos cálculos se muestran en la Tabla 2. Puede observarse que los valores son idénticos entre sí, tanto en el ángulo del plano d_{100} , como en los valores calculados de a_0 y d para el material sin modificar y el modificado superficialmente, lo que indica que el procedimiento de funcionalización no altera la estructura mesoporosa original.

Tabla 2. Parámetros estructurales obtenidos a partir de los difractogramas de DRX.

Material	2θ	$d_{100} (nm)$	$a_0 (nm)$
MCM-41	2.6°	3.4	3.9
MCM-41-NH ₂	2.6°	3.4	3.9

Por otra parte, la muestra MCM-41-NH₂ presenta los picos correspondientes a los planos d₁₁₀ y d₂₀₀ con menor intensidad que MCM-41, apareciendo estos casi indistinguibles (Figura 11-inserto). Este comportamiento nos haría pensar que podría existir un daño parcial en la estructura mesoporosa del material; sin embargo, este fenómeno se puede atribuir a la presencia de grupos aminopropilo dentro de los mesoporos ya que el llenado de poros produce una disminución en la diferencia de densidad electrónica entre los poros y las paredes que los constituyen, generando así una disminución de la señal de rayos-X (Marler, 1996; Walcarius, 2003; Mercier, 1998). En conclusión, la semejanza en los patrones de difracción de ambos materiales junto con los cálculos realizados, permiten concluir que la metodología empleada para la incorporación de grupos funcionales superficiales no afecta la estructura mesoporosa original.

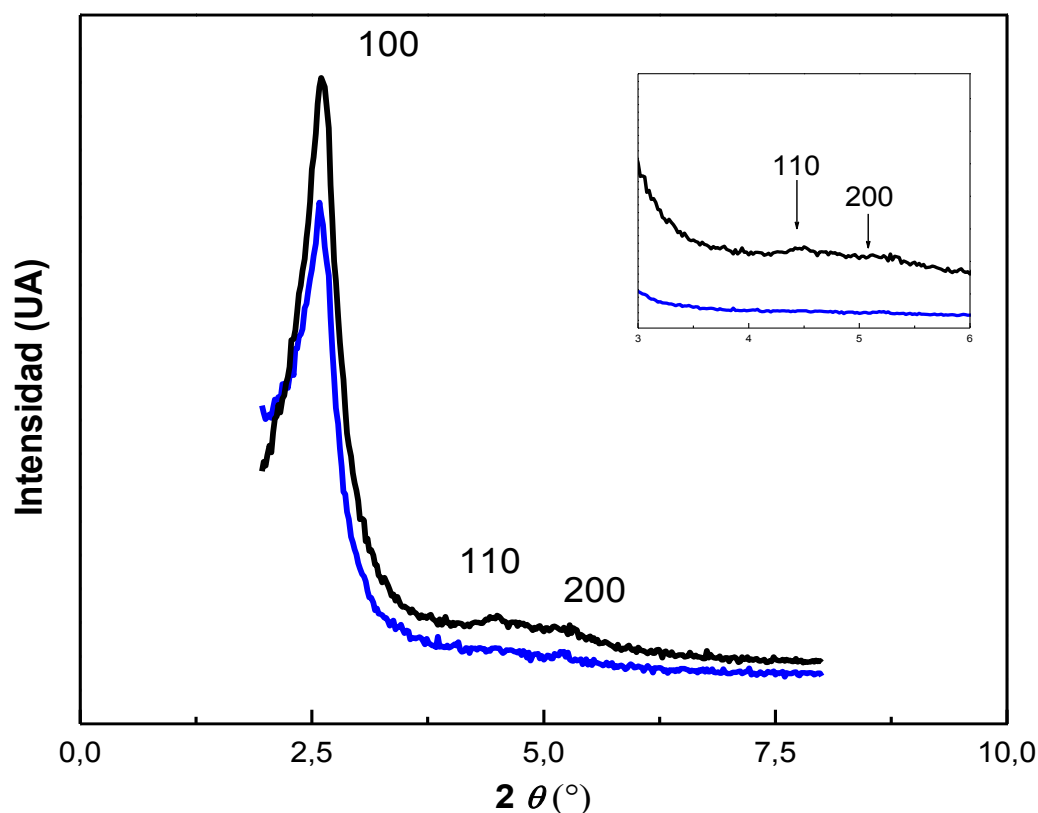


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos. MCM-41 (negro) y MCM-41-NH₂ (azul). El inserto corresponde a una ampliación de la zona de 2θ entre 3° y 6°.

2.4.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C.

Con el objetivo de determinar las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se realizaron medidas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C. A través de esta técnica, se puede obtener información acerca del área superficial específica como así también la

distribución de tamaño de poro y el volumen de los mismos (Gregg, 1982; Rouquerol, 1999; Thommes, 2015). En estos ensayos se grafica punto a punto la cantidad de gas adsorbido por la muestra (moles por gramo de adsorbente) en función de la presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (P = presión de vapor de equilibrio del adsorbato, P_0 = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada. La representación gráfica de estos pares de valores se denomina “isoterma de adsorción-desorción” y según la IUPAC se reconocen seis tipos de isotermas de adsorción, las cuales se pueden observar en la Figura 12.

Las **isotermas tipo I** son isotermas reversibles tipo Langmuir, se caracterizan porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas y es característica de sólidos microporosos, presentan un largo *plateau* y prácticamente sin adsorción en multicapas. Las isotermas tipo I (a) están dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos con un ancho ≤ 1 nm. Las isotermas de tipo I (b) se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio incluyendo microporos más anchos y algunos mesoporos estrechos (≤ 2.5 nm). Por otra parte, la **isoterma tipo II** es característica de sólidos macroporosos o no porosos. La forma de esta isoterma es el resultado de una adsorción mono-multicapa ilimitada hasta valores elevados de P/P_0 . Las **isotermas tipo III** son isotermas reversibles, características de sólidos no porosos o macroporosos, y se dan cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Por otra parte, la **isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos que presentan adsorción en mono-multicapa. En el caso de una isoterma tipo IV (a), la condensación capilar va acompañada de histéresis y este comportamiento ocurre cuando el ancho del poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura (por ejemplo, para la adsorción de nitrógeno y argón en sistemas con poros cilíndricos a 77 K y 87 K, respectivamente, la histéresis comienza a ocurrir con poros más amplios que ~ 4 nm). Las isotermas del tipo IV (b) no presentan histéresis, son totalmente reversibles y se observan en adsorbentes mesoporos que tienen poros con diámetros inferiores a los 4 nm. La **isoterma tipo V**, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. Por último, la **isoterma tipo VI** es poco frecuente, la adsorción se produce en escalones y se da sólo para sólidos con una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida. Es una adsorción en “*parches energéticos*” (Thommes, 2015).

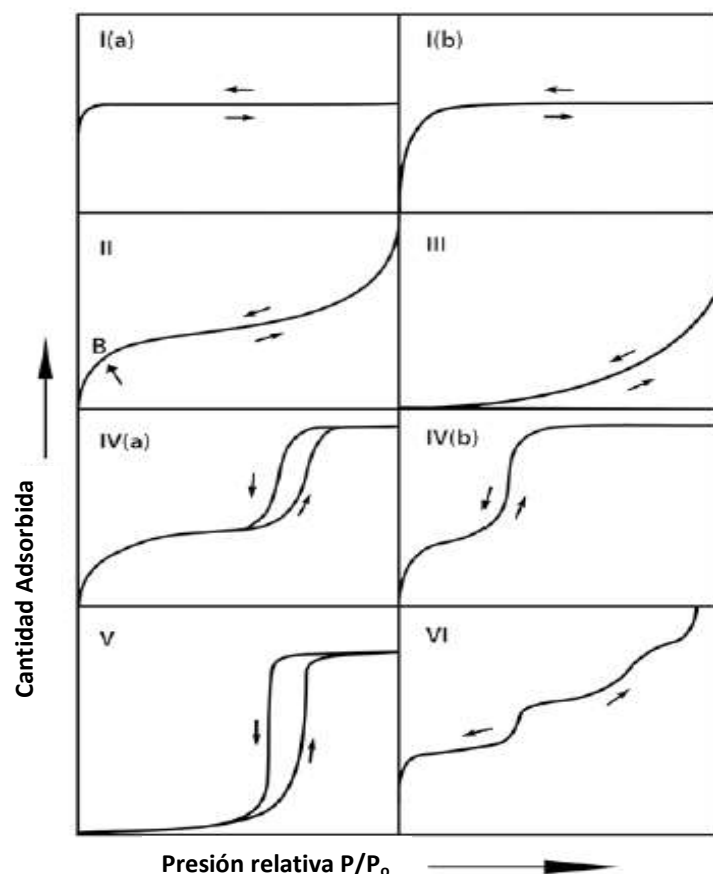


Figura 12. Tipos de isothermas de Adsorción según la clasificación de la IUPAC (Thommes, 2015).

En este trabajo de Tesis las medidas de adsorción-desorción de N₂ se realizaron con un equipo de la marca Micromeritics modelo ASAP 2020. Antes de realizar las mediciones se deben eliminar todas aquellas especies que puedan estar fisiorbidas sobre la superficie de la muestra (contaminación superficial). Para lograr esto se realiza un procedimiento de desgasificado, el cual consiste en aplicar temperatura a la muestra en condiciones de alto vacío. Las condiciones de vacío y temperatura dependen exclusivamente de la naturaleza química de la muestra. Una vez que la superficie de la muestra se encuentra perfectamente limpia comienza el ensayo con el registro de los cambios de presión que ocurren cuando al material se le admiten incrementos de N₂ a la temperatura de trabajo de -196°C (77 K, temperatura de ebullición del nitrógeno). A través de este procedimiento, se obtienen las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y haciendo uso del modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET) se pueden calcular los valores de las propiedades texturales de las muestras estudiadas (Brunauer, 1938).

El modelo de BET continúa siendo uno de los más utilizados para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa, aún cuando este ha sido desarrollado en la década del '30. Este modelo supone que en equilibrio termodinámico la superficie puede ser considerada como una colección de sitios, cada uno de ellos cubierto con 0, 1, 2..., m monocapas de moléculas de adsorbato, que la energía de adsorción es E para la primera capa y E' para cualquier otra capa y que no existen interacciones laterales del tipo adsorbato-adsorbato. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el modelo establece que, conociendo la cantidad de gas absorbido necesario para formar una monocapa (y, por lo tanto, el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una molécula de adsorbato, es posible estimar el área total del material. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa se utiliza la ecuación:

$$\frac{P/P_0}{n_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (P/P_0)$$

$$C = \exp^{E-E'/kT}$$

con E' = ΔH_v del adsorbato

donde P es la presión parcial del gas que se adsorbe; P₀ es la presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción; n_m es el número de moles de adsorbato para formar una monocapa por gramo de adsorbente y n_a es el número de moles de adsorbato por gramo de adsorbente a la presión P. El término C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa, y es importante destacar que cuanto más elevado sea este valor, mayor es la interacción adsorbato-adsorbente. Conocido el valor de la monocapa (n_m, número de moles de adsorbato que forman una monocapa), se puede hallar el valor de la superficie del material aplicando la siguiente fórmula:

$$S_g = n_m A_m N$$

n_m es el número de moles de adsorbato para formar una monocapa por gramo de adsorbente y se obtiene de la ecuación anterior, A_m es el área que ocupa una molécula de adsorbato (N₂: 0.162 nm² según la IUPAC) y N es el número de Avogadro (6.022x10²³ átomos mol⁻¹).

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para MCM-41 y MCM-41-NH₂ se pueden observar en la Figura 13 y los valores de superficie específica se muestran en la Tabla

3. Según la clasificación de la IUPAC, estas isothermas son de tipo IV-b, las cuales son características de materiales mesoporosos (Thommes, 2015). Por otra parte, la ausencia de “loop” de histéresis está asociada con un proceso de adsorción-desorción reversible, que sugiere la presencia de poros con diámetros inferiores a los 4 nm (Villarreal-Rocha, 2011; Groen, 2003). Así mismo, el punto correspondiente a la condensación capilar (punto de inflexión de la isoterma cuando se inicia el “plateau”) ocurre a bajos valores de presión relativa para MCM-41, mientras que en el material MCM-41-NH₂ se observa un ligero desplazamiento hacia valores de P/P_0 inferiores, lo que estaría indicando una reducción en el tamaño de los poros causada por la modificación superficial post-síntesis.

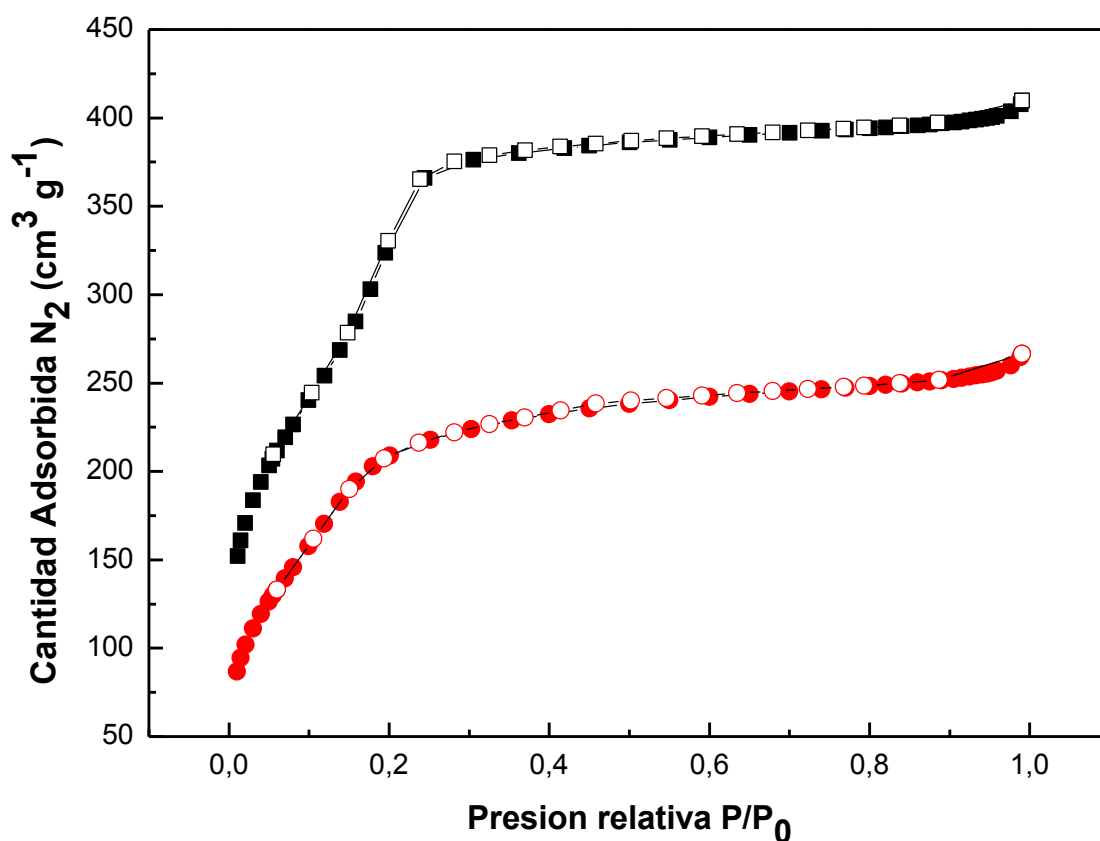


Figura 13. Isotherma de Adsorción-Desorción de N₂ a -196 °C para MCM-41 (cuadrados negros) y MCM-41-NH₂ (círculos rojos).

Tabla 3. Propiedades texturales de los sólidos.

	S_g (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	D_p (nm) BJH	D_p (nm) BJH-KJS	Espesor de pared (nm)	C
MCM-41	1081	0.6	2.2	2.9	1.0	99
MCM-41-NH ₂	834	0.4	1.9	2.5	1.5	41

S_g : Superficie específica obtenida mediante el modelo de BET

V_p : Volumen de poro calculado por el método de Gurvich

D_p : Diámetro de poro

C: constante de la ecuación de BET

Por otra parte, se observa que el valor de la constante C de la ecuación de BET (Tabla 3) sufre una reducción considerable en el sistema MCM-41-NH₂ con respecto a la MCM-41. Si consideramos que la magnitud de la constante C es indicativa del grado de interacción entre el adsorbato y la superficie del sólido, una disminución en el valor de C indica una interacción más débil entre las moléculas del adsorbato y la superficie del sólido adsorbente y pone de manifiesto que el sistema MCM-41-NH₂ presenta una superficie interna más hidrofóbica debido al anclado de los grupos -NH₂ sobre los silanoles (Si-OH) de la MCM-41. De esta manera, los cambios observados en el valor de C junto con los cambios observados en los valores de las propiedades texturales de la MCM-41-NH₂ representan un primer indicio para determinar que la funcionalización con grupos -NH₂ se llevó a cabo con éxito.

Mediante el uso de los datos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ también es posible calcular la distribución de tamaño de poros del material. Los modelos más utilizados para calcular las distribuciones de tamaño se basan tanto en la teoría macroscópica de condensación capilar como así también en la teoría microscópica molecular (simulación de Monte Carlo, o la Teoría del Funcional de la Densidad No Localizado NLDFT) (Lastoskie, 2001). En este trabajo de Tesis se utilizó la teoría macroscópica de condensación capilar para realizar el cálculo de las distribuciones de tamaño, la cual hace uso de la ecuación de Kelvin, para el cálculo de la distribución de tamaño (PSD: pore size distribution) (Gregg, 1982; Mitropoulos, 2008).

El modelo BJH es uno de los más difundidos para el cálculo de la distribución de tamaño de poros de materiales mesoporosos y se basa en la aplicación de la ecuación de Kelvin. A través del uso de los datos de los ensayos de adsorción-desorción de N₂, y utilizando las medidas del volumen de gas inyectado o evacuado (rama de adsorción o desorción,

respectivamente) a varias presiones relativas, se puede realizar una estimación del volumen de poros en un cierto rango de tamaño. Por otra parte, este modelo realiza las siguientes suposiciones:

- La ecuación de Kelvin es aplicable en todo el rango de análisis.
- La curvatura del menisco es controlada por el tamaño y forma del poro.
- El ángulo de contacto θ es cero.
- Los poros son rígidos con paredes bien definidas.
- El llenado y vaciado de los poros no depende de la localización.
- La adsorción en las paredes de los poros tienen el mismo mecanismo que el

correspondiente a una superficie abierta.

Debido a estas consideraciones y al tipo de ecuaciones que emplea, es conveniente utilizar la rama de desorción para aplicar este modelo, ya que se considera que está en equilibrio. Mediante el empleo de la ecuación de Kelvin es posible calcular el radio de poro de Kelvin (r_k) y mediante la ecuación de Halsey, (Halsey, 1948) estimar el cálculo para el espesor de la capa adsorbida (t). Posteriormente el cálculo del radio de poro (r_p) se obtiene mediante la suma de r_k y t según las siguientes ecuaciones (en estas ecuaciones, r_k , t y r_p se expresan en nm). Una vez realizados los cálculos anteriores, se puede obtener una relación entre el volumen de gas adsorbido y el radio de poro y a partir de la derivada de la gráfica del V_{ads} vs r_p , graficando dV_{ads}/dr_p vs. r_p se obtiene la curva de distribución de tamaño de poro.

$$r_k = -\frac{2 \times 4.81}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

$$t = 3.54 \left[\frac{5.00}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/3}$$

$$r_p = r_k + t$$

Se ha encontrado que los modelos clásicos utilizados para el análisis de la PSD (Pore Size Distribution), basados en la ecuación de Kelvin, sobreestiman la presión de condensación/evaporación capilar, lo que conduce a una subestimación del tamaño promedio

de los poros en materiales que presentan poros inferiores a los 10 nm (Lastoskie, 2001; Mitropoulos, 2008, Kruk, 2001; Kruk, 1997). Es por este motivo, que se han realizado mejoras en los modelos para obtener valores de distribuciones de tamaños más próximas a los valores reales.

De esta manera, Kruk-Jaroniec-Sayari (BJH-KJS) introdujeron una modificación al modelo BJH y la utilizaron para calcular la PSD de una serie de materiales mesoporosos del tipo MCM-41 utilizando la rama de adsorción de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ (Kruk, 1997). Además de la modificación anterior, se propuso utilizar una nueva expresión para el cálculo del espesor de la capa de N₂ adsorbida (t) utilizando datos experimentales. Se agregó un nuevo término a la ecuación de Kelvin, el cual fue obtenido a través de un procedimiento de calibración utilizando datos de tamaños de poro obtenidos por difracción de rayos X (DRX) y la presión relativa de llenado de los mesoporos primarios. Es importante destacar, que el término adicional en la ecuación de Kelvin, se obtiene sin considerar el mecanismo de llenado de los poros para esta rama de la isoterma, y que, para estos materiales que exhiben poros cilíndricos abiertos en ambos extremos, se asume la formación de un menisco hemisférico en la condensación capilar (Villarroel-Rocha, 2011).

El procedimiento para el cálculo de la distribución de tamaño por el método BJH-KJS es el mismo que el descrito para el método BJH, haciendo la salvedad de que para el cálculo de t y r_k^{*} se utilizan las siguientes expresiones:

$$r_k^* = -\frac{2 \times 4.81}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} + 3$$

$$t = 0.1 \left[\frac{60.65}{0.03071 - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0.3968}$$

$$r_p = r_k^* + t$$

Como puede observarse en la Figura 14 ambas curvas presentan una distribución estrecha y monomodal, lo que nos indica que en ambos soportes existe una distribución estrecha de tamaño de poros. Por otra parte, el cálculo del diámetro de poro promedio utilizando el método BJH-KJS fue de 2.9 nm para MCM-41 y de 2.5nm para MCM-41-NH₂. Distribuciones de tamaños de poro estrechas constituyen una gran ventaja al momento de

emplear este tipo de materiales como adsorbentes, ya que garantizaran que los procesos de difusión de los analitos por el interior de los poros sean homogéneos, mejorando así el proceso de separación.

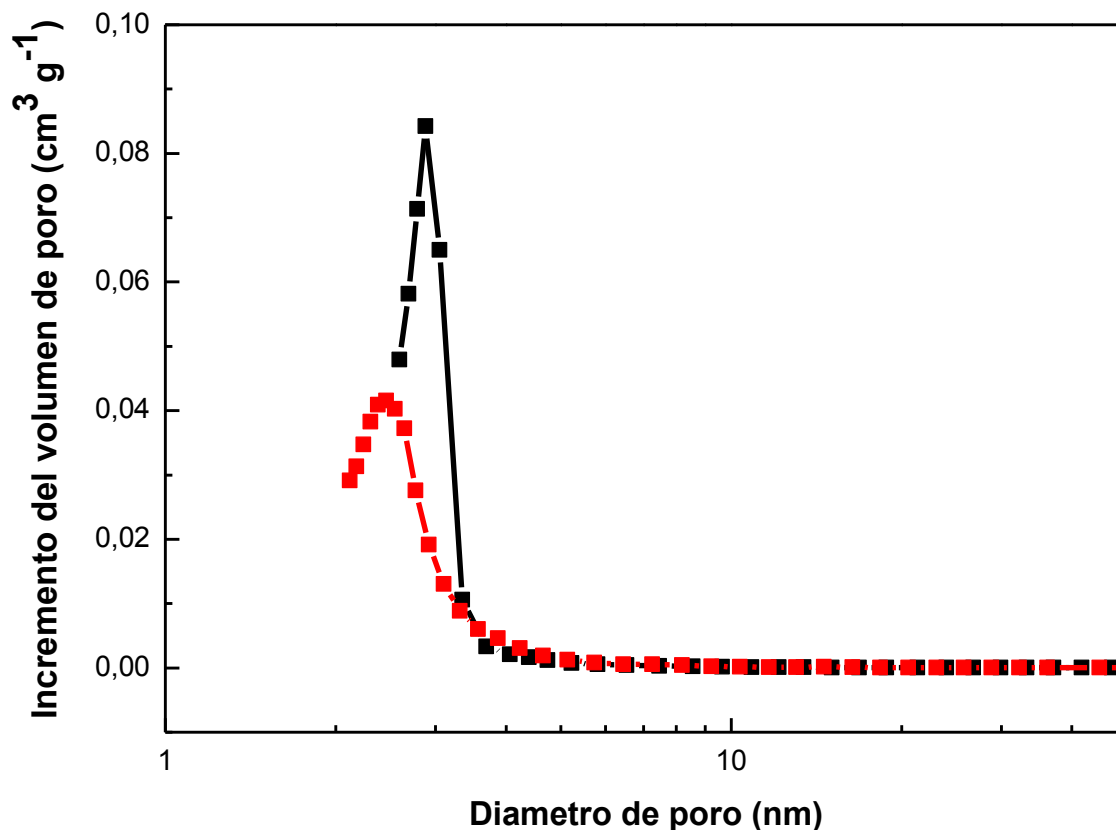


Figura 14. Distribución de diámetros de poro de MCM-41 (negro) y MCM-41-NH₂ (rojo) calculados empleando el modelo de BJH-KJS.

Por último, el espesor de pared fue calculado haciendo uso de las expresiones mencionadas en el apartado 2.4.1 y el valor de diámetro de poro promedio según la siguiente ecuación:

$$e = a_0 - D_p$$

donde e representa el espesor de pared, a_0 es la distancia entre centros de poros vecinos y D_p el diámetro de poro obtenido por el método BJH-KJS, expresando todas las medidas en nm. Además, el volumen de poro para ambas muestras fue calculado utilizando el Método de Gurvich a una presión relativa de 0.985 (Rouquerol, 1999).

Todos los valores obtenidos de las propiedades texturales de ambos sistemas se muestran en la Tabla 3. Así, se observó que los valores de superficie específica y volumen total

de poros del sistema modificado con grupos -NH₂ experimenta una reducción considerable con respecto al material de partida. Teniendo en cuenta que la superficie de la MCM-41 posee elevada cantidad de grupos silanoles (Si-OH), las variaciones de los valores de estas propiedades en la MCM-41-NH₂ se podrían explicar, en parte, considerando el anclado de los grupos aminopropil sobre su superficie. Asimismo, la reducción en el diámetro de poro (Tabla 3) causada por la diferencia de tamaño entre el grupo -OH y el grupo -(CH₂)₃-NH₂, no permite explicar las variaciones observadas tanto en los valores de superficie específica, como en el volumen de poro. Así, las variaciones experimentadas en las propiedades texturales del material modificado, se pueden explicar considerando algún tipo de polimerización jerárquica provocando un bloqueo parcial de los poros y la disminución de los valores de S_g y V_p. Un comportamiento similar a este ha sido reportado recientemente incluso para sistemas del tipo SBA-15 que presentan diámetros de poro mayores a 5 nm (Lombardo, 2012).

Por otra parte, los valores de espesor de pared obtenidos para MCM-41 presentan un incremento de alrededor del 20% en comparación con materiales MCM-41 obtenidos en las primeras síntesis (Beck, 1992) cuyos valores típicos eran de 0.8 nm. Asimismo, la MCM-41-NH₂ experimenta un incremento en el espesor de pared con respecto al sistema sin modificar, el cual está en concordancia con la variación experimentada en el diámetro de poro (Tabla 3). Es importante resaltar que el espesor de pared está directamente relacionado con la durabilidad del material, así valores pequeños de espesor de pared conducen a materiales con una durabilidad menor. Asimismo, y teniendo en cuenta que las moléculas de agua son capaces de hidrolizar las uniones Si-O-Si que conforman las paredes de estos sólidos, este pequeño engrosamiento en la pared resulta de gran importancia si se tiene en cuenta que todos los ensayos de adsorción van a ser realizados en solución acuosa.

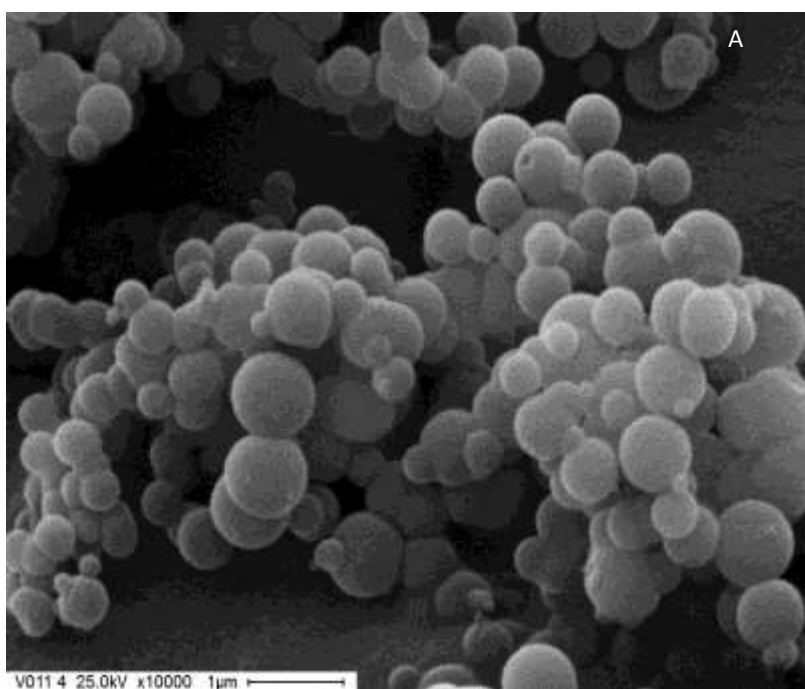
Del análisis de los datos obtenidos a través de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ junto con el de los difractogramas de rayos X, podemos concluir que a través de una metodología de síntesis rápida y sencilla, es posible obtener materiales que poseen buenas propiedades texturales y estructurales, con un alto ordenamiento estructural óptimas para los objetivos planteados en este trabajo de Tesis.

2.4.3 Caracterización por Imágenes.

Con el objetivo de poder visualizar la morfología de las partículas sintetizadas y estimar su distribución de tamaño, se realizaron análisis de microscopía utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (microscopio Philips 505). La Figura 15 muestra las microscopías de MCM-41 y MCM-41-NH₂ las cuales fueron utilizadas para estimar la distribución de tamaño

de las partículas. Para ello, se midió el diámetro de las partículas (>150 mediciones) con el programa Imaje J (Collins, 2007) y luego, con los datos obtenidos de este programa, se realizaron los gráficos de distribuciones de tamaño de partícula, los cuales se ajustaron con una función Log Normal (Figura 16).

Como se observa en la Figura 15, ambos materiales presentan morfología esférica. Este resultado, demuestra que el protocolo de síntesis de esferas compactas de SiO₂ desarrollado por Stöber y col., ha sido convenientemente modificado en este trabajo de tesis para permitir la obtención de partículas esféricas mesoporosas con estructura de MCM-41. Por otra parte, el diámetro promedio (media aritmética) de las partículas fue de 536 ± 7 , y 530 ± 8 nm para MCM-41 y MCM-41-NH₂ respectivamente. Estos valores ponen de manifiesto que las condiciones en las cuales se realizó el proceso de modificación superficial no alteran el diámetro de partícula de las esferas de MCM-41 y por lo tanto, se considera que ambos sólidos presentan el mismo diámetro promedio de partícula.



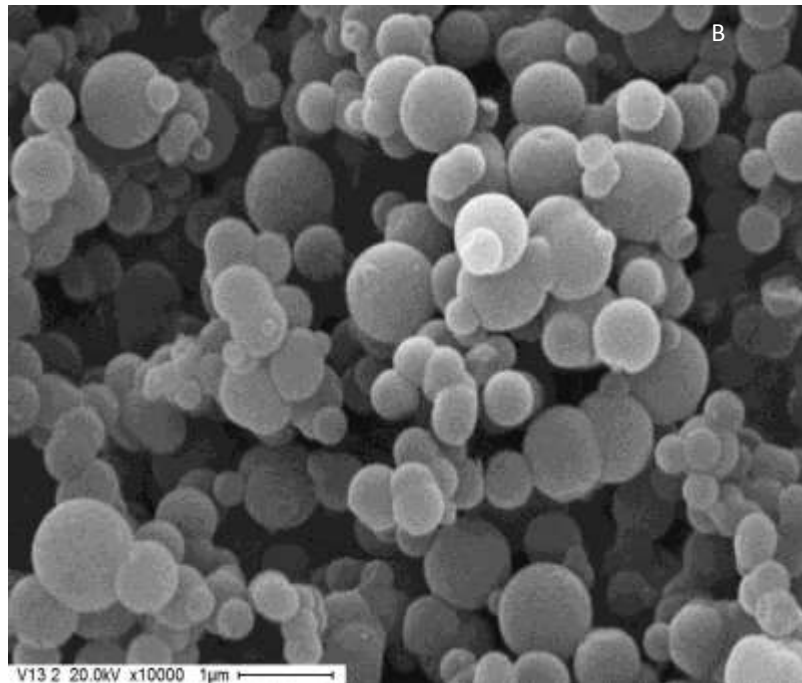
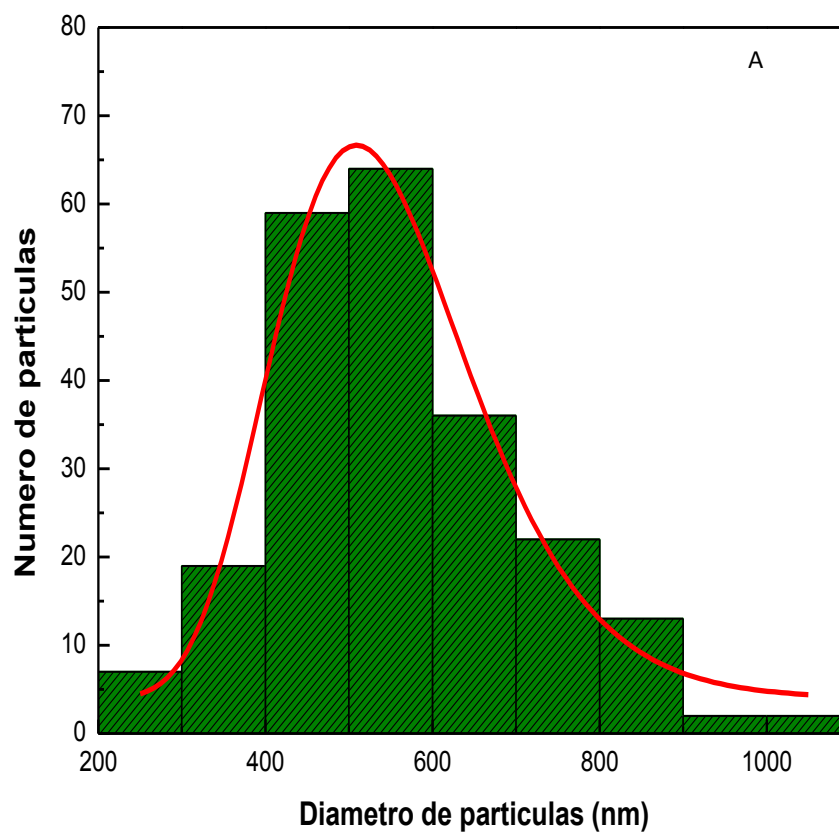


Figura 15. Micrografía SEM de A) MCM-41 y B) MCM-41-NH₂.



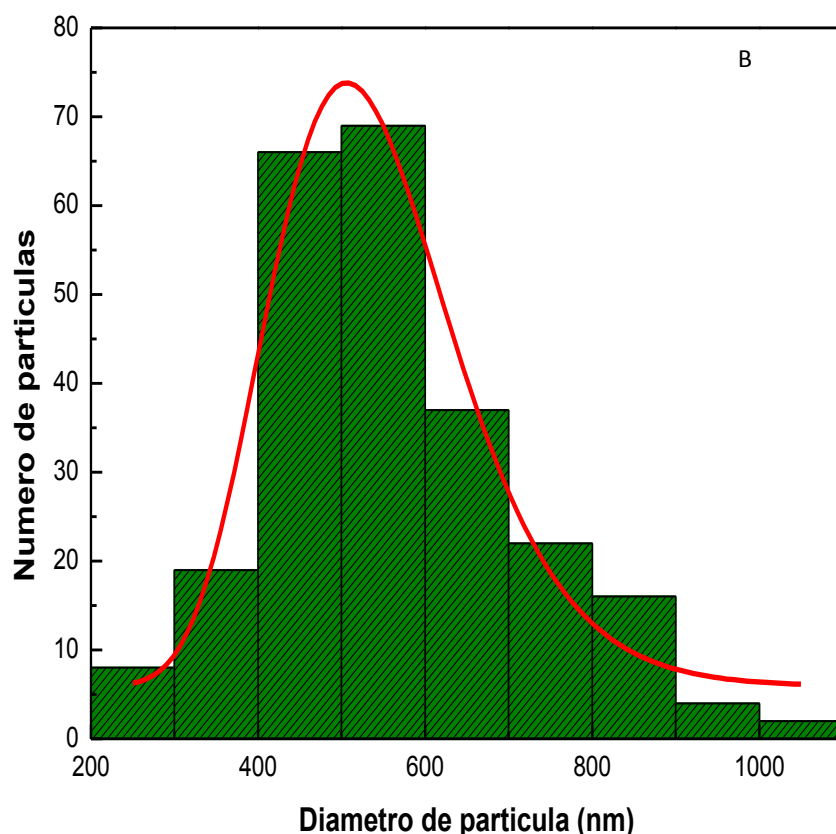


Figura 16. Distribución de tamaños de partícula de A) MCM-41 y B) MCM-41-NH₂.

2.4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Con el objetivo de determinar la eficiencia del proceso de modificación superficial del material MCM-41-NH₂ y confirmar la presencia de los grupos aminos sobre la superficie del mismo, se realizaron las medidas de espectroscopia en la región del infrarrojo (IR) tanto para MCM-41 como para MCM-41-NH₂.

Las medidas de espectroscopia infrarroja se llevaron cabo con un equipo de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, el cual posee dos modos de trabajo posibles: por transmisión y por DRIFT (FTIR por Reflectancia Difusa). En el modo de transmisión, el haz de radiación atraviesa la muestra, la cual es preparada en forma de pastilla con KBr en una relación 1:100. Por otra parte, en el modo DRIFT, se logran resolver bandas que aparecen superpuestas con las señales intrínsecas del material y permite también distinguir con mayor resolución diferencias entre modos vibracionales muy similares, los cuales no pueden ser resueltos por FTIR de transmisión. En el caso de la técnica DRIFT, se utiliza un portamuestra cónico, con un pequeño orificio en la punta, donde se deposita el KBr y con el cual se realiza el *background*. Posteriormente a esto, se agrega una pequeña cantidad de

muestra para realizar el espectro correspondiente a cada muestra. Un ejemplo de los dispositivos de ambas técnicas puede observarse en la Figura 17.

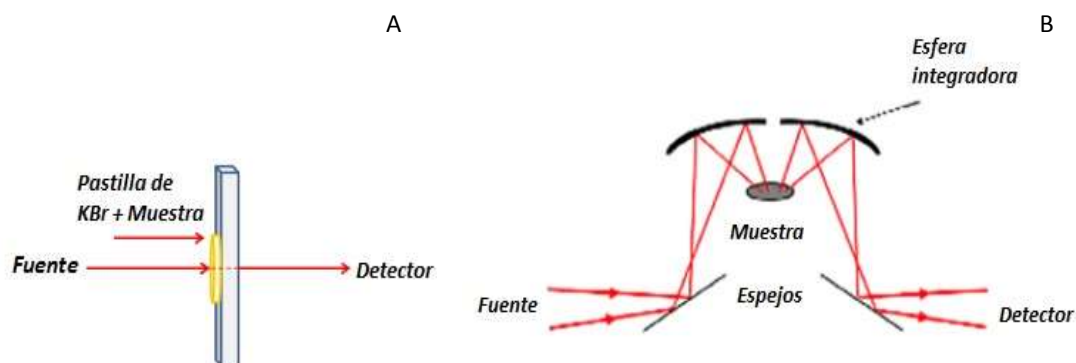


Figura 17. Esquema de espectroscopía Infrarroja de Transmisión (A) y de Reflectancia Difusa (DRIFT) (B).

En este trabajo de tesis para realizar las mediciones del espectro IR se utilizó un Espectrómetro Bruker EQUINOX 55, empleando el método de las pastillas de KBr con un rango de barrido entre 400 y 4000 cm⁻¹. Cuando fue necesario realizar un análisis con mayor profundidad que nos permitiera observar bandas que por transmisión no eran detectables, se utilizó el modo de reflectancia difusa.

Los espectros FTIR de los materiales MCM-41 y MCM-41-NH₂ se pueden observar en la Figura 18. Ambos espectros presentan los modos vibracionales Si-O-Si en la región 1000-1300 cm⁻¹ cuya banda está asociada a la red inorgánica de SiO₂ que constituye la estructura mesoporosa (Calvo, 2008). Asimismo, en la región de 3000-3500 cm⁻¹ se observa un ensanchamiento para la muestra MCM-41-NH₂ en comparación con el material MCM-41, la cual estaría relacionada con la superposición de bandas del agua adsorbida superficialmente (*stretching* O-H) y las especies amino/amonio (Calvo, 2008). Por otra parte, un aspecto interesante de los espectros IR, es la aparición de bandas adicionales en el material aminopropil-funcionalizado, las cuales se encuentran a 2800-3000 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹ y 690 cm⁻¹ y corresponden a los modos vibracionales C-H y N-H respectivamente (Trindade, 2008; Golub, 1996).

Otra banda característica de los materiales MCM-41 es la que aparece a 960 cm⁻¹, la cual corresponde al “*stretching*” Si-OH y es indicativa de la cantidad de silanoles presentes en estos materiales. En el caso del material MCM-41-NH₂, la banda presente a 960 cm⁻¹

experimenta una importante disminución al compararla con la de MCM-41. Así, la banda a 960 cm⁻¹ presente en el material sin modificar, se vuelve un hombro en el material aminorfuncionalizado indicando de esta manera, que las funciones orgánicas (-NH₂) están unidas covalentemente a la superficie del material sustituyendo grupos silanoles de la estructura mesoporosa de la MCM-41 (Lombardo, 2012). Es importante destacar que las medidas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier nos permiten concluir que el tratamiento de funcionalización empleando APTES en tolueno es efectivo para lograr el anclado de grupos -NH₂ sobre la superficie de materiales mesoporosos constituidos mayoritariamente por SiO₂.

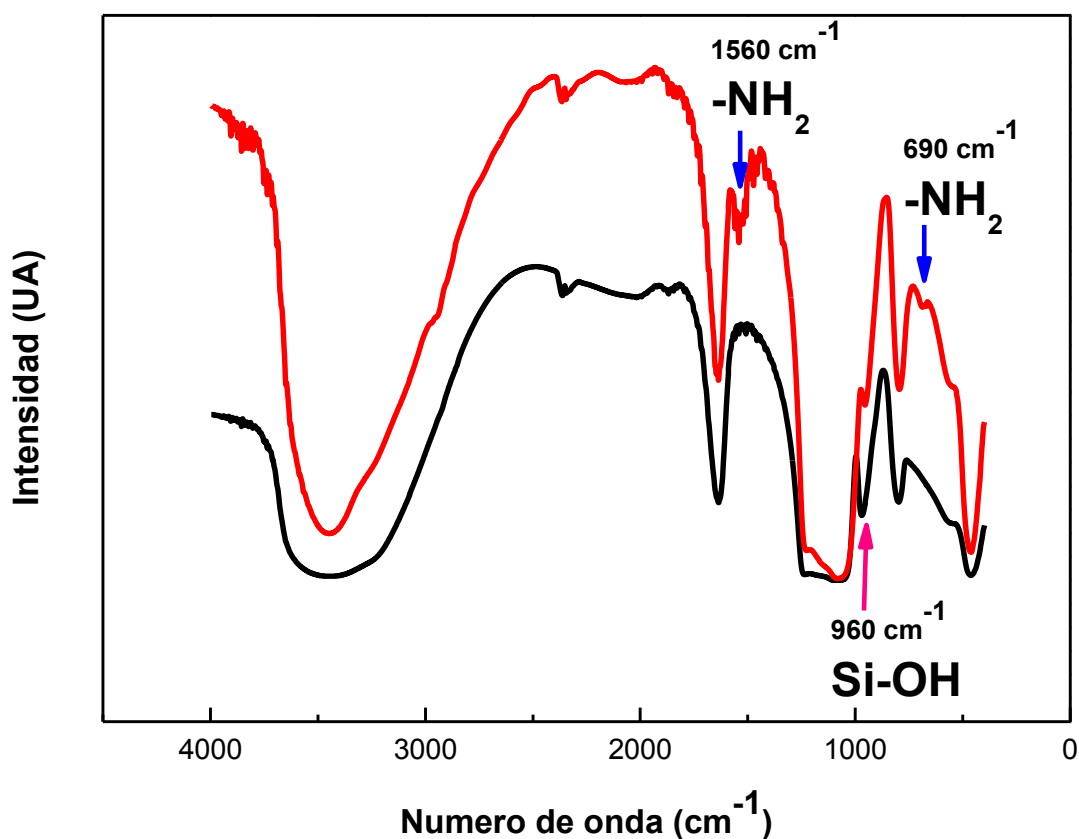


Figura 18. Espectros FTIR de MCM-41 (negro) y MCM-41-NH₂ (rojo).

2.4.5 Ensayos termogravimétricos (TGA).

La termogravimetría se define como una técnica en la que el peso de una sustancia en una atmósfera calentada o enfriada a velocidad controlada, se registra en función del tiempo y de la temperatura (Keattch, 1975). Esta técnica permite proporcionar información de una amplia gama de reacciones químicas: calcinación, actividad catalítica, quimisorción,

descomposición, desolvatación, higroscopicidad, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc. Dentro de estas técnicas, el análisis térmico diferencial (DTA) junto con los análisis termogravimétricos (TGA) constituyen dos de las técnicas más utilizadas dentro de la termogravimetría.

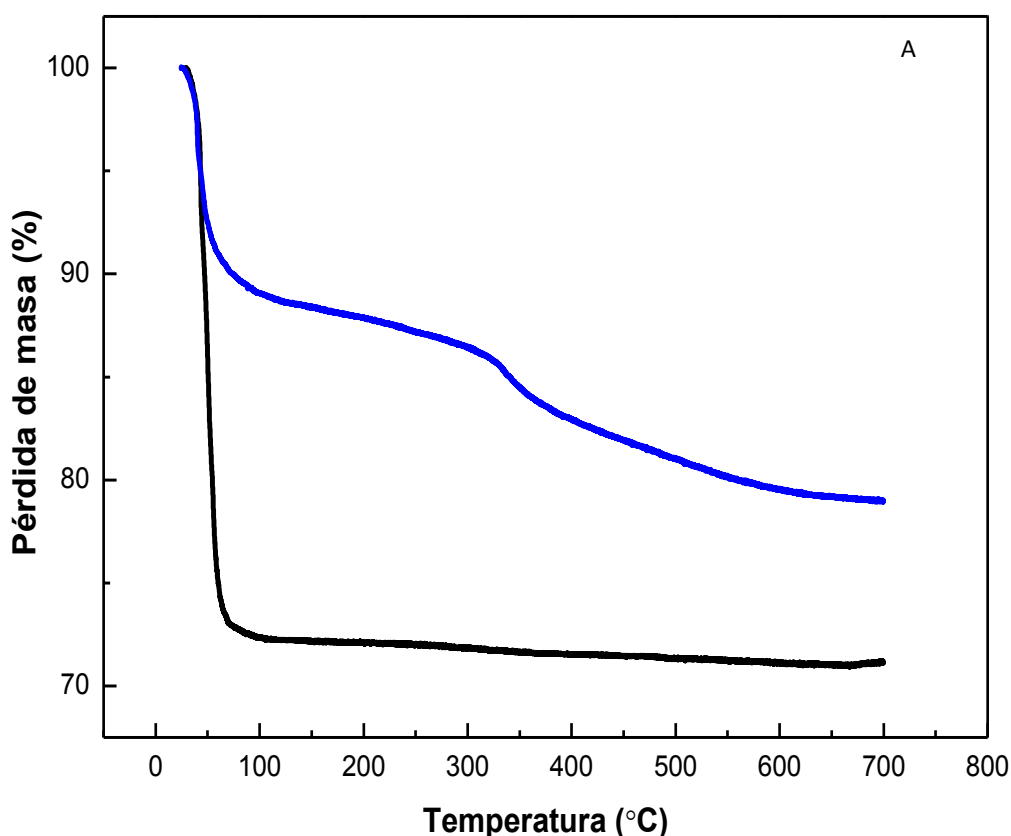
El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa en una muestra, cuando ésta es sometida a un aumento programado de la temperatura. Permite obtener información acerca de la naturaleza del material, como así también es posible observar la pérdida de agua adsorbida o la eliminación de grupos funcionales presentes en su superficie entre otros aspectos. Esta técnica es muy utilizada para la caracterización de materiales modificados ya que a través de este tipo de análisis se puede obtener una estimación cuantitativa de la cantidad de grupos funcionales presentes en un determinado sistema.

Para los ensayos termogravimétricos utilizados en este trabajo de Tesis, se empleó un equipo de la marca Shimadzu TGA-50 y los análisis se realizaron calentando la muestra bajo un flujo de aire de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y con una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, desde 25°C a 800°C .

La Figura 19 A) muestra las gráficas de los análisis TGA y la B) presenta las curvas de la primera derivada (1ª DTG) para MCM-41 y MCM-41-NH₂. Para ambos materiales se observa una primera pérdida de masa a bajas temperaturas, en el rango de $40\text{-}130^\circ\text{C}$, la cual es producida por la desorción de las moléculas de agua fisisorbidas. En conexión con la hidrofobicidad/hidrofilicidad de las superficies (valores de C - Tabla 3) la muestra funcionalizada pierde una cantidad mucho menor de agua fisisorbida que la no funcionalizada lo cual resulta coherente con una superficie más hidrofóbica. Por otra parte, una segunda pérdida de masa aparece alrededor de los 300°C y finaliza cerca de los 650°C . Esta pérdida de masa es mínima en el material sin funcionalizar, mientras que en el material MCM-41-NH₂ representa un porcentaje del 9-10% p/p y puede ser atribuida a la eliminación de los grupos aminopropilo anclados sobre la superficie del sistema MCM-41-NH₂ tal cual ha sido reportado en otros trabajos (Szegedi, 2012; Kim, 2005; Hernández-Morales, 2012). Anteriormente se mencionó que esta técnica permite cuantificar la cantidad de grupos funcionales introducidos en los materiales. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que entre los 300 y 650°C , no solamente ocurre la eliminación de los grupos aminopropil, sino que también se encuentra presente el fenómeno de condensación de los grupos silanoles (deshidroxilación). Considerando que la pérdida de masa experimentada por la MCM-41, debida a este fenómeno, es sumamente pequeña, es posible despreciarla sin cometer un error significativo.

De esta manera, se puede hacer una estimación aproximada del contenido de grupos aminopropil anclados sobre la estructura mesoporosa. Los cálculos realizados a partir de esta estimación muestran que la MCM-41-NH₂ presenta una concentración de 1.8 mmol de grupos -NH₂ por gramo de adsorbente.

Resulta importante mencionar que la segunda pérdida de masa comienza a una temperatura mayor al punto de ebullición del APTES (226°C), lo que estaría indicando que los lavados posteriores al proceso de funcionalización resultaron efectivos en eliminar el exceso de APTES, de manera que no quedara reactivo fisisorbido sobre el material. Asimismo, esto confirma que todos los grupos aminopropil están unidos covalentemente a la superficie del material, tal como se observó por espectroscopía IR, ya que de no ser así, la pérdida de masa se hubiera registrado a temperaturas cercanas al punto de ebullición del APTES.



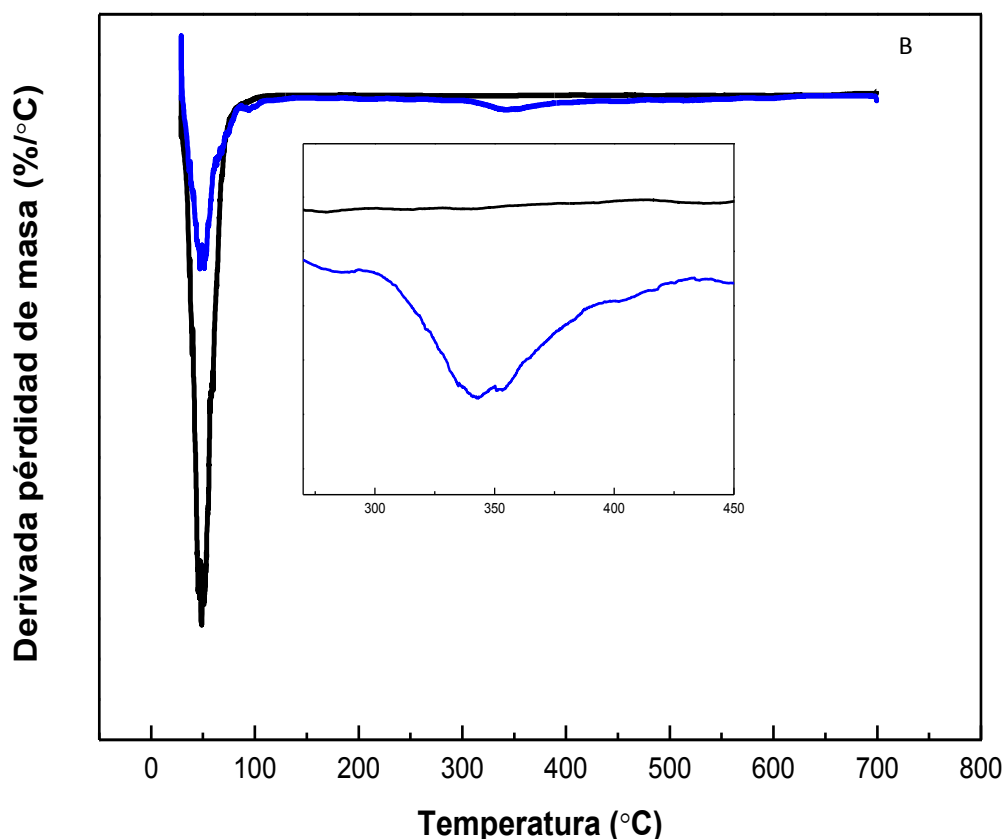


Figura 19. Análisis termogravimétrico de MCM-41 (negro) y MCM-41-NH₂ (azul). (A) Análisis TGA y (B) 1ª Derivada. Inserto, ampliación de la zona 250-450 °C.

Por otra parte, y haciendo uso de los valores de superficie específica (S_g) obtenidos a partir del análisis de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ junto con los valores de carga de grupos aminopropil obtenidos a partir de los ensayos de TGA, es posible calcular la densidad (d) de los grupos funcionales sobre la superficie del material aplicando:

$$d = \frac{N_A L_0}{S_g}$$

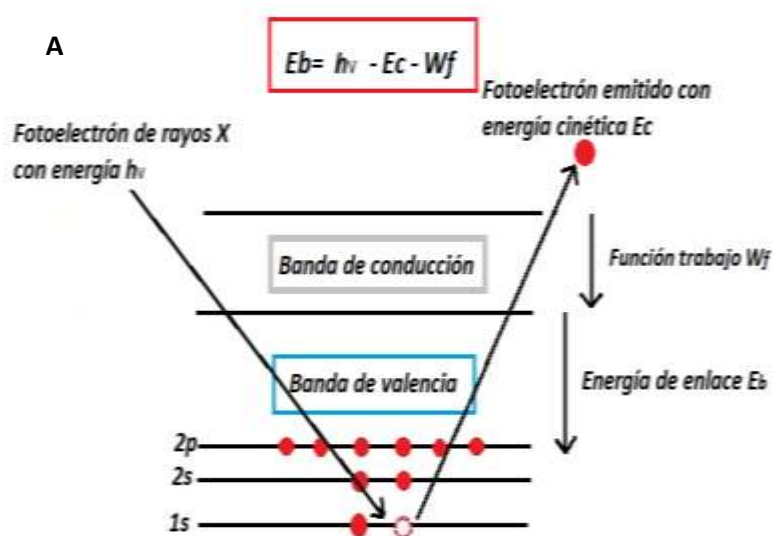
donde N_A es el número de Avogadro (6.022×10^{23} átomos mol⁻¹) L_0 representa la cantidad de moléculas unidas a la superficie de sílice mesoporosa estimada por TGA, y S_g es el área superficial específica obtenida de los experimentos de adsorción-desorción de nitrógeno. El valor obtenido de densidad de grupos superficiales fue de 1.30 moléculas por nm² y resultó ser superior al reportado por Yoshitake y col., quienes obtuvieron un valor densidad de grupos -NH₂ superficiales de 0.85 moléculas por nm² al funcionalizar una MCM-41 (Yoshitake, 2002). El valor obtenido de densidad de grupos superficiales reportado para el sistema MCM-41- indica

un elevado grado de funcionalización y refuerza la idea de que los grupos aminopropil están bien distribuidos sobre toda la superficie del material mesoporoso, ya que hay casi 1 molécula de grupo amino por nm² de superficie (Pérez-Quintanilla, 2007; Newton, 1998). Es importante destacar, que la distribución de los grupos funcionales sobre la superficie de los materiales es un tema muy importante que debe ser abordado en el campo del diseño de adsorbentes, ya que una mala distribución de los sitios activos resulta en una baja capacidad de la eliminación de la especie seleccionada, mientras que una distribución uniforme de grupos funcionales sobre toda la partícula del adsorbente asegura una elevada eficiencia.

2.4.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Con el objetivo de determinar la composición química superficial del sistema MCM-41-NH₂ se realizaron medidas de XPS mediante un trabajo en colaboración con el Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS), del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) de Madrid, en España.

La técnica XPS consiste en excitar una superficie con fotones de rayos X, de manera de arrancar electrones de los átomos de la muestra (Figura 20). La media de la energía de enlace de los electrones de los niveles internos de los átomos, así como las intensidades de los picos de fotoemisión, permiten determinar el estado de oxidación y la concentración de los elementos superficiales (Walls, 1990). Dado el pequeño camino libre medio de los electrones, la técnica de XPS da información de las primeras capas atómicas, pero en el caso de los materiales mesoporosos, al tener elevada porosidad y baja densidad (1,5 g cm³ ⁻¹), la penetración de la técnica alcanza aproximadamente los 10 nm (Feliu, 1993).



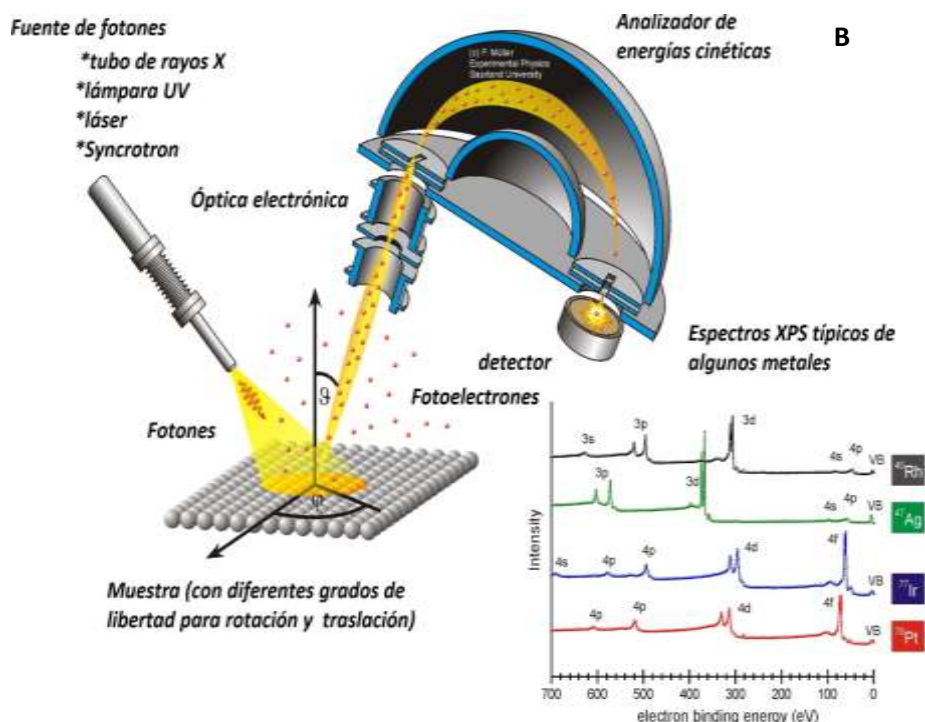


Figura 20. A) Principio de la técnica de XPS y B) esquema del sistema de medición.

Todas las medidas de XPS fueron realizadas utilizando un espectrómetro VG ESCALAB 200R en el modo de conteo de pulsos a una energía de 50 eV y utilizando una fuente de MgK α ($h\nu = 1253,6$) como fuente de rayos X. Las energías cinéticas de los fotoelectrones fueron medidas utilizando un analizador de electrones hemisférico trabajando con el modo de energía de paso constante y la presión en la cámara del analizador se mantuvo por debajo de $7 \cdot 10^{-9}$ milibar durante todas las mediciones. Las muestras en forma de polvo se prensaron en soportes de cobre y luego fueron montadas sobre un vástago para colocarlo dentro de la cámara de pretratamiento. Los espectros de XPS fueron obtenidos mediante el promedio de al menos 200 barridos, tomados con incrementos de 0,07 eV y un tiempo de permanencia de 40 milisegundos. Las energías de unión (Binding Energies -BEs) se calibraron con respecto al pico C 1s del carbono presente como contaminación en las muestras a 284,6 eV, para corregir las diferencias de potencial de contacto entre la muestra y el espectrómetro. Los espectros fueron ajustados utilizando el software "XPS peak" y empleando funciones simétricas del tipo Gaussianas o Lorentzianas. Los espectros de XPS de las muestras analizadas se pueden observar en la Figura 21:

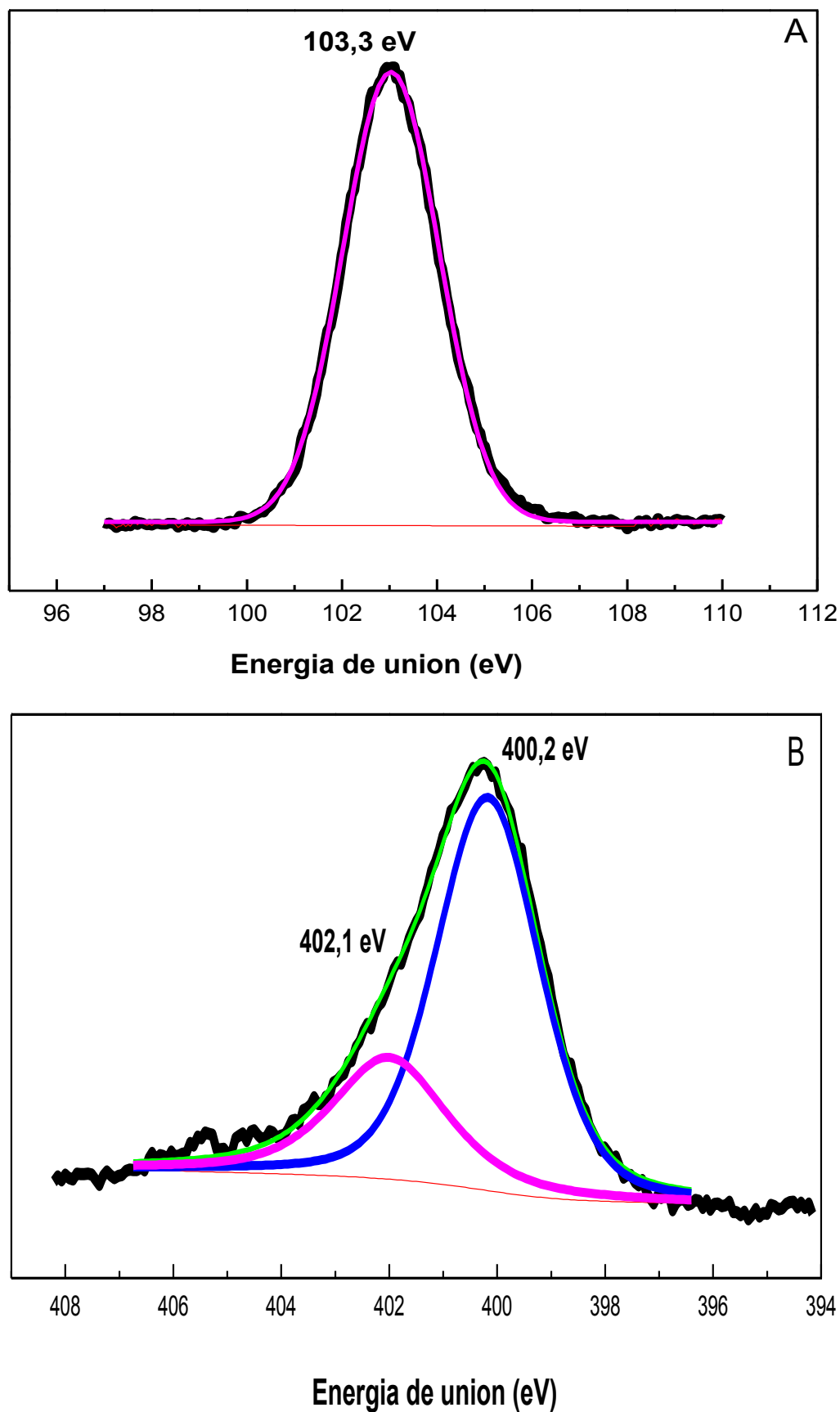


Figura 21. Espectros XPS de MCM-41-NH₂ A) en la región Si2p y B) la región N1s.

El espectro XPS en la región Si2p muestra un pico centrado en 103.3 eV característico del dióxido de silicio (SiO₂) (Moulder, 1992) que se encuentra formando las paredes de la MCM-41. Por otra parte, el espectro del nitrógeno en la región N1s fue ajustado y la curva fue deconvolucionada en dos curvas centradas en ≈ 400 y ≈ 402 eV, las cuales se pueden asignar a las especies amino (-NH₂) y amonio (-NH₃⁺) respectivamente (Calvo, 2008). La presencia de grupos -NH₂ y -NH₃⁺ sobre la superficie de una OMS también ha sido reportada para una SBA-15* funcionalizada con APTES, indicando que las especies amino y amonio se encuentran en equilibrio en la superficie del material (Calvo, 2009; Lombardo, 2012). Asimismo, la existencia de grupos -NH₃⁺ sobre la superficie de las OMS aminopropil modificadas, se basa en el hecho de que los grupos -NH₂ anclados sobre su superficie pueden interactuar fuertemente con los silanoles residuales vecinos, permitiendo la transferencia de protones hacia el grupo amino (Zhud, 1996; Etienne, 2003).

A partir de los espectros de la Figura 21 y realizando los ajustes correspondientes, es posible obtener el área de cada una de estas curvas, la cual está relacionada con la cantidad de átomos presentes en superficie, pudiendo estimar así el contenido de grupos aminopropil anclado sobre la superficie de MCM-41-NH₂. Por otra parte, y utilizando la estimación del contenido de grupos aminopropil obtenido por TGA (bulk) y los valores obtenidos por los ensayos de XPS, es posible determinar las relaciones N:Si obtenidas por ambas técnicas (Tabla 4).

Los valores presentados en la Tabla 4 muestran que las relaciones de N:Si obtenidas de TGA y XPS son similares, lo que confirma una buena distribución de los grupos -NH₂ sobre las partículas de la MCM-41-NH₂.

Tabla 4. Relaciones N:Si obtenidas por TGA y XPS.

<i>Material</i>	<i>Relación N:Si bulk*</i>	<i>Relación N:Si superficial**</i>
MCM-41-NH ₂	0.12±0.01	0.16±0.01

*Obtenida por TGA

**Obtenida por XPS

*SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15): OMS con arreglo hexagonal de mesoporos con diámetro de poro mayor a la MCM-41 (entre 4 – 10 nm).

Por otra parte, trabajos relacionados con la evaluación del tamaño de partículas y el grado de funcionalización, han permitido establecer que cuando se disminuye el tamaño de las partículas de un material mesoporoso, lo cual implica poros más cortos en la estructura 2D del sólido, se consigue un aumento en la penetración de los grupos funcionales y una distribución homogénea de estos en toda la partícula. Así, una disminución del tamaño de partícula produciría una mayor eficiencia en el uso de la superficie específica inicial del material original, y sería un posible camino para evitar el bloqueo temprano de los poros debido a la polimerización del APTES.

2.5 Conclusiones.

Las técnicas de DRX y adsorción-desorción de N₂ permiten concluir que el material sintetizado posee características estructurales típicas de un sólido mesoporoso MCM-41, con diámetros de poro del orden de 2.5 nm, distribuciones de tamaño de poro monomodales y estrechas, como así también valores de superficie específicas del orden de 800 m² g⁻¹ y un ordenamiento hexagonal de poros de largo alcance. Los análisis SEM mostraron que los sólidos se encuentran constituidos por partículas con morfología esférica y un diámetro promedio de aproximadamente 500 nm.

Las medidas de la constante C, FTIR, TGA y XPS permitieron confirmar que el tratamiento post-síntesis conduce al anclado covalente de los grupos -NH₂ sobre la superficie del sistema MCM-41-NH₂. Este anclaje superficial ocurre sin producir ningún efecto negativo sobre la estructura original del material. A su vez, se ha conseguido una distribución homogénea de los grupos funcionales sobre la superficie del material.

Por lo tanto, el material MCM-41-NH₂ sintetizado reúne las características estructurales deseadas para lograr procesos de separación homogéneos por lo cual será utilizado para evaluar la adsorción de Cr(VI) y Zn(II) de una matriz acuosa.

2.6 Referencias.

- **Balbuena**, P.E.; Gubbins, K.E. Langm. 9 (1993) 1801.
- **Barret**, E. P.; Joyner, L.G.; Halenda, P. P. J Am Chem Soc 73 (1951) 373.
- **Beari**, F.; Brand, M.; Jenkner, P.; Lehnert, R.; Juergen Metternich, H.; Monkiewicz, J.; Siesler, H.W. J. Organomet. Chem. 625 (2001) 208.
- **Beck**, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. J. Amer. Chem. Soc. 114 (1992) 10834.
- **Basolo**, F.; Johnson, R. Química de los compuestos de coordinación. La química de los complejos metálicos. (Ed. Reverté S.A., 1978).
- **Broekhoff**, J. C. P.; de Boer, J. H. J Catal 10 (1968) 368.
- **Calvo**, A.; Angelomé, P.C.; Sánchez, V.M.; Scherlis, D.A.; Williams, F.J.; Soler-Illia, G.J.A.A. Chem. Mater. 20 (2008) 4661.
- **Calvo**, A.; Yameen, B.; Williams, F. J., Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. J. Amer. Chem. Soc. 13 (2009) 10866.
- **Chan**, H.B.S.; Budd, P.M.; Naylor, T.V. J. Mater. Chem. 11 (2001) 951.
- **Chen-Yang**. Electrochim. Acta. 50 (2005) 1. F1-F4.
- **Collins**, T.J. BioTech. 43 (2007) 25-30.
- **Dollimore**, D.; Heal, G.R. J Colloid Interf Sci 33 (1970) 508.
- **Edgell**, M. J.; Baer, D.R.; Castle, J.E. Appl. Surf. Sci. 26 (1986) 129.
- **Etienne**, M.; Walcarius, A. Talanta 59 (2003) 1173.
- **Fattakhova-Rohlfing**, D., Wark, M.; Rathouský. J. Chem. Mat. 19 (2007) 1640.
- **Feliu**, S. Jr. Rev. de Metal. Madrid 29 (1993) 307-319.
- **Golub**, A. A.; Zubenko, A.I.; Zhmud, B.V. J. Coll. Interf Sci. 179 (1996) 482.
- **Gregg**, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and porosity. 2 edn, (Academic Press, 1982).
- **Groen**, J.C.; Peffer, L.A.A.; Perez-Ramirez, J. Micropor. Mesopor. Mat. 60 (2003) 1.
- **Grün**, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Microp. Mesop. Mat. 27 (1999) 207.
- **Harkins**, W. D.; Jura, G. J. Amer. Chem. Soc. 66 (1944) 1366.
- **Hernández-Morales**, V.; Nava, R.; Acosta-Silva, Y.J.; Macías- Sánchez, S.A.; Pérez Bueno, J.J.; Pawelec, B. Micropor. Mesopor. Mater. 160 (2012) 133.
- **Hiemenz**, P. C.; Rajagopalan, R. "Principles of Colloid and Surface", ed. Marcel Dekker,

3rd Edition, 1997.

- **Hunter** R. J. (1993). Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press.
- **Israelachvili**, J. N. (2011). Intermolecular and Surface Forces, Elsevier Press, Third edition. San Diego, EEUU.
- **Keattch**, C. J. y Dollimore, D. "An Introduction of Thermogravimetry", ed. Heyden, 2nd edn., 1975.
- **Kim**, S.; Ida J.; Gulians, V.V.; Lin, J.Y.S. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 6287.
- **Kleitz**, F.; Schmidt, W.; Sch€uth, F. Microp. Mesop. Mats. 65 (2003) 1.
- **Kruk**, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. Langmuir 13 (1997) 6267.
- **Kruk**, M.; Jaroniec, M. Chem Mater 13 (2001) 3169.
- **Lastoskie**, C. M.; Gubbins, K. E. Adv Chem Eng 28 (2001) 203.
- **Lebedev**, O. I.; Van Tendeloo, G.; Collart, O.; Cool, P.; Vansant, E. F. Sol. State Sci. 6 (2004) 489.
- **Lombardo**, M. V.; Videla, M.; Calvo, A.; Requejo, F.G.; Soler-Illia, G.J.A.A. J. Hazard. Mater. 223 (2012) 53.
- **Marler**, B.; Oberhagemann, U.; Vortmann, S.; Gies, H. Microp. Mat. 6 (1996) 375.
- **Martin**, P. P.; Agosto, M. F.; Bengoa, J. F.; Fellenz, N. A. J. of Environm. Chem. Eng. 5 (2017) 1210.
- **Mercier**, L.; Pinnavaia, T.J. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2749.
- **Mitropoulos**, A. Ch.) J Colloid Interf Sci 317 (2008) 643.
- **Moulder**, J. M.; Stickle, W. F.; 'Sobol, P. E.; Bomben, K. D. Editado por Chastain, J.
- "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". (1992). Editorial Perkin-Elmer Corporation, División de Física Electrónica. Minesota, EEUU.
- **Newton**, L.; Filho, D. Coll. and Surf. A 144 (1998) 219.
- **Pérez-Quintanilla**, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. J. Coll. Interf. Sci. 313 (2007) 551.
- **Pierce**, C. J Phys Chem 57 (1953) 149.
- **Rouquerol**, F., Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications. (Elsevier, 1999).
- **Ryoo**, R., Kim, J.M., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1995) 711.
- **Sayari**, A.; Hamoudi, S. Chem. Mat. 13 (2001) 3151.
- **Sharma**, K.K.; Buckley, R. P.; Asefa, T. Langm. 28 (2008) 14306.
- **Skoog**, D. A., Holler, F. J.; Nieman, T. A. Principios de Análisis Instrumental. 5 edn, (Mc

Graw-Hill/Interamericana de España, 2001).

- **Slowing**, I.I.; Vivero-Escoto, J.L.; Trewyn, B.G.; Lin, V.S. J. Mater. Chem. 20 (2010) 7924.
- **Sing**, K. S.W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- **Stöber**, W.; Fink, A.; Bohn, E. J. Coll. Interf. Sci. 26 (1968) 62.
- **Szegedi**, A.; Popova, M.; Goshev, I.; Klébert, S.; Mihály, J. J. Solid State Chem. 194, (2012) 257.
- **Thommes**, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051.
- **Trindade**, F. J.; Fernandes, G.J.T.; Araújo, A.S.; Fernandes, V.J.; Silva, Jr., B.P.G.; Nagayasu, R.Y.; Politi, M.J.; Castro, F.L., Brochsztain, S. Micropor. Mesop. Mater. 113 (2008) 463.
- **Villarroel-Rocha**, J.; Barrera, D.; Sapag, K. Top. Catal. 54 (2011) 121.
- **Walcarius**, A.; Etienne, M.; Lebeau, B. Chem. Mater. 15 (2003) 2161.
- **Walcarius**, A.; Delacôte, C. Chem. Mat. 15 (2003) 4181.
- **Walls**, J. M. Methods of Surface Analysis: Techniques and Applications. (Cambridge University Press, 1990).
- **Yoshitake**, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. Chem. Mater. 14 (2002) 4603.
- **Zhmud**, B. V.; Sonnefeld, J. J. Non-Cryst. Sol. 195 (1996) 16.

Capítulo III:

Adsorción de Cr(VI) y Zn(II) con MCM-41-NH₂

Capítulo 3

Adsorción de Cr(VI) y Zn(II) con MCM-41-NH₂.

3.1 Introducción.

En este capítulo se describen los pasos experimentales empleados para testear la capacidad del sistema MCM-41-NH₂ para adsorber iones de Zn(II) y Cr(VI) de matrices acuosas. Como se detalló en el Capítulo 2 el adsorbente MCM-41-NH₂ presenta elevada área superficial, una distribución estrecha de tamaño de poro y un ordenamiento hexagonal de los mismos. Además, la presencia de grupos -NH₂ sobre su superficie le otorga a este sistema propiedades que lo constituyen en un buen candidato para la eliminación de contaminantes de matrices acuosas a través de procesos de adsorción.

Todos los ensayos de adsorción fueron realizados en modalidad batch con una relación adsorbente/solución acuosa a tratar de 1mg mL⁻¹. Se evaluaron diferentes parámetros que podrían afectar el proceso de adsorción entre los cuales podemos mencionar: tiempo, pH, temperatura, fuerza iónica y la presencia (interferencia) de otros iones. Una vez establecidas las condiciones óptimas para la adsorción de cromo o zinc se realizaron las isotermas de adsorción con el objetivo de determinar la capacidad máxima de adsorción de la MCM-41-NH₂ para cada uno de los adsorbatos seleccionados. Además, se realizaron ensayos de adsorción utilizando una muestra de agua extraída de la costa del Río Negro, en la localidad de Viedma, con la finalidad de determinar la capacidad máxima de adsorción del material sobre una muestra de agua “real” y estudiar así la selectividad y desempeño de este sistema en condiciones mas cercanas a un proceso industrial real en el cual se pretenda, por ejemplo, la eliminación o disminución de las concentraciones de cromo y/o zinc antes de su disposición final.

3.1.1 Diseño experimental.

Los experimentos fueron realizados con 15 mg de MCM-41-NH₂ y 15 mL de solución acuosa del metal a tratar en tubos de polietileno tipo Falcon. Una vez puesto en contacto el adsorbente con la solución a tratar se los dejó en agitación por un determinado tiempo según la experiencia a desarrollar. Para lograr que todo el adsorbente estuviera en contacto con la solución a tratar se utilizó un agitador de tipo orbital en el cual los tubos Falcon se encontraban dispuestos en forma horizontal sobre una bandeja y se reguló la velocidad de agitación en 500 rpm.

Transcurrido el tiempo deseado se separó el sólido por centrifugación y se determinó la concentración de cromo o zinc remanente en solución por espectroscopía UV-visible. Aplicando la siguiente ecuación, se calculó la cantidad del metal adsorbida por gramo de adsorbente utilizado:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{M}$$

q_e = representa la masa del metal adsorbida, por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio. Esta relación se expresa generalmente en mg g^{-1} .

C_o = Concentración inicial del metal en la solución (mg L^{-1}).

C_e = Concentración del metal en la solución una vez alcanzado el equilibrio (mg L^{-1}).

V = Volumen de solución que fue puesto en contacto con la masa de adsorbente (L).

M = Masa del adsorbente (g).

La determinación de las concentraciones en el equilibrio de los metales tanto de zinc como de cromo, se realizaron utilizando espectroscopía UV-visible. Para el caso del zinc se empleó el método de la ditizona (Paradkar, 1994) y para el cromo el de la 1,5 difenilcarbazida (APHA, 1985). Todas las determinaciones colorimétricas de los metales en solución fueron realizadas utilizando un espectrofotómetro UV-visible marca Cole-Parmer UC-2100 con un camino óptico de 1 cm y utilizando celdas de vidrio con una capacidad de 5 mL. El fundamento y los pasos experimentales de cada uno de los métodos de determinación de los metales se detallan a continuación:

Método de la 1,5 difenilcarbazida:

El método de la 1,5 difenilcarbazida es un método colorimétrico que permite cuantificar únicamente la concentración de cromo hexavalente presente en solución. Por lo tanto, si además se encuentra presente Cr(III), éste debe ser oxidado previamente al estado hexavalente. El límite de detección es de 0.01 mg L^{-1} de Cr(VI) y concentraciones elevadas se pueden cuantificar preparando diluciones.

El fundamento del método consiste en hacer reaccionar la solución que contiene Cr(VI) con el reactivo 1,5 difenilcarbazida en solución ácida ($\text{pH} = 1.0 \pm 0.3$). En esta reacción el Cr(VI) se reduce a Cr(III) y la difenilcarbazida se oxida a difenilcarbazona formándose un complejo de coloración rojo-violeta (Figura 22), el cual presenta elevada sensibilidad y posee una absorptividad molar de $40000 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 540 nm (APHA, 1985).

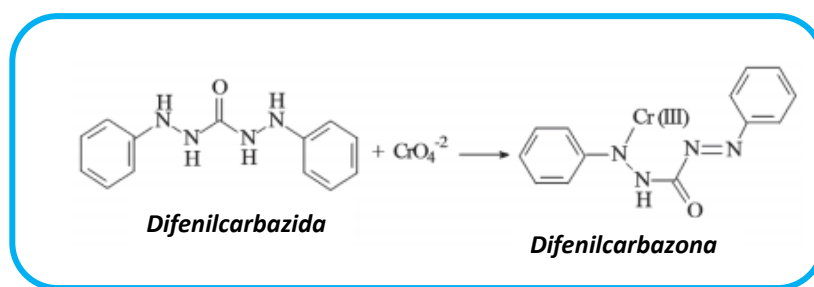


Figura 22. Estructura del complejo entre cromo hexavalente y 1,5 difenilcarbazona.

La intensidad de la coloración del complejo se puede relacionar con la cantidad de Cr(VI) en solución mediante la aplicación de la Ley de Lambert y Beer (Rubinson, 2000). El procedimiento experimental para la cuantificación de Cr(VI) en solución consta de dos pasos:

a) Elaboración de una curva de calibración: se utilizaron soluciones patrones de Cr(VI) en un intervalo de concentraciones apropiado para las muestras en estudio. En nuestro trabajo el rango de la curva fue de 0.15-1.0 mg L⁻¹. Las soluciones patrones fueron preparadas por pesada directa en balanza analítica, disolución y enrasado a volumen final en un matraz aforado. Su pH fue ajustado a 1.0 ± 0.3 con H₂SO₄ 0.2 N. Todas las soluciones de Cr(VI) fueron preparadas empleando una solución stock de 1500 mg L⁻¹ de K₂Cr₂O₇ (Cicarelli). Las concentraciones de los patrones se controlaron con mediciones ICP-OES (espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente).

b) Medición de las soluciones y desarrollo del color: para realizar las mediciones de la concentración de Cr(VI) remanente en las soluciones luego del proceso de adsorción, se transfiere una pequeña alícuota de la muestra a un vaso de precipitado y se agrega una cantidad de agua cercana al volumen de la dilución deseada. Se ajusta el pH de la solución a un valor de 1 ± 0.3 utilizando el pH-metro y una solución de H₂SO₄ 0.2 N; posteriormente se trasvasa el contenido a un matraz y luego se enrasa. Una vez realizadas las diluciones correspondientes se colocan en los tubos de ensayo 5 mL de la solución a medir y 0.1 mL de la solución de 1,5-difenilcarbazona (0.25 g de 1,5-difenilcarbazona en 50 mL de acetona). Seguidamente se mezcla y se deja reposar durante 10 minutos para que el desarrollo del color sea completo. Finalmente se transfiere una cantidad apropiada a la celda de medida y se mide la absorbancia de la muestra a 540 nm. El procedimiento para el desarrollo del color de los patrones es el mismo y se utiliza un blanco como referencia (preparado de la misma forma que los patrones pero sin agregado de Cr(VI)). Una vez obtenidas las medidas de todos los patrones se confecciona la tabla de concentraciones y absorbancia y se realiza la gráfica de

concentración de Cr(VI) vs Abs. Se obtiene así la curva de calibrado utilizando como parámetro de linealidad el valor del coeficiente de regresión (R^2) (Figura 23-B). Todas las cuantificaciones de cromo en solución de los diferentes ensayos de adsorción fueron realizadas por duplicado y los valores reportados son un promedio de esas mediciones.

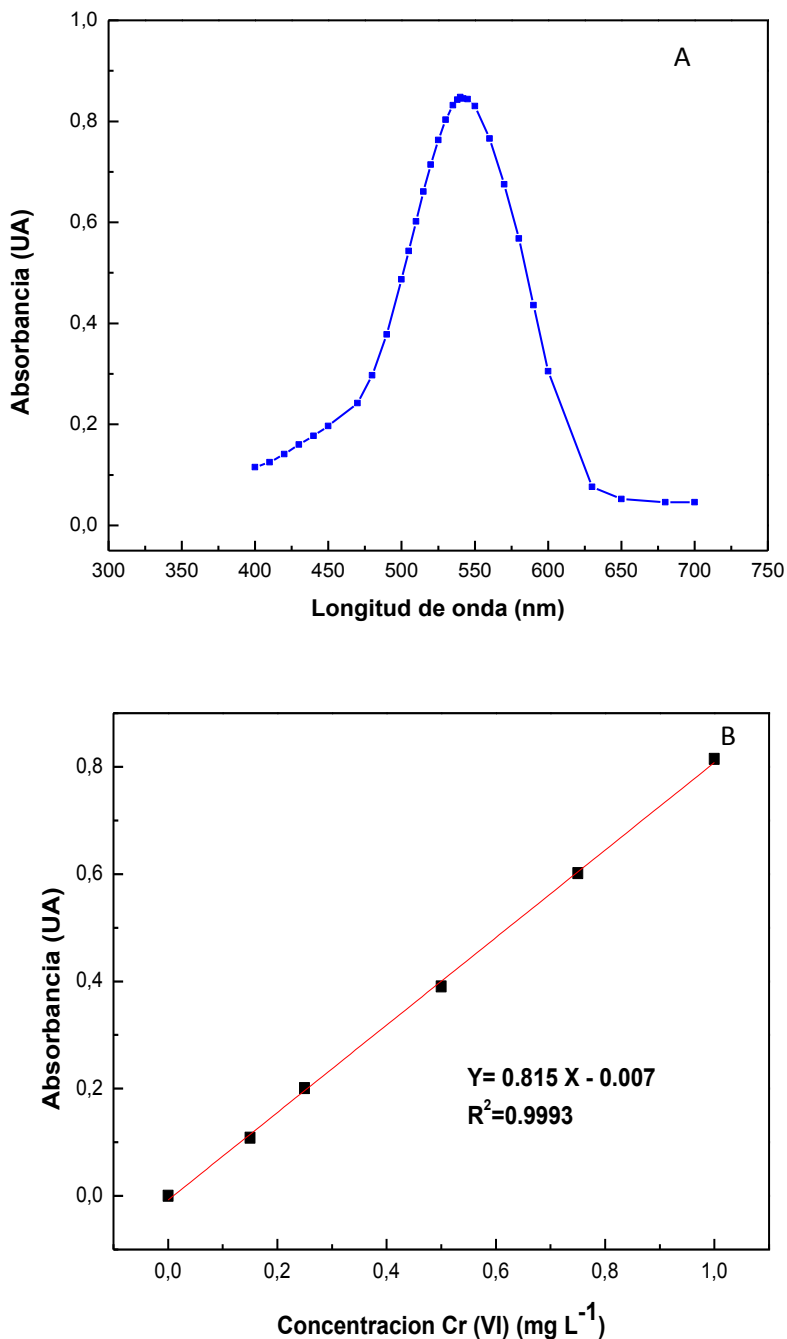


Figura 23 A). Espectro de adsorción del complejo difenilcarbazona-Cr(III). **B)** Ejemplo de curva de calibración empleada en este trabajo de tesis.

Método de la Ditizona:

El método de la ditizona es un método colorimétrico que permite cuantificar la concentración de zinc presente en solución (APHA, 1985). Además de formar complejos con el zinc la ditizona puede formar complejos coloreados con otros metales, como ser: plomo, cadmio, mercurio, cobre, etc. (Marczenko, 1976). La mayoría de estos complejos son insolubles por lo que se requiere algún paso previo de extracción antes de poder realizar las mediciones. Las extracciones se realizan generalmente mediante el empleo de solventes orgánicos como ser cloroformo o tetracloruro de carbono, los cuales proporcionan un medio conveniente para la extracción de los complejos y aumentan la sensibilidad del método (APHA, 1985). La espectrofotometría de extracción con ditizona es sensible y sufre de ciertas desventajas: presenta un trabajo tedioso, demanda un elevado tiempo y emplea solventes clorados tóxicos. En función de ello, se ha planteado el uso de agentes tensioactivos que mejoran la solubilidad de los compuestos orgánicos eliminando así los procedimientos de extracción con solventes clorados.

Paradkar propuso utilizar el tensioactivo no polar Triton X-100 como un agente solubilizante de los complejos de ditizona-metal de manera de eliminar los pasos de extracción con solventes (Paradkar, 1994). Este método permite la determinación de varios iones metálicos en forma sencilla y en el caso de zinc, es útil para determinar concentraciones de este metal hasta 0.1 mg L⁻¹ presentes en agua.

El fundamento del método, consiste en hacer reaccionar la solución de zinc con el reactivo ditizona a pH= 5.0 ya que el complejo metal-ditizona (ditizonato) es sensible al pH. Al reaccionar ambos se forma el ditizonato de zinc que presenta una coloración rosada y posee elevado coeficiente de absorción (Figura 24).

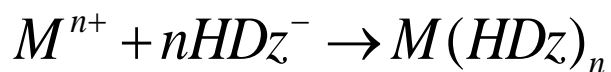
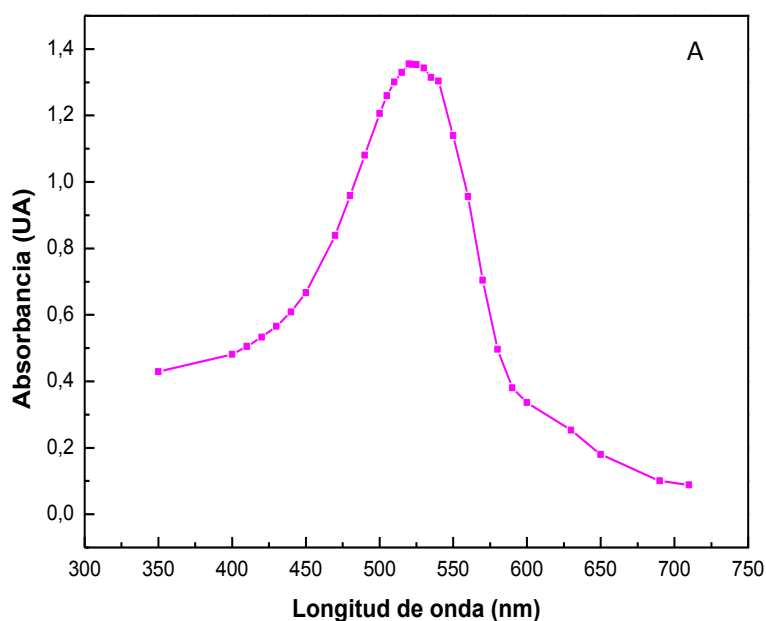


Figura 24. Reacción entre el metal y la ditizona y la correspondiente formación del ditizonato.

La intensidad de la coloración del complejo se puede relacionar con la cantidad de Zn(II) en solución mediante la aplicación de la Ley de Lambert y Beer como se mencionó en el caso del cromo. Al igual que en la determinación de cromo el procedimiento experimental para la cuantificación de Zn(II) consta de dos pasos:

a) Elaboración de una curva de calibración: se siguieron los mismos pasos que en la determinación de Cr(VI). El rango de la curva utilizado fue de 1.0-4.0 mg L⁻¹. Todas las soluciones de Zn(II) fueron preparadas empleando ZnSO₄·7H₂O (Cicarelli) y las soluciones utilizadas en los ensayos de adsorción fueron preparadas por dilución de una solución stock de 1500 mg L⁻¹. Al igual que para cromo, las concentraciones de los patrones se controlaron con mediciones ICP-OES.

b) Medición de las soluciones y desarrollo del color: para realizar las mediciones de la concentración de Zn(II) se transfiere una pequeña alícuota de la muestra a un matraz aforado y se realizan las diluciones correspondientes para que los valores de las mediciones se encuentren dentro de los niveles de concentración utilizados en la curva de calibrado. Una vez preparadas las diluciones se procede a realizar las mediciones. En los tubos de ensayo se colocan 1.75 mL de H₂O destilada, 0.25 mL de cada dilución y 0.5 mL de la solución de ditizona en el buffer PO₄²⁻ (KH₂PO₄/K₂HPO₄) (se prepara disolviendo 5 mg de ditizona por cada 20 mL de Buffer PO₄²⁻ pH 5.0 al 5% en Triton X-100). Seguidamente se mezcla y se deja reposar durante 5 minutos para que el desarrollo del color sea completo. Finalmente se transfiere una cantidad apropiada a la celda de medida y se mide la absorbancia de la muestra a 520 nm (Figura 25). El procedimiento para el desarrollo del color de los patrones es el mismo y se prepara un blanco que es utilizado como referencia. Las mismas consideraciones que para las determinaciones de cromo fueron empleadas para el caso del zinc.



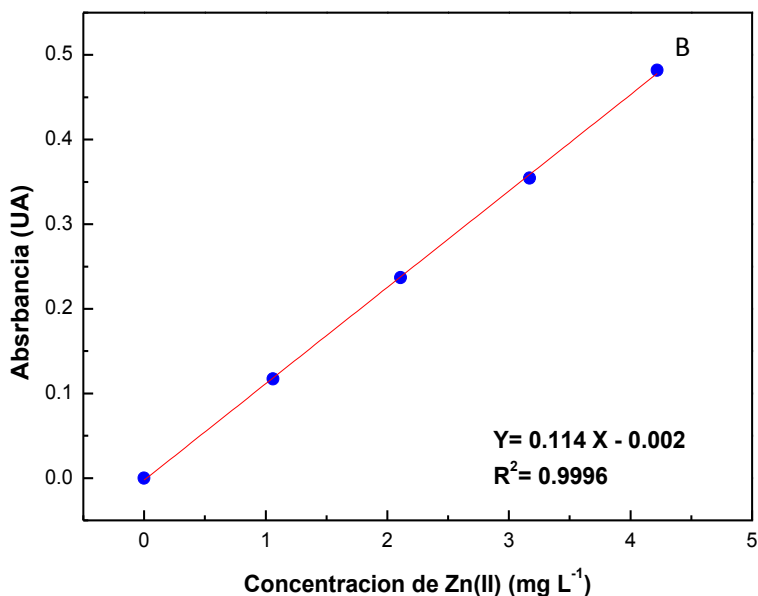


Figura 25 A). Espectro de adsorción del complejo ditizona-Zn(II). **B)** Ejemplo de curva de calibración empleada en este trabajo de Tesis.

3.2 Adsorción de Cr(VI) con MCM-41-NH₂.

Como se mencionó en el Capítulo I, el proceso de adsorción de una determinada especie no depende única y exclusivamente de las interacciones adsorbato-adsorbente, sino que existen diferentes variables que condicionan el proceso global de adsorción. Por un lado, tenemos los aspectos relacionados con las características físicas y químicas del adsorbente y por otra parte se encuentran los factores relacionados con el adsorbato y la fase líquida: naturaleza del soluto, pH, temperatura, competencia entre solutos, como así también el tiempo de contacto adsorbato-adsorbente. Así, en esta sección se estudiarán los diferentes parámetros que pueden influir en el desempeño del sistema MCM-41-NH₂ para adsorber Cr(VI) de una matriz acuosa.

3.2.1 Efecto del pH en la adsorción de Cr(VI).

El pH es una de las principales variables que influye de manera directa en el proceso de adsorción de una determinada sustancia. En este sentido, la dependencia con el pH de la capacidad de adsorción de los sólidos hacia diferentes metales está determinada por dos

factores: el comportamiento del metal en solución y las características ácido-base de la superficie del adsorbente.

En función de esto, el primer ensayo que se llevó a cabo con el sistema MCM-41-NH₂ fue el estudio de la influencia del pH en la adsorción de Cr(VI). Para esto, se realizaron ensayos tipo batch siguiendo la metodología mencionada en el apartado 3.1.1. Se utilizó una solución de Cr(VI) de 10 mg L⁻¹ y se controló el pH en los siguientes valores: 2.2; 3.3; 5.1 y 7.0. Los ensayos se realizaron por un tiempo de 240 minutos, durante los cuales el pH fue monitoreado mediante el uso del pH-metro y los respectivos valores se mantuvieron constantes a través del agregado de gotas de HCl o NaOH concentrado en los casos en los que fue necesario. Transcurridos los 240 minutos, las muestras fueron centrifugadas, se separó el sólido del sobrenadante y se determinó la concentración de Cr(VI) remanente en solución. Los valores obtenidos de este experimento se muestran en la Figura 26.

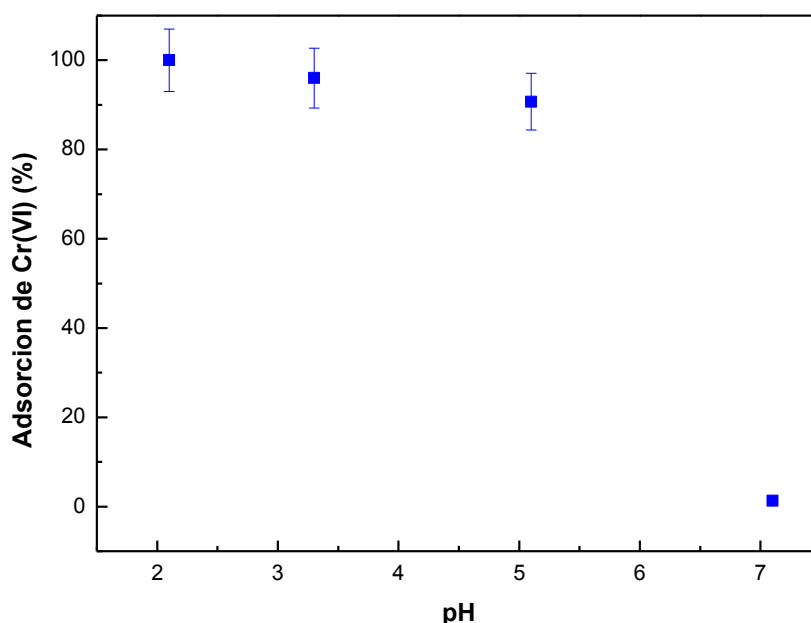
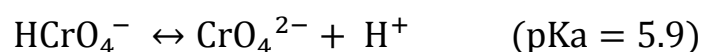
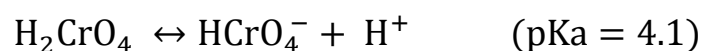


Figura 26. Efecto del pH en la adsorción de Cr(VI) por MCM-41-NH₂ (15 mg de MCM-41-NH₂ y 15 mL de solución de Cr(VI) 10 mg L⁻¹) realizado a 25°C.

Como se observa en la Figura 26 el valor del pH influye considerablemente en la capacidad del sistema MCM-41-NH₂ para remover Cr(VI) de la solución, tal como se mencionó en el comienzo de esta sección. En el caso del cromo, el pH regula la presencia de sus diferentes especies en solución de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



En función de los valores de pKa detallados en las ecuaciones anteriores, se puede establecer que entre pH= 2.2 y 5.9 a una concentración de 10 mg L⁻¹ la especie predominante es el cromato ácido (HCrO₄⁻) (Chen, 2011; Tandon, 1984). Además de ello, en este mismo rango de pHs casi la totalidad de los grupos amino superficiales se encuentran protonados bajo la forma de -NH₃⁺ (pKa MCM-41-NH₂ ≈ 9-10) (Zhud, 1996; Dimos, 2009), proporcionando de esta manera los sitios de adsorción para el Cr(VI).

Las pequeñas diferencias observadas en el porcentaje de adsorción en el rango de pH= 2.2-5.1 (Figura 26) pueden entenderse teniendo en cuenta que a medida que el pH aumenta se produce una pérdida gradual de los protones de los silanoles superficiales (pKa ≈6-7) junto con la disminución en la relación -NH₃⁺/-NH₂ (Elías, 2014; Dimos, 2009) lo que en conjunto hacen disminuir el porcentaje de adsorción de Cr(VI).

Por otro lado, en el ensayo realizado a pH= 7.1 se observa que la cantidad de Cr(VI) adsorbida es prácticamente nula (menor al 3%), lo que indica que a medida que el pH aumenta la adsorción de Cr(VI) por parte del sistema MCM-41-NH₂ disminuye considerablemente. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que a pH= 7.1 la especie de cromo predominante es el CrO₄²⁻ (80%) y solo existe un porcentaje menor (20%) de iones HCrO₄⁻ (Tandon, 1984), y por otra parte, el aumento del pH hasta 7.0 promueve la deprotonación de los grupos silanoles y amonio, generando una superficie con cargas negativas, que repelen los aniones de cromo.

En función de la discusión de los resultados anteriores, el pH óptimo de adsorción de Cr(VI) por MCM-41-NH₂ se fija entre 2 y 3 siendo el valor de 2.2 el pH con el cual se obtuvo el mayor porcentaje de adsorción. En adelante todos los ensayos de adsorción de Cr(VI) van a ser realizados a pH= 2.2 ± 0.2 el cual se va a ajustar mediante el agregado de gotas de HCl concentrado.

3.2.2 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Cr(VI).

Debido a que la adsorción es un fenómeno superficial, se utilizan materiales porosos de elevada superficie específica como adsorbentes. Es posible modelar el proceso global de adsorción sobre un sólido poroso suponiendo que se produce en tres etapas:

- **Difusión externa:** puede utilizarse el modelo del “film estanco” en el cual se supone que cada partícula de adsorbente está rodeada de un film inmóvil de solución. El adsorbato debe difundir desde el borde externo de este film (donde se considera que el analito posee la concentración del seno de la solución) hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente.
- **Difusión interna:** debido a que la superficie externa de los nanomateriales solo representa un porcentaje inferior al 1%, el adsorbato debe difundir a través de la red de poros del material, desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción.
- **Etapas de adsorción:** en ella se produce la adsorción del adsorbato sobre la superficie de los poros internos del adsorbente.

En la Figura 27 se representa esquemáticamente este modelo aplicado a una esfera de MCM-41-NH₂. Puesto que las tres etapas se encuentran en serie, el proceso total se encontrará controlado por aquella que resulte más lenta.

Para determinar si la difusión en la película estanca controla el proceso total se evalúa el número de Biot (B_i) de materia:

$$B_i = \frac{k_m d_p}{6 D_{ef}}$$

Donde k_m es el coeficiente de transferencia de Cr(VI) en la película estanca.

d_p es el diámetro de la partícula.

D_{ef} es el coeficiente de difusión de Cr(VI) en el interior de la esfera de MCM-41-NH₂.

Para obtener el valor de k_m se utiliza la siguiente correlación experimental (Bird, 1964):

$$S_h = 2 + 0.6 R_e^{1/2} S_c$$

Donde:

$$S_h: \text{número de Sherwood: } S_h = \frac{k_m d_p}{D_m}$$

$$R_e: \text{número de Reynolds: } R_e = \frac{\delta v_{\text{fluido}} d_p}{\mu}$$

$$S_c: \text{número de Schmidt: } S_c = \frac{C_p \mu}{D_m}$$

Adoptando como velocidad característica la velocidad tangencial del fluido en la superficie de la esfera:

$$v_f = \omega r_p = v_f = 500 \frac{1}{\text{min}} \frac{\text{min}}{60 \text{ s}} 233.10^{-4} \text{ cm} \cong 1.9.10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

Adptando ρ y μ de la solución como los valores del H₂O pura ya que se trabaja con soluciones diluidas:

$$R_e = \frac{1 \text{ g}}{\text{cm}^3} \frac{1.9.10^{-4} \text{ cm}}{\text{s}} \frac{4.67.10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}}{10^{-2} \text{ g}} \cong 9.10^{-7}$$

Para un valor tan pequeño de número de Re el siguiente término de la correlación es despreciable, por lo tanto:

$$S_h = 2 = \frac{k_m d_p}{D_m} = \frac{6 D_{ef} k_m d_p}{6 D_{ef} D_m} = 6 \frac{D_{ef} B_i}{D_m}$$

D_m : Coeficiente de la difusión del Cr(VI) en la solución.

$$D_{ef} = \frac{\epsilon D_m}{\tau} \quad \frac{D_{ef}}{D_m} = \frac{\epsilon}{\tau}$$

ϵ = porosidad del sólido

τ = tortuosidad del sólido

$$2 = 6 \frac{\epsilon}{\tau} B_i \quad B_i = \frac{1}{3} \frac{\tau}{\epsilon}$$

$$\epsilon = \frac{\text{volumen de poro}}{\text{volumen de poro} + \text{volumen del sólido}} \left(\frac{m_s}{m_s} \right) B_i \quad m_s = \text{masa de sólido}$$

$\frac{\text{volumen de sólido}}{m_s} = \text{Volumen específico de la MCM-41 funcionalizada determinado por adsorción-desorción de N}_2$.

$$\frac{\text{volumen de sólido}}{m_s} = \frac{1}{\rho_{\text{real-SiO}_2}} = \frac{1 \text{ cm}^3}{2.1 \text{ g}} \quad (\text{Fenelenov, 1999})$$

$$\epsilon = \frac{0.4}{0.4 + \frac{1}{2.1}} = 0.45$$

Considerando que los poros de la MCM-41-NH₂ son cilíndricos y rectos $T=1$.

$$B_i = 0.7$$

Para $B_i > 0.1$ la resistencia difusiva a la transferencia de Cr(VI) en la película estanca es despreciable frente a la resistencia difusiva en el interior de los poros de la esfera de MCM-41-NH₂ (Schlunder, 1983).

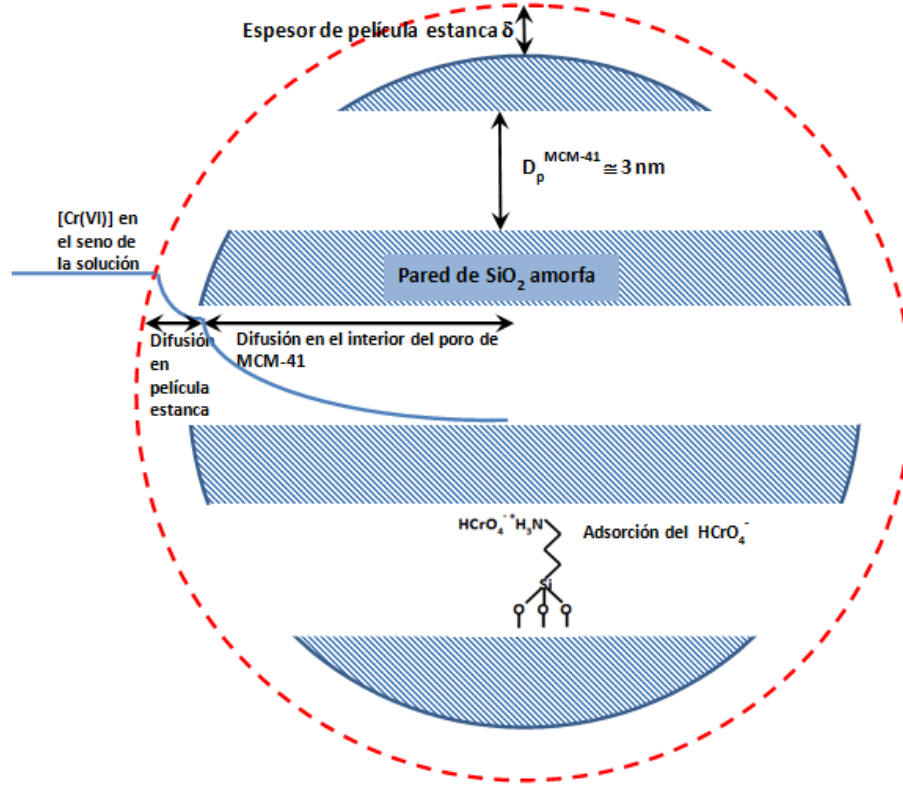


Figura 27. Representación del modelo de "film estanco".

En una segunda instancia se evaluó si la presencia de impedimentos difusionales dentro de los poros, controlaban el proceso de adsorción. Para respaldar esta idea, se compararon la tasa de adsorción y la tasa de difusión intraparticular del sistema MCM-41-NH₂ por medio del módulo de Thiele (h) (Aris, 1965). La expresión del módulo de Thiele (h) es la siguiente:

$$h^2 = \left(\frac{V_p}{S_p} \right)^2 \left[\frac{k}{D_{eff}} \right]$$

En esta ecuación, V_p es el volumen de la partícula, S_p es la superficie externa de la partícula y D_{eff} es el coeficiente de difusión efectiva en el medio poroso para Cr(VI). Para representar la cinética de adsorción, se utilizó una cinética de primer orden tomando como referencia el trabajo de Cao (Cao, 2014), el cual presenta una constante cinética $k = 1.510^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Para nuestras partículas esféricas, el cociente V_p/S_p es igual a $D_p/6$. Se utilizó un valor de D_p de 530 nm).

El coeficiente de difusión efectiva fue calculado según la ecuación propuesta por Bosanquet (Aris, 1965):

$$D_{\text{eff}} = D_M \epsilon_p / \tau$$

El coeficiente de difusión molecular para Cr(VI) (D_M), se estimó siguiendo las sugerencias de Reid para el cálculo de los coeficientes de difusión de electrolitos (Reid, 1987) y se obtuvo un valor de $D_M \cong 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La porosidad (ϵ) y la tortuosidad (τ) fueron evaluadas en el punto anterior. Usando estos valores, se obtuvo un valor para el coeficiente de difusión efectiva $D_{\text{eff}} = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Reemplazando los valores de V_p/S_p , k y D_{eff} en la ecuación del módulo de Thiele, se obtuvo el valor de $h^2 \cong 10^{-8}$. Este valor de h^2 indica que la tasa de difusión excede en ocho órdenes de magnitud la tasa de adsorción. Se puede concluir así, que la concentración de Cr(VI) es uniforme en todo el medio poroso, y que la influencia de la velocidad de difusión sobre la velocidad de adsorción es despreciable. Así, este resultado puede atribuirse a la longitud nanométrica de las esferas de MCM-41-NH₂ y la rectitud de sus canales. Por lo tanto, la etapa más lenta y por ende la que controla al proceso de la adsorción es la velocidad de la misma.

Con el propósito de evaluar la velocidad con la cual se produce la adsorción del Cr(VI) se realizaron los siguientes ensayos: se utilizaron dos concentraciones iniciales de Cr(VI) de 10 mg L⁻¹ y 100 mg L⁻¹, y se siguió el mismo procedimiento que con los ensayos efectuados en función del pH. Para cada nivel de concentración se prepararon 6 tubos de polietileno tipo Falcon con 15 mL de solución de Cr(VI) y 15 mg de MCM-41-NH₂ los cuales fueron agitados a 500 rpm y 25°C. Las mediciones de la concentración se realizaron a intervalos de tiempo de 15, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos utilizando un tubo para cada intervalo de tiempo. Transcurridos cada uno de los intervalos de tiempo seleccionados, se separó el sólido por centrifugación y se determinó la concentración de Cr(VI) remanente en la solución. En la Figura 28 se muestran los resultados de los experimentos realizados.

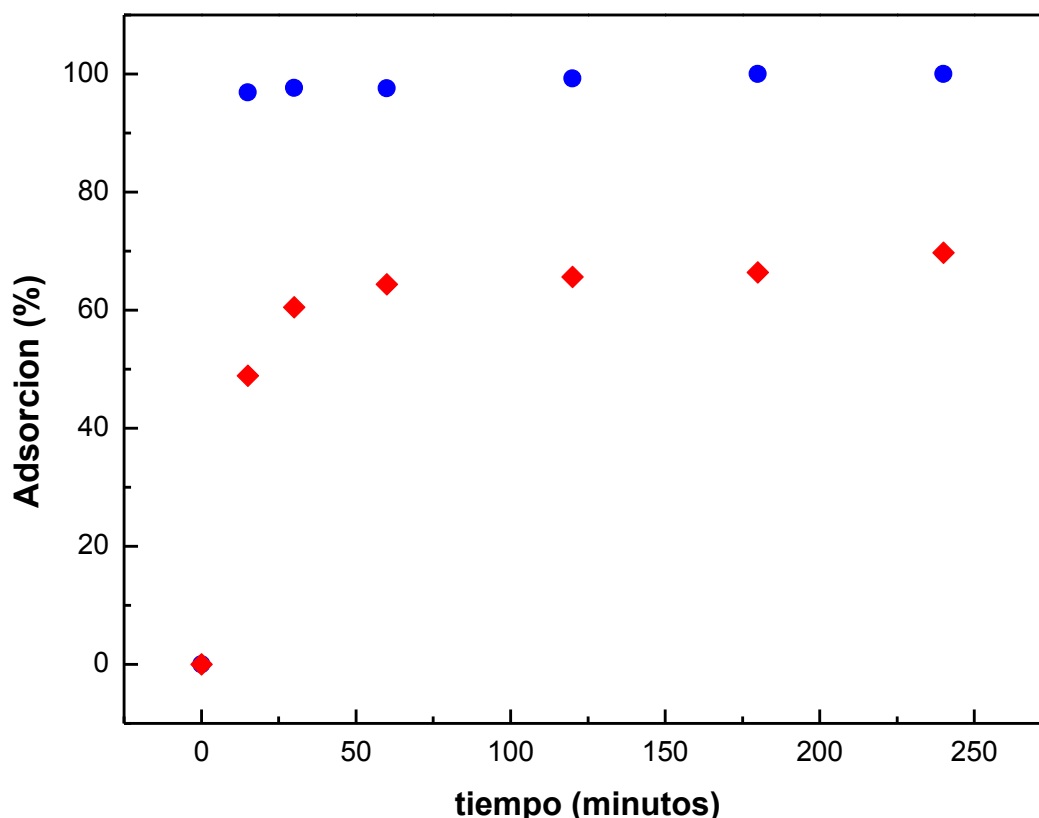


Figura 28. Experimentos para ensayos tipo batch con una concentración inicial de Cr(VI) de 10 mg L⁻¹ (círculos) y 100 mg L⁻¹ (rombos) realizados a pH 2.2 y 25°C.

Puede observarse que para las dos concentraciones estudiadas (10 y 100 mg L⁻¹), el sistema MCM-41-NH₂ presenta una elevada velocidad de adsorción, ya que al cabo de los primeros 15 minutos prácticamente se han alcanzado valores de equilibrio en ambos sistemas. Este comportamiento se puede atribuir a la gran disponibilidad de sitios activos sobre la superficie del adsorbente. Cuando la concentración inicial fue de 10 mg L⁻¹ se alcanzó un 97% de remoción de cromo al cabo de 15 minutos (este porcentaje implica un valor de adsorción de soluto en el equilibrio $q_e = 9.7$ mg de Cr(VI)/g de MCM-41-NH₂). Mientras que, al incrementar la concentración inicial de Cr(VI) a 100 mg L⁻¹ el porcentaje de remoción fue de 60% ($q_e = 60$ mg de Cr(VI)/g de MCM-41-NH₂), el cual se alcanzó en los primeros 30 minutos de ensayo. Transcurrido este tiempo, las cantidades de Cr(VI) adsorbidas en ambos sistemas permanecieron aproximadamente constantes hasta los 240 minutos de contacto adsorbato/adsorbente. Si bien la adsorción es inicialmente rápida para las dos concentraciones estudiadas, se observa una disminución de aproximadamente un 37% en el porcentaje de adsorción total cuando la concentración inicial de Cr(VI) se incrementa desde 10 mg L⁻¹ hasta los 100 mg L⁻¹. Este comportamiento se debe al hecho de que para una cantidad de adsorbente fijo, el número total de sitios de adsorción disponibles es constante, mientras que la cantidad

de cromo aumenta en un orden de magnitud. Por lo tanto, se produce una disminución en el porcentaje de adsorción (Hu, 2005).

La elevada velocidad de adsorción indica una alta accesibilidad del Cr(VI) a los sitios activos de la MCM-41-NH₂, lo cual resulta una ventaja importante a la hora de su uso en un proceso de adsorción, ya que hay reportes de adsorbentes en los cuales el equilibrio de adsorción se alcanza a tiempos mucho mayores. Ejemplos de esto último son el caso de la turba (desechos de origen vegetal constituidos principalmente por lignina y celulosa), con un tiempo de más de 6 horas, para alcanzar el equilibrio (Sharma, 1993), o entre 10-50 horas para un carbón activado (Lalvani, 2000).

3.2.3 Efecto de la concentración de Cr(VI) sobre el proceso de adsorción: Isotermas de Adsorción de Cr(VI).

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del sólido adsorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración del adsorbato en solución. Así, el estudio del desempeño de un adsorbente consiste en determinar el cambio de concentración de un analito que se produce en la solución al ser puesta en contacto con una cantidad conocida de adsorbente en condiciones de equilibrio. La eficacia de este proceso se establece considerando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio (q_e) en función de la concentración de soluto en la disolución (C_e). Las representaciones gráficas de estas distribuciones, cuando son realizadas a temperatura constante, reciben el nombre de **isotermas de adsorción**.

De esta manera las isotermas de adsorción son útiles para describir la actividad de un adsorbente hacia un adsorbato específico bajo ciertas condiciones operacionales (pH, temperatura, fuerza iónica, etc) permitiendo determinar la capacidad máxima de adsorción (q_m) para el sistema adsorbato-adsorbente seleccionado.

3.2.3.1. Modelos de Isotermas de adsorción.

Existen diferentes modelos teóricos que permiten describir las isotermas de adsorción, los cuales difieren entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada uno de ellos. Sin embargo, todos los modelos de isotermas de adsorción relacionan la concentración del adsorbato en equilibrio en la solución (C_e) con la

concentración en equilibrio sobre el adsorbente (q_e) y nos permiten calcular la capacidad máxima de adsorción de un determinado adsorbente, parámetro que se denomina q_m .

Los modelos más empleados en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido se basan tanto en modelos termodinámicos como semiempíricos. Los primeros están obtenidos a partir de modelos teóricos de adsorción en función de las propiedades termodinámicas del adsorbente y la fase fluida; los semiempíricos son el resultado de un ajuste de datos experimentales a determinadas funciones, si bien en ocasiones pueden presentar una base termodinámica. Los modelos más aplicados para el ajuste de datos experimentales de los ensayos de adsorción son: Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1926), Dubinin-Radushkevich (D-R) (Dubinin, 1947) y Temkin (Okada, 2009). De los modelos mencionados anteriormente solo se detallan las ecuaciones de los modelos de isoterma de Freundlich y Langmuir, por ser los que se encuentran más difundidos y fueron los utilizados en este trabajo de Tesis.

Modelo de Freundlich.

La expresión matemática de la ecuación de Freundlich (Freundlich, 1926), es una ecuación empírica que fue desarrollada para tener en cuenta el hecho de que la superficie no fuera homogénea como supone la ecuación de Langmuir. Considera que la energía libre de adsorción decrece logarítmicamente con el incremento del recubrimiento de la superficie y que existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato. Este modelo permite describir la adsorción sobre una superficie heterogénea a través de un mecanismo de adsorción en multicapas (Chen, 2011):

$$q_e = (K_F C_e)^{1/n}$$

La expresión siguiente representa la linealización de la ecuación de Freundlich:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

q_e = cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1}) en el equilibrio

K_F = capacidad de adsorción (L g^{-1})

n = constante (adimensional y mayor que 1)

C_e = concentración de soluto en el equilibrio (mg L^{-1})

K_F y n son constantes para un adsorbente y un adsorbato determinados a una temperatura particular y se obtienen de la ecuación linealizada. La pendiente de la misma, $1/n$, brinda información sobre la intensidad de la adsorción. Cuando $1/n$ varía entre 0 y 1, en el sólido está ocurriendo un proceso de quimisorción, el cual es más heterogéneo cuando el valor es más cercano a 0. Un valor de $1/n$ superior a 1 implica que se produce una adsorción cooperativa.

Modelo de Langmuir.

El modelo de Langmuir (Langmuir, 1918) fue el primer modelo de isoterma que se propuso y fue desarrollado inicialmente para describir el fenómeno de adsorción de un gas sobre en superficie sólida. Sin embargo, este modelo se ha aplicado con éxito para determinar la capacidad máxima de adsorción en soluciones de diferentes adsorbentes. Este modelo supone una adsorción en monocapa sobre la superficie del adsorbente con un número finito de sitios de adsorción, todos idénticos. Es decir que se considera que todos los sitios son energéticamente equivalentes (superficie homogénea) y que no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas (Langmuir, 1918). Aunque la ecuación de Langmuir fue originalmente derivada a partir de consideraciones cinéticas, posteriormente se dedujo a partir de fundamentos de tipo termodinámico y de mecánica estadística:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$$

Esta ecuación puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{C_e}{K_L q_m}$$

q_e = cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1}) en el equilibrio.

C_e = Concentración del metal libre en la solución sobrenadante en el equilibrio (mg L^{-1}).

q_m = Máxima capacidad de adsorción del adsorbente (mg g^{-1}).

K_L = Constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Graficando la cantidad adsorbida (q_e) en función de la concentración en la solución al alcanzar el equilibrio (C_e), se obtiene la gráfica de la isoterma de adsorción. Los valores de q_m y K_L se obtienen de la pendiente y la ordenada al graficar C_e/q_e en función de C_e .

3.2.3.2 *Desarrollo experimental.*

Con el objetivo de determinar la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) del sistema MCM-41-NH₂, se realizó la isoterma de adsorción a 25°C. Para asegurar condiciones de equilibrio los ensayos se realizaron durante 24 horas bajo agitación mecánica a 500 rpm. El valor de pH seleccionado fue de 2.2 ± 0.2 de acuerdo a los datos obtenidos y discutidos en el apartado 3.2.1 y la concentración inicial de cromo fue variada entre 10 y 130 mg L⁻¹. Resulta importante destacar que, si bien este rango de concentraciones se encuentra muy por encima de los valores máximos permitidos (como se mencionó en el Capítulo I), en efluentes agotados de curtiembres puede haber concentraciones tan elevadas como 5700 mg L⁻¹ de Cr(VI) (Fonseca Almeida, 1997). Por este motivo, si se piensa en potenciales aplicaciones para tratamientos de efluentes industriales, las concentraciones seleccionadas para el estudio son adecuadas para este fin. Los resultados del experimento se pueden observar en la Figura 29, mientras que el ajuste realizado aplicando los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich se muestra en la Figura 30.

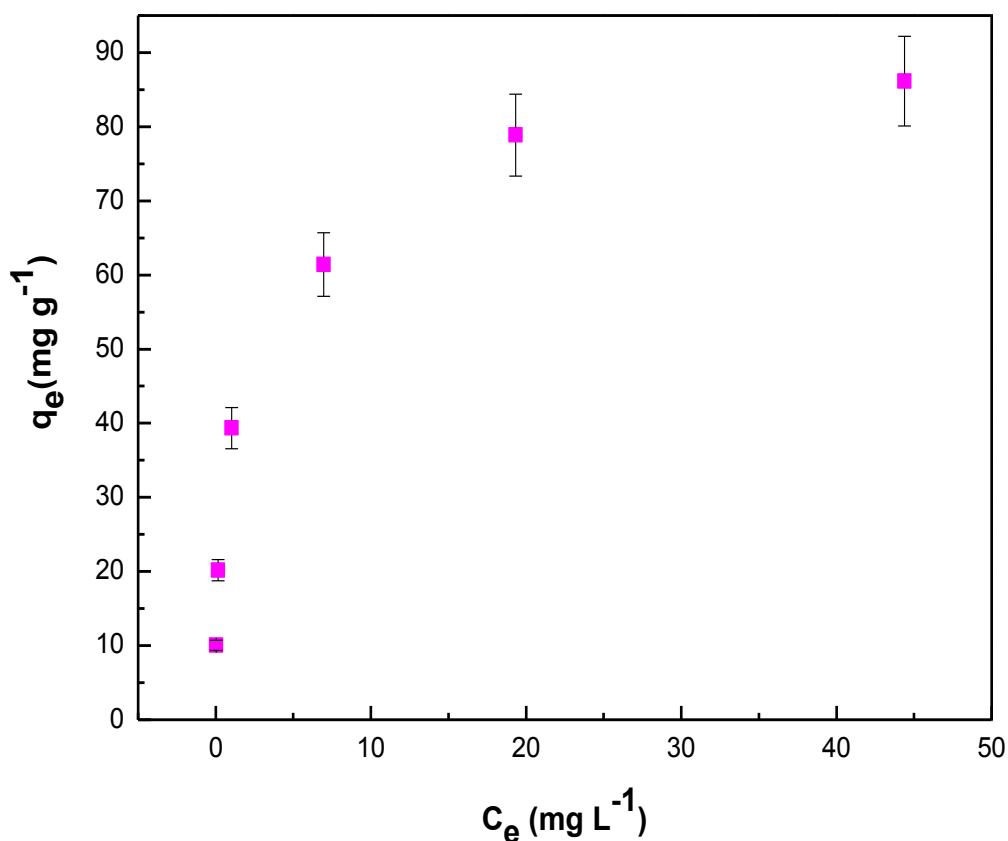


Figura 29. Isotherma de adsorción de Cr(VI) por MCM-41-NH₂.

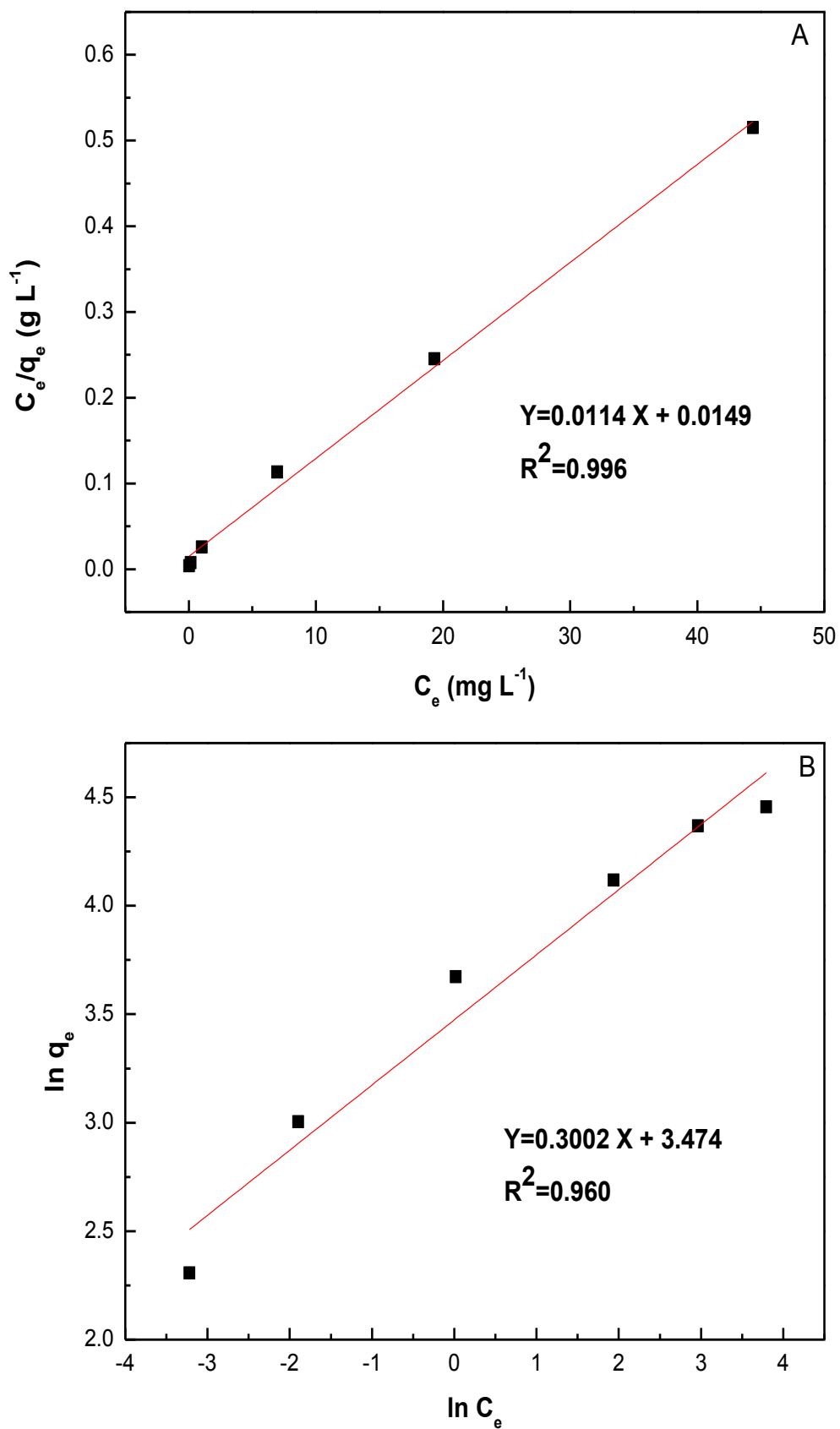


Figura 30. A) Ajuste realizado aplicando el modelo de Langmuir y B) aplicando el modelo de Freundlich.

Como se puede observar, al aplicar el ajuste de los datos experimentales con los dos modelos de isotermas mencionados, el de Langmuir fue el que mostró el mejor ajuste ($R^2=0.996$) por lo que fue utilizado para realizar el cálculo de la capacidad máxima de adsorción. De esta manera y utilizando la expresión linealizada, se obtiene el valor de la capacidad máxima de adsorción (q_m) de Cr(VI) para el sistema MCM-41-NH₂:

$$q_m = \frac{1}{\text{pendiente}} \quad \xrightarrow{\text{ }} \quad q_m = \frac{1}{0.0114} = 87.7 \text{ mg g}^{-1}$$

q_m : 87.7 mg g⁻¹ de Cr(VI) por gramo de MCM-41-NH₂

El valor de $q_m = 87.7$ mg de Cr(VI) por gramo de MCM-41-NH₂ es notoriamente superior al reportado para otro tipo de adsorbentes, tales como carbones activados que presentaron un valor de $q_m = 30.96$ mg g⁻¹ a pH= 3.0 (Li, 2013) o nanopartículas magnéticas de óxido de hierro modificadas con una capacidad máxima de adsorción de 15.6 mg g⁻¹ a pH= 2.5 (Wang, 2009). Asimismo, otros investigadores han evaluado la capacidad de una MCM-41 amino-funcionalizada para la adsorción de Cr(VI) a pH < 4, reportando valores de $q_m = 38,55$ mg g⁻¹ (Cao, 2014). Yoshitake y col. reportaron una MCM-41 mono, di y tri-amino modificada con capacidades máximas de adsorción que rondaron entre 23.0 y 55.3 mg de Cr(VI) por gramo de adsorbente, en ensayos realizados a pH= 3-4 (Yoshitake, 2002). Por otra parte, Lam y colaboradores utilizaron MCM-41 modificada con grupos -NH₂ obteniendo un valor de $q_m = 47.3$ mg g⁻¹ a pH= 2.0 (Lam, 2007).

Las diferencias encontradas en los valores de q_m del presente sistema MCM-41-NH₂, comparado con otros adsorbentes de sílice mesoporosos híbridos, son atribuidas a que en esta Tesis se han utilizado partículas de MCM-41, del orden de los 500 nm de tamaño, con una distribución estrecha de tamaño de partículas y una distribución homogénea de los grupos funcionales sobre la superficie del material, dando como resultado una elevada accesibilidad del adsorbato hacia los sitios activos ubicados en el interior del adsorbente y ausencia de impedimentos difusionales dentro de los poros.

Por otro lado, además de obtener la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) por MCM-41-NH₂, del análisis de las isotermas de adsorción se puede obtener información acerca de los diferentes comportamientos de dicho proceso. Para ello se asocia la forma de la isoterma experimental con aquellas de la clasificación presentada por Giles y colaboradores

(Giles, 1974). De acuerdo con este trabajo, la isoterma para la adsorción de Cr(VI) a pH 2.2 por MCM-41-NH₂ (Figura 29) se puede clasificar como de “tipo H” (de alta afinidad), donde la adsorción aumenta abruptamente a medida que se incrementa la concentración de Cr(VI) lo que sugiere una alta afinidad del adsorbato por la superficie de MCM-41-NH₂. La isoterma “tipo H” es considerada por lo general un caso singular dentro de las isotermas de “tipo L” y ambas están asociadas a la adsorción de solutos iónicos (Limousin, 2007).

Con el propósito de determinar si la modificación superficial de la MCM-41 empleando grupos -NH₂ mejora las propiedades adsorbentes del material, se realizó una isoterma de adsorción de Cr(VI) utilizando MCM-41 sin modificar, bajo las mismas condiciones experimentales (pH, temperatura y tiempo de contacto) descritas anteriormente. Como se observa en la gráfica (Figura 31) la adsorción de Cr(VI) por MCM-41 es despreciable en comparación con la de MCM-41-NH₂, ya que se obtiene un valor de $q_m = 4.5 \text{ mg g}^{-1}$ (MCM-41) que sólo representa un 5% de la adsorción total del sistema MCM-41-NH₂. Esto indica que la MCM-41 no posee sitios activos para interactuar con Cr(VI) a pH ácido y pone de manifiesto que es la presencia de grupos -NH₂ superficiales la que genera los sitios necesarios para la interacción de los iones de cromo con el adsorbente.

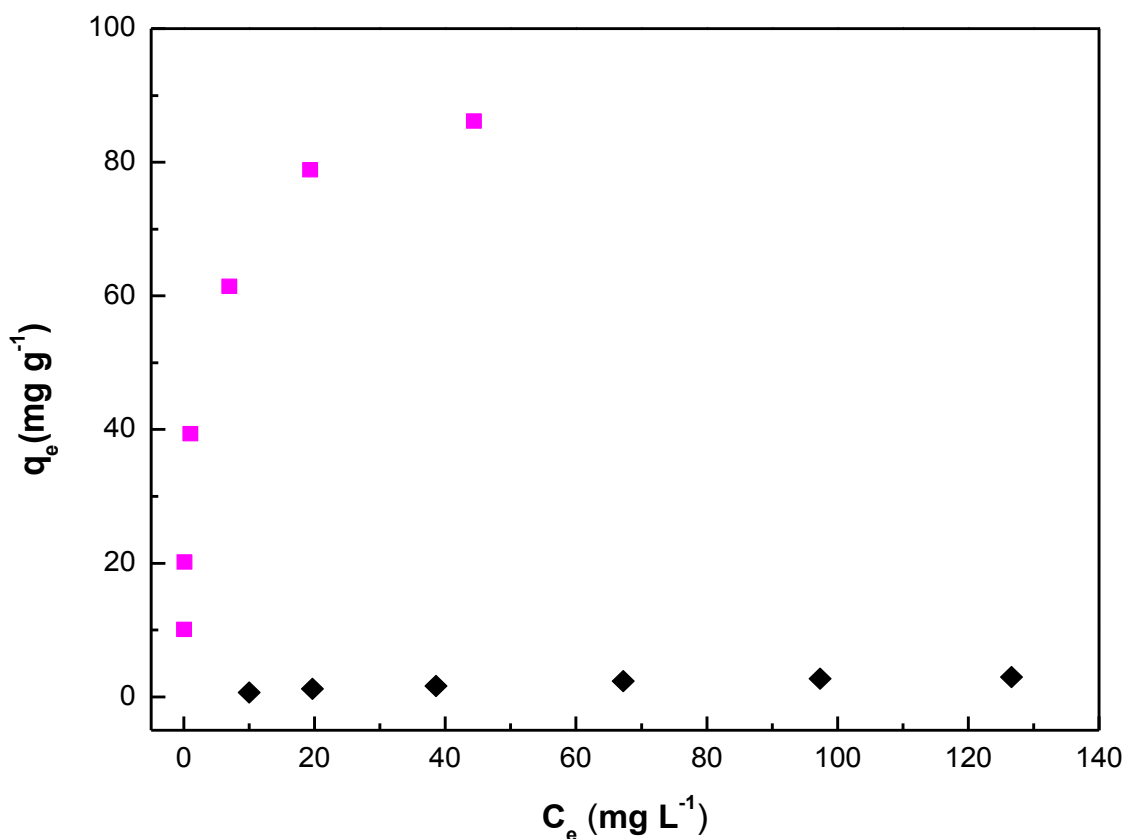


Figura 31. Isotherma de adsorción de Cr(VI) por MCM-41 (rombos negros) y MCM-41-NH₂ (cuadrados rosas).

3.2.4 Mecanismo de remoción de Cr(VI) utilizando MCM-41-NH₂.

Con el objetivo de evaluar las especies químicas superficiales sobre MCM-41-NH₂ y de establecer la relación N:Si como fue discutido en el Capítulo II sección 2.4.6, se realizaron medidas de XPS sobre muestras de MCM-41-NH₂ con Cr(VI) adsorbido luego de un ensayo de 24 horas con una concentración inicial de 130 mg L⁻¹, pH 2.2 y 25°C (iguales condiciones que para el ensayo de la isoterma de adsorción). Las muestras fueron medidas en las mismas condiciones que las descritas en la sección 2.4.6 y los espectros fueron ajustados para las señales de cromo y nitrógeno. El espectro de XPS y su ajuste para la señal Cr2p se puede observar en la Figura 32.

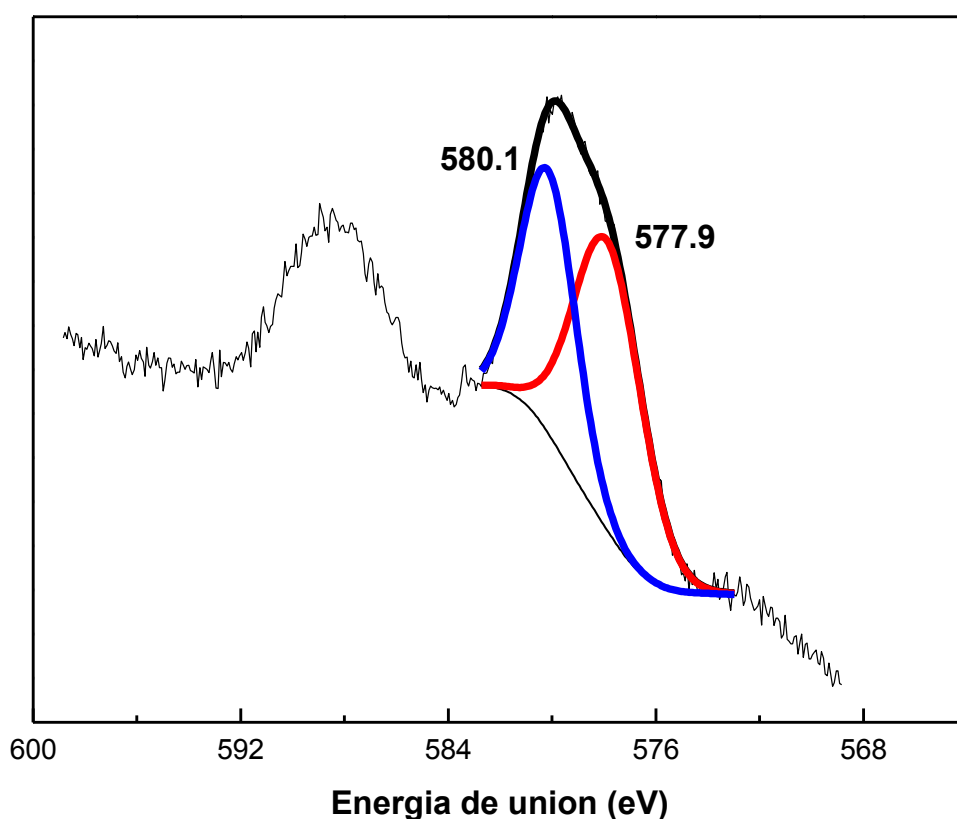
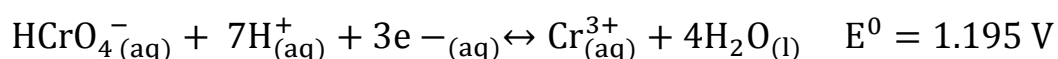


Figura 32. Ajuste del espectro de XPS para Cr2p_{3/2} después del proceso de adsorción a pH= 2.2 ± 0.2 y 25°C por MCM-41-NH₂ (ajustes realizados sobre el pico de Cr2p_{3/2}).

El mismo presenta dos picos asimétricos asignados a los orbitales Cr2p_{1/2} y Cr2p_{3/2} (Liu, 2012). La señal perteneciente a Cr2p_{3/2} (que se desarrolla aproximadamente entre 583.0 y 573.6 eV) fue deconvolucionada con dos picos simétricos utilizando funciones Gaussianas-Lorentzianas. Estas señales se encuentran centradas en 577.9 y 580.1 eV. El pico ubicado en

577.9 eV es asignado a la especie Cr(III), mientras que el pico centrado en 580.1 eV corresponde a la especie Cr(VI) (Chowdhury, 2012).

La presencia de Cr(III) en la superficie del sistema MCM-41-NH₂, luego del proceso de adsorción, pone de manifiesto que se ha producido una reducción del Cr(VI) presente en la solución al inicio del ensayo. El par Cr(VI)/Cr(III) presenta un valor de potencial electroquímico estándar (E°) de 1.195 V (Ball, 1998). Por lo tanto, el Cr(VI) se puede reducir fácilmente en condiciones ácidas tal como se observa en la siguiente hemiecuación:



Estas observaciones indican que la adsorción de Cr(VI) no ocurre únicamente mediante una atracción electrostática entre los iones cromato ácido y los grupos amonio de la superficie del material sino que se trata de un mecanismo más complejo. Así, el análisis de las mediciones de XPS sugiere, en primera instancia, que la adsorción de Cr(VI) comienza con dicha interacción electrostática y en una etapa posterior se produce la reducción de parte del Cr(VI) adsorbido hacia Cr(III). Finalmente, como puede verse en la Tabla 5, parte del cromo reducido al estado trivalente es liberado del material, ya que a pH= 2.2 ± 0.2 se encuentra como Cr(H₂O)₆³⁺ y debido a las cargas positivas de los grupos amonio superficiales (Idrees, 2012) se produce un efecto repulsivo. Las cantidades de cromo total, Cr(VI) y Cr(III) existentes en el sobrenadante, luego de las experiencias de adsorción, fueron evaluadas por medio de una combinación de técnicas de ICP-OES y espectroscopia UV-Vis.

Por otra parte, sería esperable que la MCM-41-NH₂ presente nula o muy baja capacidad de adsorción hacia las especies de Cr(III) en solución a pHs ácidos. Sin embargo, la relación entre las especies (Cr³⁺/Cr⁶⁺), calculada a partir de las áreas obtenidas del ajuste de la señal XPS del Cr2p_{3/2}, es aproximadamente igual a 1.4 (Tabla 6). Este resultado indicaría que alrededor del 60% del Cr adsorbido es Cr(III). Rivera-Utrilla y Sánchez-Polo reportaron la adsorción de Cr³⁺ sobre una superficie de carbono cargada positivamente y la atribuyeron a interacciones de electrones π delocalizados del C con el catión de cromo (Rivera-Utrilla, 2003). Sin embargo, en el sistema MCM-41-NH₂ no existen este tipo de electrones π delocalizados que pudieran justificar la presencia de los iones Cr³⁺ en la superficie.

Tabla 5. Concentraciones de Cr(VI) y Cr(III) en el sobrenadante luego de la adsorción (mg L⁻¹)⁽¹⁾ y parámetros de eficiencia de la adsorción (mg g⁻¹)⁽²⁾.

	Cromo total ¹	Cr(VI) ¹	Cr(III) ¹	Cromo removido ^{2,a}	Cr(VI) eliminado ^{2,b}	Cr(VI) reducido ^{2,c}
MCM-41-NH ₂	79.2	43.6	35.6	50.8	86.4	61.0

a- [mg de Cr(III) + mg de Cr(VI)] adsorbidos/g de MCM-41-NH₂.

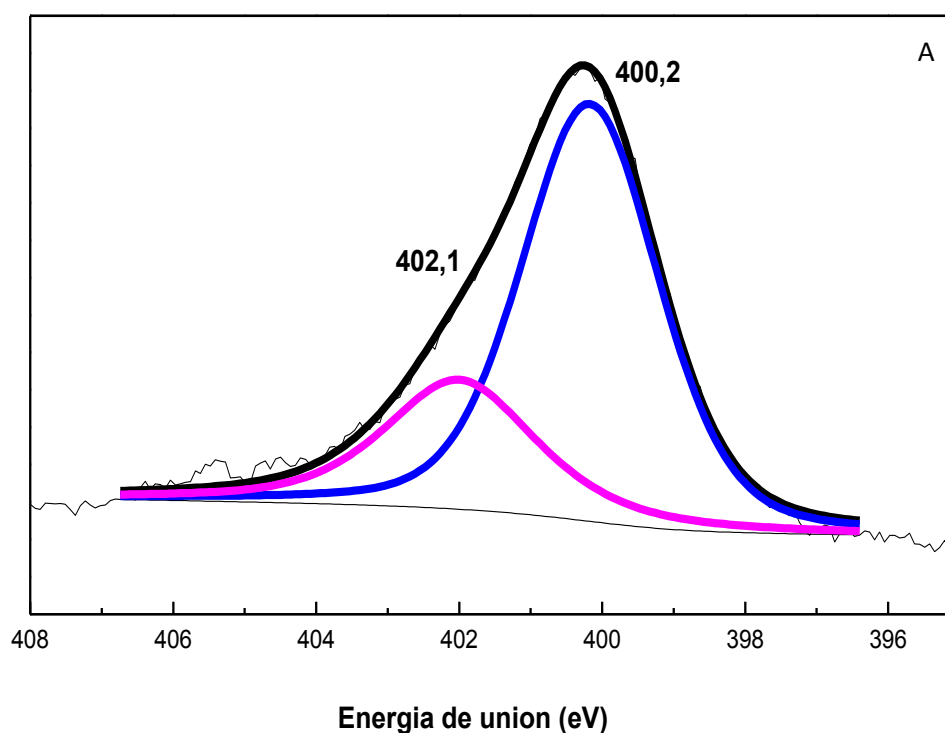
b- [mg de Cr(III) en solución + mg de Cr total adsorbido]/g de MCM-41-NH₂.

c- [Cr(III)_{concentración en el sobrenadante} + Cr(III)_{en la superficie del sólido}].

Tabla 6. Relaciones de las especies Cr(VI):Cr(III) y picos 400.2 eV:402.1 eV-NH₂:-NH₃⁺ luego de los ensayos de adsorción calculados a través de las mediciones de XPS.

	Cr(III)/Cr(VI)	-NH ₂ /-NH ₃ ⁺ Relación picos 400.2eV/402.1eV
MCM-41-NH ₂	1.4	1.4

Con el objetivo de poder comprender mejor el mecanismo de adsorción-reducción de Cr(VI)-Cr(III) por MCM-41-NH₂ se obtuvo el espectro XPS en la región del N1s para la MCM-41-NH₂ antes y luego del ensayo de adsorción de Cr(VI) (Figura 33).



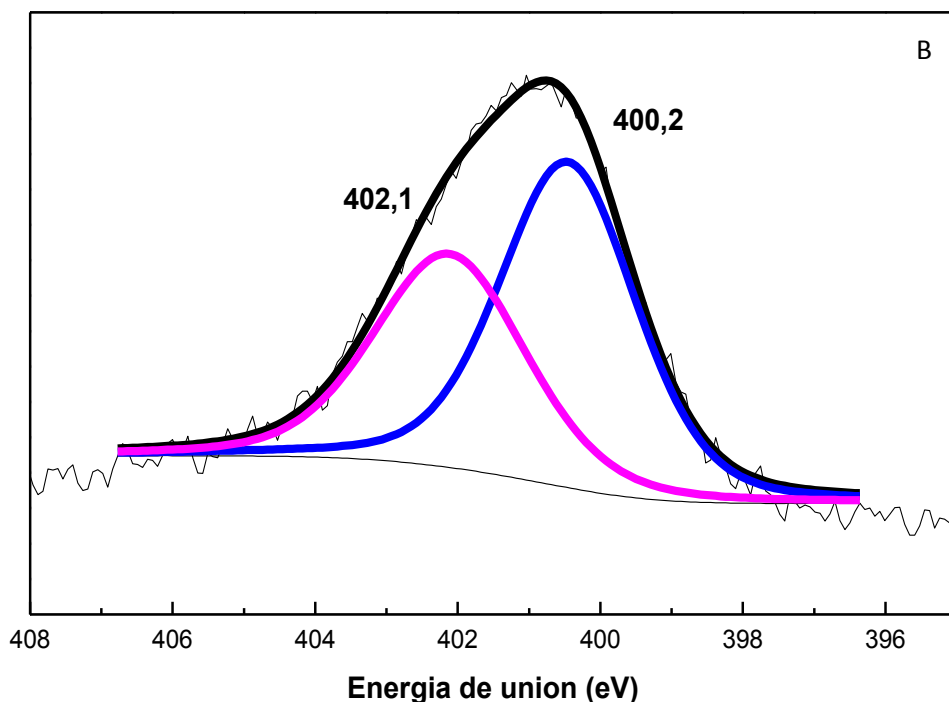


Figura 33. Ajuste de los espectros de XPS para N1s antes (A) y después del proceso de adsorción de Cr(VI) (B).

Ambos espectros fueron ajustados utilizando el mismo procedimiento que el empleado para los espectros de cromo, y el pico de N1s fue deconvolucionado en dos curvas centradas en ≈ 402 y ≈ 400 eV en ambos casos. En la MCM-41-NH₂ sin usar (Figura 33-A) estos picos pueden ser asignados a especies amonio ($-\text{NH}_3^+$) y a grupos amino ($-\text{NH}_2$) respectivamente (Calvo, 2008). La existencia de grupos $-\text{NH}_3^+$ ha sido detectada en sílice funcionalizada con grupos aminopropilo en presencia de agua (Etienne, 2003). La formación de dichos grupos se explica por medio de la formación de iones dipolares tipo “Zwitterion”, como se esquematiza en la Figura 34:

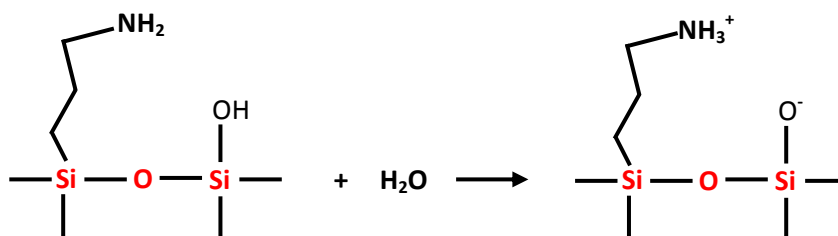


Figura 34. Protonación de los grupos $-\text{NH}_2$ para generar la especie $-\text{NH}_3^+$ por medio de la formación de iones dipolares tipo “Zwitterion”.

La muestra, cuyo espectro se presenta en la Figura 33-A, aún no fue utilizada como adsorbente, de forma tal que dichos grupos debieran haberse formado durante la etapa de lavado con agua destilada, posterior al proceso de funcionalización con APTES. Un cierto porcentaje de los mismos serían retenidos aún luego de la etapa de secado a 100°C durante 24 horas.

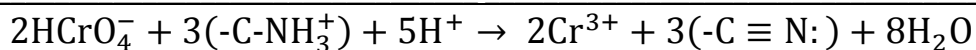
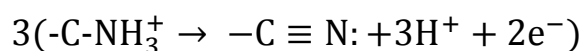
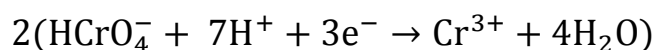
En el espectro de la muestra usada nuevamente se detectan dos picos de N1s centrados en los mismos valores de energía de enlace. Pero en este caso, el sólido se contactó con una solución acuosa a pH= 2.2 ± 0.2 . Por este motivo, resulta sumamente improbable que existan grupos (-NH₂) libres, éstos debieran protonarse para producir especies amonio (-NH₃⁺) las cuales generarían el pico de ≈ 402 eV. Por lo tanto, en la muestra usada el pico centrado en ≈ 400 eV pertenecería a una especie de N diferente a un grupo (-NH₂). Considerando que el HCrO₄⁻ se reduce a Cr(H₂O)₆³⁺, es de esperar que ocurra una oxidación de las especies nitrogenadas. Una búsqueda detallada de la posición de los picos N1s en compuestos orgánicos indica que los grupos nitrilo (-C≡N:) presentan una energía de enlace centrada en ≈ 400 eV (<https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>). Su existencia implicaría la oxidación del N del grupo -NH₂ de un estado de oxidación -3 a +3. Esta línea de razonamiento permitiría asignar el pico de ≈ 400 eV de la muestra usada a la presencia de grupos nitrilo (-C≡N:). Dicha presencia se encontraría vinculada con el mecanismo de adsorción-reducción que ocurre en la MCM-41-NH₂. Si bien aún se encuentran en desarrollo experimentos para establecer con certeza un mecanismo completo, a través del cual se produce la adsorción-reducción del Cr(VI) sobre MCM-41-NH₂, en este trabajo se propone de forma preliminar el siguiente mecanismo para describir este proceso complejo:

-1) atracción electrostática entre los aniones HCrO₄⁻ y las especies amonio positivas (-NH₃⁺) de la superficie de MCM-41-NH₂. En la Figura 35-A se esquematiza la coordinación entre ambas especies utilizando los resultados de cálculos de primeros principios reportados por Choi y col. (Choi, 2018). Se representan las distancias interatómicas y las densidades de carga entre los átomos de H del (-NH₃⁺) y los O del HCrO₄⁻,

-2) si el grupo (-NH₃⁺) involucrado no posee silanoles vecinos el HCrO₄⁻ quedaría retenido en ese sitio,

-3) si en cambio el grupo (-NH₃⁺) posee silanoles vecinos, por utilizarse un pH inferior a 3 estos se encontrarán totalmente protonados, formando grupos Si-OH₂⁺ (Wu, 2006), y

podrían interactuar electrostáticamente con el grupo -OH del HCrO₄⁻ (Figura 35-B). La misma debilitaría la unión Cr(VI)-OH, facilitando la ruptura de dicho enlace y desencadenando la óxido-reducción entre el (-NH₃⁺) y el HCrO₄⁻. Recientemente, se ha reportado que el I₂, con un potencial electroquímico de +0.535 V, es capaz de oxidar a una alquil amina primaria a un nitrilo (Lida, 2007). Considerando que el anión HCrO₄⁻ duplica este valor de potencial, el proceso de óxido-reducción mencionado sería termodinámicamente factible. En la bibliografía existen algunos reportes de adsorbentes que poseen grupos amino en sólidos de naturaleza diferente a la MCM-41 que son capaces de producir adsorción-reducción de Cr(VI). Así, Choi y col. (Choi, 2018) reportan que en un adsorbente de polietilenimina sobre silica gel, los grupos amino participan de la reducción del Cr(VI) a Cr(III). Pero estos autores no realizan ninguna mención acerca de qué producto se formaría como consecuencia de esa oxidación. De acuerdo con el modelo preliminar propuesto en este trabajo de Tesis la adsorción-reducción ocurriría por un “proceso cooperativo” entre los grupos amino protonados (-NH₃⁺) y los silanoles protonados (Si-OH₂⁺). Las hemireacciones correspondientes serían:



-4) a pH= 2.2 el par libre de electrones del grupo (-C≡N:) también se protonará y los iones Cr³⁺ producidos se encontrarán como Cr(H₂O)₆³⁺. Por lo tanto, se producirá una repulsión electrostática que retornará a los iones Cr(H₂O)₆³⁺ a la solución,

-5) la adsorción de los iones Cr(H₂O)₆³⁺ en una superficie sólida que se encuentra cargada positivamente puede ser entendida teniendo en cuenta el mecanismo propuesto por Wu y col. (Wu, 2015). Estos autores utilizaron Al-SBA-15 funcionalizada con dendrímeros de melanina para eliminar simultáneamente cationes Cu²⁺ y aniones SO₄²⁻ de una matriz acuosa y explicaron el proceso considerando que los aniones SO₄²⁻ complejados con los grupos (-NH₃⁺) son capaces de adsorber cationes Cu²⁺. En base a estas consideraciones los grupos HCrO₄⁻ que se adsorbieron sin reducirse poseen una densidad de carga negativa que permitiría la adsorción de Cr(H₂O)₆³⁺ en una segunda capa de adsorbatos.

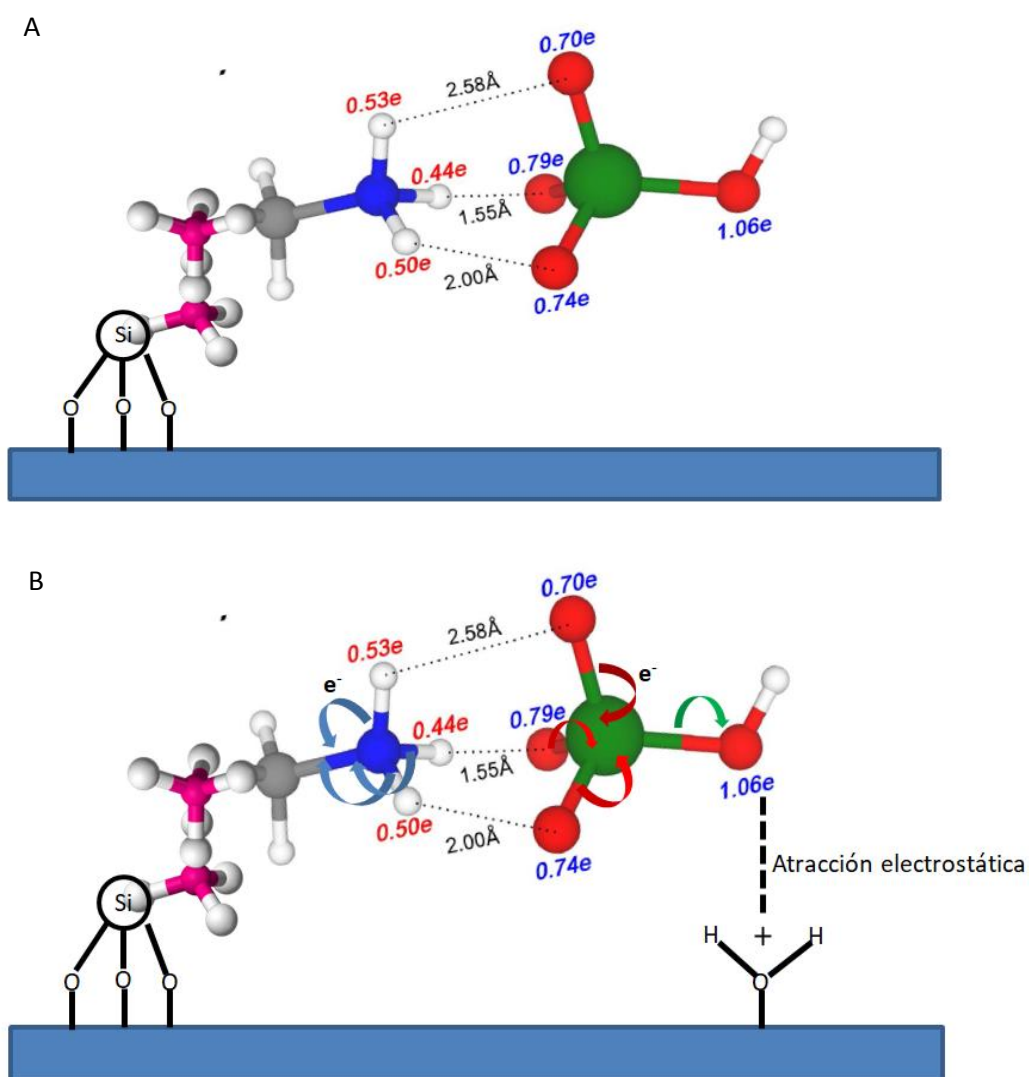


Figura 35. A- Interacciones entre las especies -NH₃⁺ y HCrO₄⁻ y B- Interacción del HCrO₄⁻ adsorbido con los silanoles protonados (-Si-OH₂⁺). Las esferas blancas representan átomos de hidrógeno, mientras que las esferas grises, azules, rojas y verdes representan átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno y cromo respectivamente. La cantidad de carga positiva (o negativa) de cada átomo está indicada por números en letras rojas (o azules).

La reducción de cromo hexavalente a trivalente ha sido mencionada para otros adsorbentes en ensayos de adsorción tipo batch realizados a pHs entre 2 y 4. Algunos ejemplos son: bioadsorbentes, sólidos basados en carbono, arcillas minerales, compuestos magnéticos de hierro y sílices funcionalizadas con grupos tiol o sulfónicos (Li, 2013; Misaelides, 2011;

Zaitseva, 2013; Liu, 2012). Este proceso de adsorción-reducción de Cr(VI)/Cr(III) ha sido denominado como “mecanismo de reducción indirecta” (Park, 2005).

Sin embargo, es muy importante destacar que no existen reportes en la bibliografía de un proceso de estas características utilizando materiales mesoporosos ordenados de sílice modificados con grupos -NH₂. Otro aspecto a resaltar es que se ha logrado proponer un posible mecanismo, compatible con los resultados experimentales, que explica de una manera mucho más profunda las diferentes etapas que podrían estar ocurriendo durante el proceso completo de adsorción-reducción del Cr(VI). Dicho mecanismo pone en juego simultáneamente: potenciales de óxido-reducción, aspectos estereoquímicos y “acciones cooperativas” de los grupos funcionales involucrados.

Además de las mediciones XPS, se obtuvieron los espectros Raman del sólido luego de los ensayos de adsorción con el objetivo de confirmar la presencia de las especies de cromo presentes en la superficie del material (Figura 36).

El espectro Raman de la muestra con cromo adsorbido presenta una banda muy intensa a 860 cm⁻¹ la cual se atribuye al modo vibracional de “*stretching*” de la especie Cr=O (Vuurman, 1990) y una banda de menor intensidad en la región de 500 cm⁻¹ la cual es indicativa de la presencia de especies de Cr(III) ((Cr(III)-O) (McCreery, 2000).

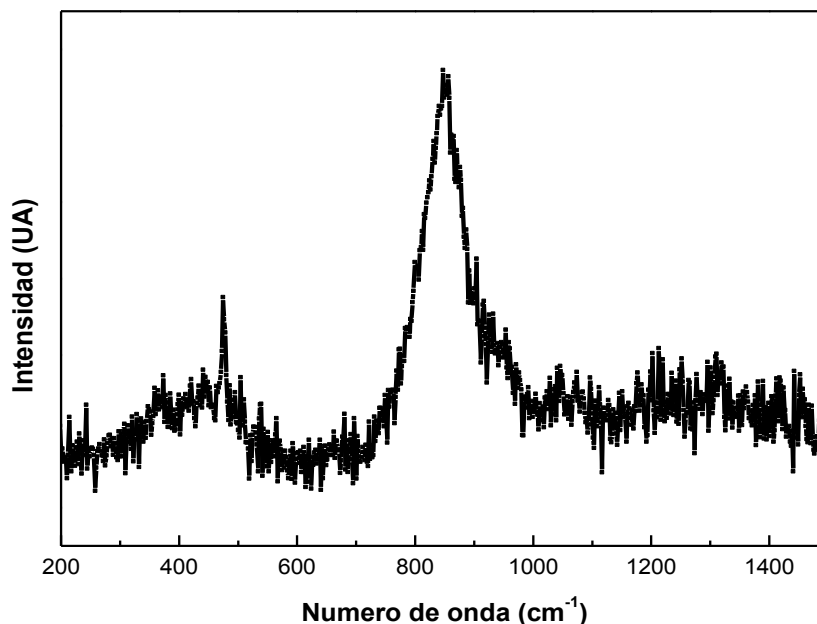


Figura 36. Espectro Raman de la MCM-41-NH₂ luego del proceso de adsorción de Cr(VI).

Estos espectros fueron obtenidos con un espectrómetro Raman Microscope System 1000, equipado con un láser de 100 mW con emisión a 532 nm y un detector CCD refrigerado termoeléctricamente, utilizado para coleccionar la dispersión de radiación Raman. El rango

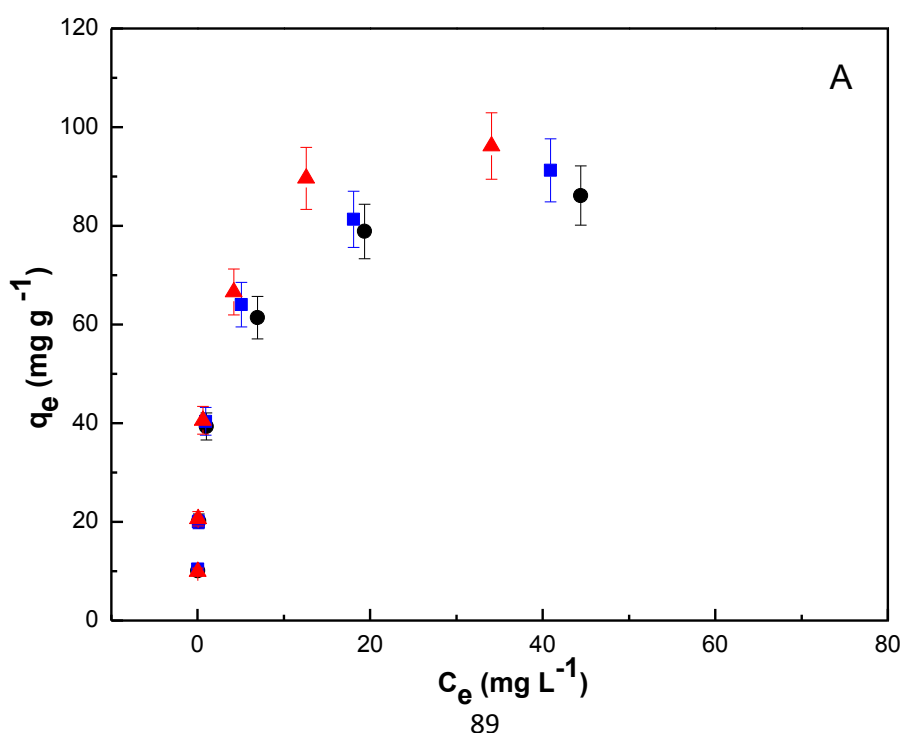
espectral se mantuvo entre 200 y 3100 cm⁻¹, con una resolución de 5 cm⁻¹, una precisión de 2 cm⁻¹ y una apertura de rendija de 100 μm.

Es muy importante remarcar que estos resultados representan el primer hallazgo de la reducción de Cr(VI)-Cr(III) por materiales sintéticos del tipo MCM-41 amino-funcionalizados y constituyen un aporte muy importante a la ciencia de materiales. Este mecanismo de adsorción-reducción va a continuar siendo estudiado con el objetivo de comprender mejor el proceso y poder utilizarlo para reducir otros compuestos de interés.

3.2.5 Efecto de la temperatura sobre la eliminación de Cr(VI).

Con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura sobre la eliminación de Cr(VI) de una matriz acuosa se realizaron ensayos a diferentes temperaturas. Para ello se utilizó el mismo procedimiento que el descrito para la isoterma de adsorción de Cr(VI) a 25°C. Los ensayos en función de la temperatura se realizaron a 25°C, 35°C y 45°C en estufa de cultivo y la temperatura de los mismos se mantuvo constante durante las 24 horas con variaciones de ±2 °C.

En la Figura 37-A se pueden apreciar las gráficas de los resultados experimentales obtenidos y en la Figura 37-B el ajuste de los mismos empleando el modelo de isoterma de Langmuir. A partir de los ajustes realizados con el modelo de Langmuir se calcularon los parámetros para cada experimento los cuales se detallan en la Tabla 7.



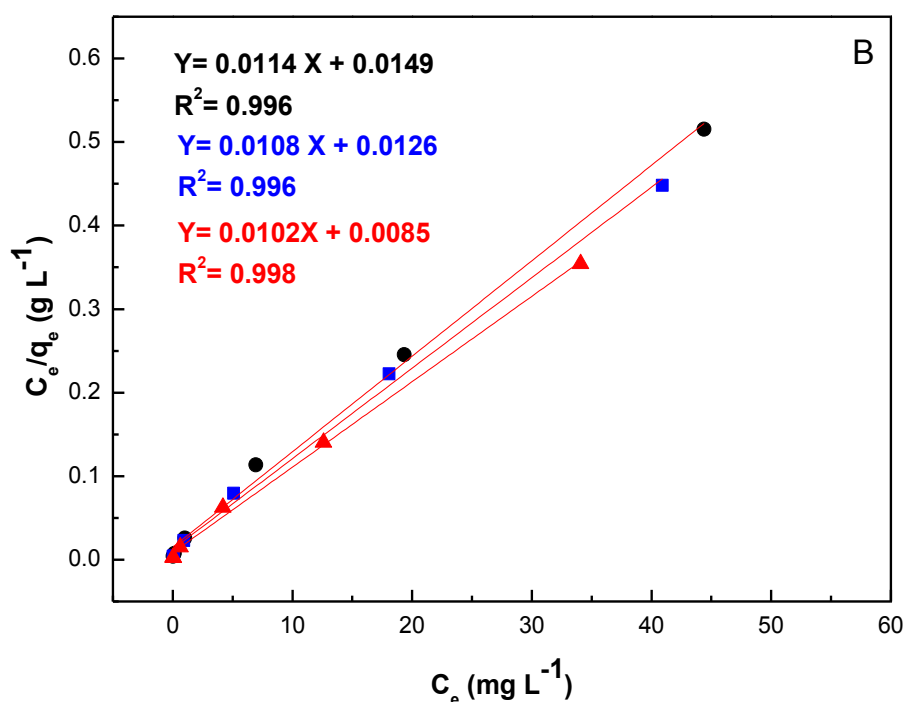


Figura 37. A) Isotherma de adsorción de Cr(VI) utilizando MCM-41-NH₂ a 25°C (círculos negros), 35°C (cuadrados azules) y 45°C (triángulos rojos). B) Ajuste realizado aplicando el modelo de Isotherma de Langmuir.

Tabla 7. Parámetros calculados mediante el ajuste con el modelo de isoterma de Langmuir para los experimentos de adsorción a diferentes temperaturas por MCM-41-NH₂

		Temperaturas (°C)		
Cr(VI)		25°	35°	45°
	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	87.7±6	92.6±6	98.04±7
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0.765	0.857	1.2
	R^2	0.997	0.996	0.998

Como se puede observar en la Figura 37 y en la Tabla 7 la capacidad de eliminación de Cr(VI) aumenta con la temperatura. Los valores de q_m calculados mediante el modelo de Langmuir mostraron un incremento de aproximadamente 12% en el rango de temperaturas estudiado. Comportamientos similares a este han sido reportados para la adsorción de Cr(VI) utilizando salvado de arroz (Singh, 2005), desechos de maíz modificados con dietilentriamina (Chen, 2011) y también para una MCM-41 amino modificada (Cao, 2014). Estos reportes en conjunto con los datos obtenidos para la eliminación de Cr(VI) por MCM-41-NH₂ ponen de

manifiesto que el proceso de adsorción es influenciado en forma directa por la temperatura mostrando un incremento en la eliminación de Cr(VI) de una matriz acuosa.

Finalmente se determinaron los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción: energía libre de Gibbs (ΔG°), cambio de entalpía (ΔH°) y cambio de entropía (ΔS°). La energía libre de Gibbs se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_c$$

donde R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K) y K_c es la constante de equilibrio aparente. La misma se define como (Aksu, 2002):

$$K_c = \frac{C_{ad,e}}{C_e}$$

donde $C_{ad,e}$ es la concentración de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio (mg L^{-1}) y C_e es la concentración del metal en solución en el equilibrio (mg L^{-1}). Por otra parte, para determinar los cambios de entalpía (ΔH°) y de entropía (ΔS°) se graficó la energía libre de Gibbs (ΔG°) en función de la temperatura (K). Se obtuvo así una gráfica lineal y a partir de la ordenada al origen y la pendiente se calcularon los valores de ΔH° y ΔS° , aplicando el modelo de regresión lineal (Wang, 2009). Los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de Cr(VI) para el sistema MCM-41-NH₂.

Cr(VI)				
$\Delta G^\circ \text{ (Kj mol}^{-1}\text{)}$			$\Delta H^\circ \text{ (Kj mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S^\circ \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$
25 °C	35 °C	45 °C		
-26.2	-27.4	-29.2	17.8	147.5

Los valores negativos de ΔG° muestran un incremento con el aumento de la temperatura lo que indica que la eliminación de Cr(VI) por MCM-41-NH₂ es espontánea y con un alto grado de afinidad de los iones Cr(VI) por el material adsorbente (Hosseini-Bandegharai, 2010; Chen, 2011). Asimismo los valores positivos de ΔH° ponen de manifiesto que la remoción de Cr(VI) es un proceso endotérmico y se encuentra en concordancia con el

aumento registrado en la capacidad de adsorción de Cr(VI) a medida que se incrementa la temperatura.

3.2.6 Efecto de la concentración de KCl sobre la eliminación de Cr(VI).

Con el propósito de estudiar el desempeño del adsorbente MCM-41-NH₂ en condiciones más cercanas a la realidad y no solo sobre una matriz simple compuesta por el metal y agua destilada, se realizaron ensayos de eliminación de Cr(VI) con el agregado de diferentes cantidades de KCl. De esta manera se simulaban efluentes acuosos con diferentes fuerzas iónicas. Es importante mencionar que la mayoría de los efluentes industriales, como ser, aguas residuales con metales pesados como contaminantes provenientes del proceso de teñido de textiles, curtido de cueros o galvanoplastia, etc, contienen a menudo cantidades significativas de sales. Por este motivo resulta importante evaluar el desempeño de un adsorbente en una matriz compleja, con el propósito de aproximarse a la matriz real. En primera instancia las propiedades serán cambiadas de manera controlada.

Para llevar a cabo este estudio se realizaron las isotermas utilizando matrices acuosas con dos concentraciones de KCl: 0.1 y 0.01M sobre las cuales posteriormente se agregó la cantidad de cromo deseada. Todos los ensayos fueron realizados a 25°C, pH= 2.2 ± 0.2 y con agitación mecánica (500 rpm) por un tiempo de 24 horas. La Figura 38 y la Tabla 9 muestran los resultados de los experimentos realizados. También se incluye la medida realizada en ausencia de KCl para facilitar la comparación y mejorar la comprensión acerca de la influencia de la presencia de una sal en el proceso de eliminación de Cr(VI).

Es importante destacar que las concentraciones de KCl utilizadas en estos experimentos son relativamente altas (740 y 7400 mg L⁻¹) con respecto a los valores típicos encontrados en agua (15 mg L⁻¹). Sin embargo, concentraciones de sales halladas en efluentes industriales que contenían elevadas concentraciones de Cr(VI), mostraron valores mucho mayores a los utilizados en estos experimentos ($7,15 \cdot 10^5$ mg L⁻¹) (Martin-Lara, 2014).

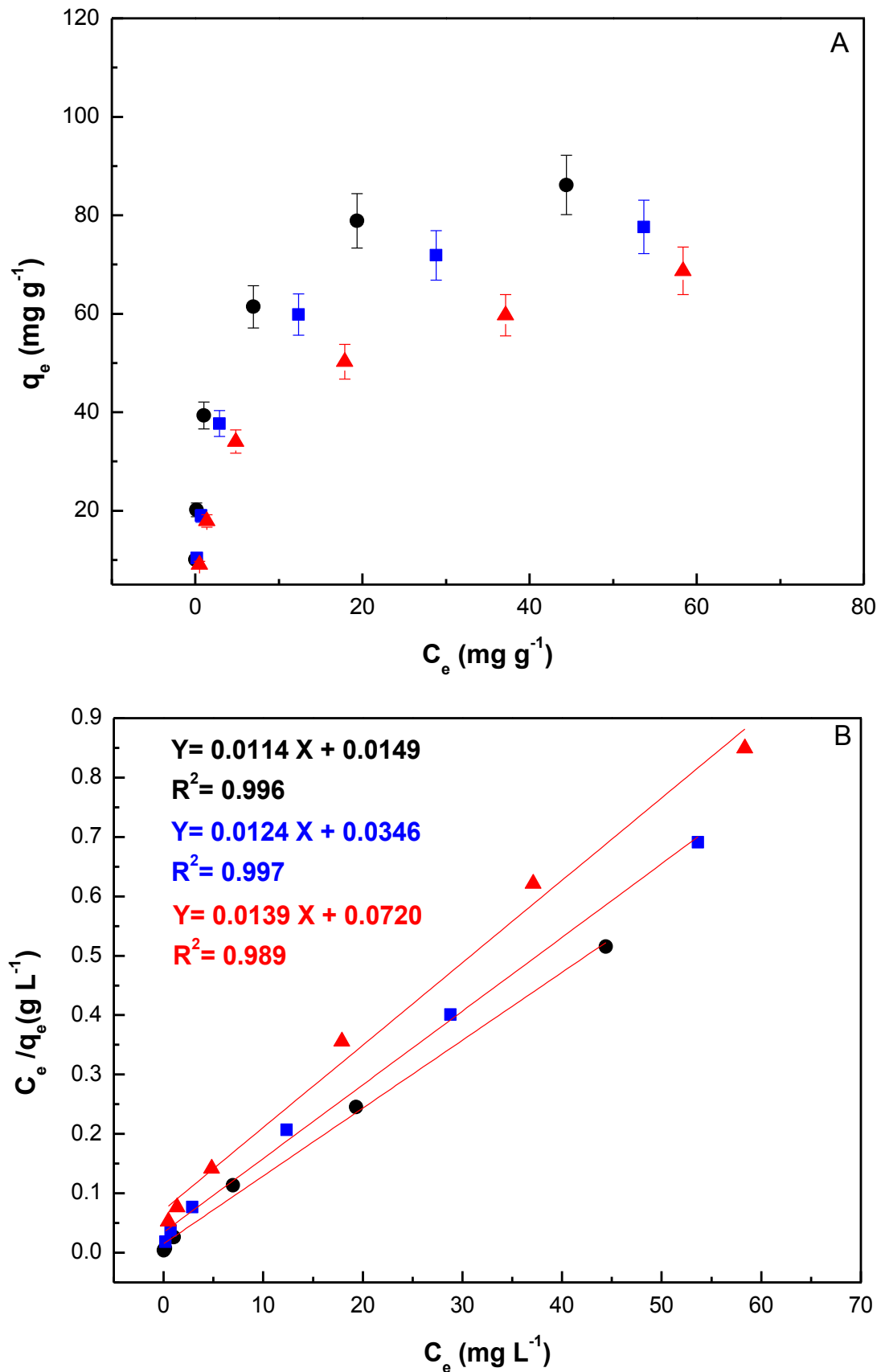


Figura 38. A) Isothermas de adsorción de Cr(VI) por MCM-41-NH₂ realizadas a 25°C y pH 2.2 a diferentes concentraciones de KCl: 0M (círculos negros), 0.01M (cuadrados azules) y 0.1M (triángulos rojos). **B)** Ajuste realizado aplicando el modelo de Isotherma de Langmuir.

Tabla 9. Parámetros calculados mediante el ajuste con el modelo de isoterma de Langmuir para los experimentos realizados a diferentes concentraciones de KCl por MCM-41-NH₂.

		Concentración de KCl		
		0 mg L ⁻¹	740 mg L ⁻¹ (0.01 M)	7400 mg L ⁻¹ (0.1 M)
Cr(VI)	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	87.7±6	80.6±6	72.2±5
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0.765	0.359	0.193
	R^2	0.997	0.997	0.989

Como se puede observar en la Figura 38, el agregado de KCl produce una disminución en el valor de q_m de MCM-41-NH₂. La misma es más pronunciada cuanto mayor es el contenido de KCl presente en la solución de cromo, Tabla 9.

La disminución en el valor de q_m puede explicarse considerando lo siguiente: (1) el aumento de la concentración de Cl⁻ generaría una competencia por los sitios de adsorción positivos de la MCM-41-NH₂, y (2) la interacción entre los iones HCrO₄⁻ y K⁺ reduce la actividad de iones de cromo debido al aumento de la no idealidad de la solución. Estos resultados son similares a los reportados por Wang y *col.* para la adsorción de Cr(VI) bajo diferentes concentraciones de NaCl (Wang, 2009).

3.3 Adsorción de Zn(II) con MCM-41-NH₂.

En esta sección se describirán las diferentes experiencias de adsorción realizadas con el objetivo de evaluar la eficiencia del sistema MCM-41-NH₂ para adsorber Zn(II). Al igual que en el caso del Cr(VI), se estudiarán las diferentes variables que pueden influir en el proceso de adsorción y se detallarán los experimentos realizados, los resultados obtenidos y la discusión de los mismos.

3.3.1 Efecto del pH en la adsorción de Zn(II).

Con el objetivo de estudiar el efecto del pH sobre la adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂ se realizaron ensayos tipo batch a diferentes pHs utilizando la misma metodología que para los ensayos de adsorción de Cr(VI). La concentración inicial de Zn(II) utilizada fue de 10

mg L⁻¹ y se utilizaron los siguientes valores de pH= 2.3, 5.2 y 7.0. Los ensayos fueron realizados por un tiempo de 240 minutos, durante los cuales el pH fue monitoreado mediante el uso del pH-metro y mantenido constante a través del agregado de gotas de HCl o NaOH concentrado en los casos en los que fue necesario. El ajuste del pH para cada uno de los experimentos se realizó de la siguiente manera:

*pH 2.3: agregando una gota de HCl concentrado (8M).

pH 5.2: se utilizaron 3 mL de buffer AcH/Ac⁻ 0.2M.

pH 7.0: se utilizaron 3 mL de buffer Tris/HCl 0.5M.

*Para los ensayos de pH= 5.2 y 7.0 el cálculo de la concentración inicial se realizó teniendo en cuenta el efecto de dilución debido al agregado de 3 mL de buffer.

Transcurridos los 240 minutos, las muestras fueron centrifugadas, el sólido fue separado del sobrenadante y se determinó la concentración de Zn(II) remanente en solución. Los valores obtenidos de este experimento se muestran en la Figura 39. Puede observarse que el pH influye de manera considerable sobre la adsorción de Zn(II) al utilizar el sistema MCM-41-NH₂, al igual que en la remoción de Cr(VI).

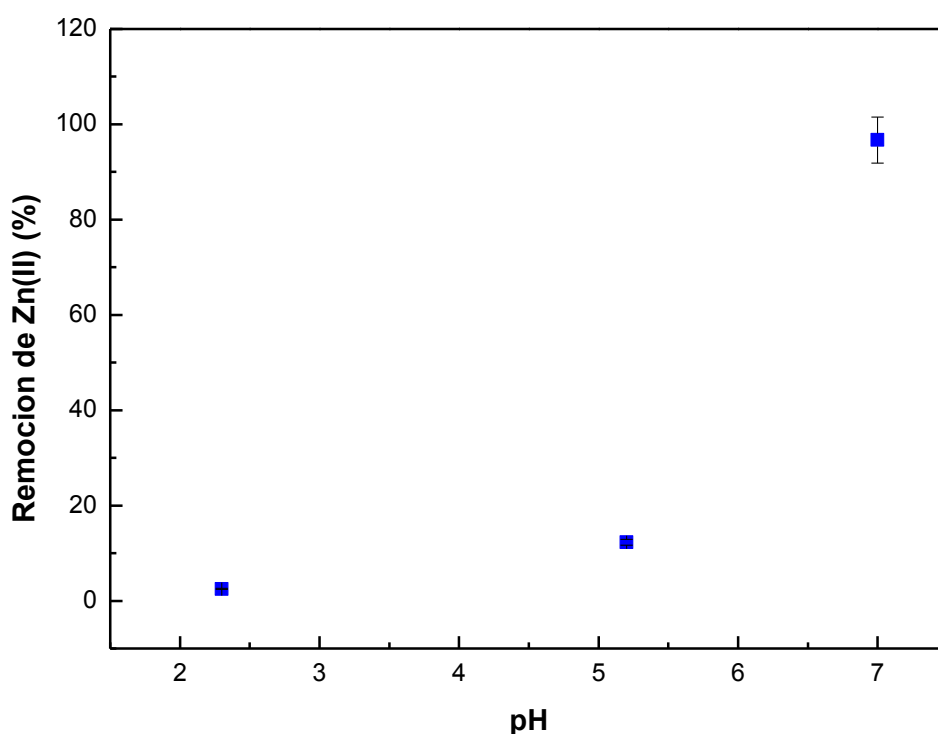


Figura 39. Efecto del pH en la adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂ (15mg de MCM-41-NH₂ y 15mL de solución de Zn(II) 10mg L⁻¹) realizado a 25°C.

Al analizar la Figura 39 puede observarse que el mayor porcentaje de adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂ se logra trabajando a pH= 7.0 ± 0.2 . En estas condiciones, las especies químicas superficiales del sistema MCM-41-NH₂ exhiben una composición compleja, con presencia de sitios con cargas positivas, negativas y neutras (Zhmud, 1996). A pH= 7.0 ± 0.2 se produce una deprotonación parcial de los grupos silanoles ($pK_a \approx 6-7$) dando lugar a especies del tipo silanolato con cargas negativas ($Si-O^-$), las cuales proporcionan los sitios de adsorción para el Zn(II). Por otra parte, los grupos -NH₂ anclados sobre la superficie interna de la MCM-41-NH₂ ($pK_a \approx 9-10$) experimentan una disminución de las especies protonadas ($-NH_3^+$) a medida que el pH aumenta hasta valores de 7.0. Este comportamiento hace disminuir la repulsión de los cationes de Zn^{2+} , permitiendo así su adsorción sobre la superficie de la MCM-41-NH₂ (Martin, 2017).

Los ensayos realizados a pH= 2.3 ± 0.2 y 5.2 ± 0.2 muestran porcentajes de adsorción muy bajos siendo ambos inferiores al 20%. Este comportamiento se explica teniendo en cuenta los impedimentos de carácter electrostático que se mencionaron anteriormente y recordando que en ese rango de pHs casi la totalidad de los grupos amino superficiales se encuentran protonados bajo la forma de $-NH_3^+$ (Zhmud, 1996; Dimos, 2009), dando como resultado una superficie con cargas positivas que impide la adsorción de los iones de Zn(II). Cabe mencionar que, si bien con el aumento del pH de la solución, se logra aumentar la capacidad de adsorción de la MCM-41-NH₂, no se realizaron ensayos de adsorción de Zn(II) a pHs más elevados, con el objetivo de evitar la precipitación del zinc presente en la solución (Han, 2012). De esta manera puede asegurarse que los iones de Zn(II) fueran removidos únicamente mediante un proceso de adsorción.

Teniendo en cuenta la discusión de los resultados anteriores, el pH óptimo de adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂ se fijó en pH= 7.0 ± 0.2 . En adelante todos los ensayos de adsorción de zinc van a ser realizados a pH= 7.0 ± 0.2 el cual se va a ajustar mediante el agregado 3 mL de buffer Tris/HCl 0.5 M.

3.3.2 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Zn(II)

Los ensayos de velocidad de adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂ fueron realizados en las mismas condiciones que los ensayos para la adsorción de Cr(VI), con la única diferencia de que estos experimentos se llevaron a cabo a pH= 7.0 ± 0.2 . Se utilizaron dos concentraciones iniciales de Zn(II): 10 mg L^{-1} y 100 mg L^{-1} , todos los análisis fueron realizados a una temperatura de 25°C y las mediciones de la concentración de zinc remanente en la solución se efectuaron a

los 15, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos. Transcurridos cada uno de estos intervalos de tiempo, se separó el sólido con el zinc adsorbido por centrifugación y se determinó la concentración de Zn(II) remanente en la solución. En la Figura 40 se muestran las curvas de adsorción vs tiempo.

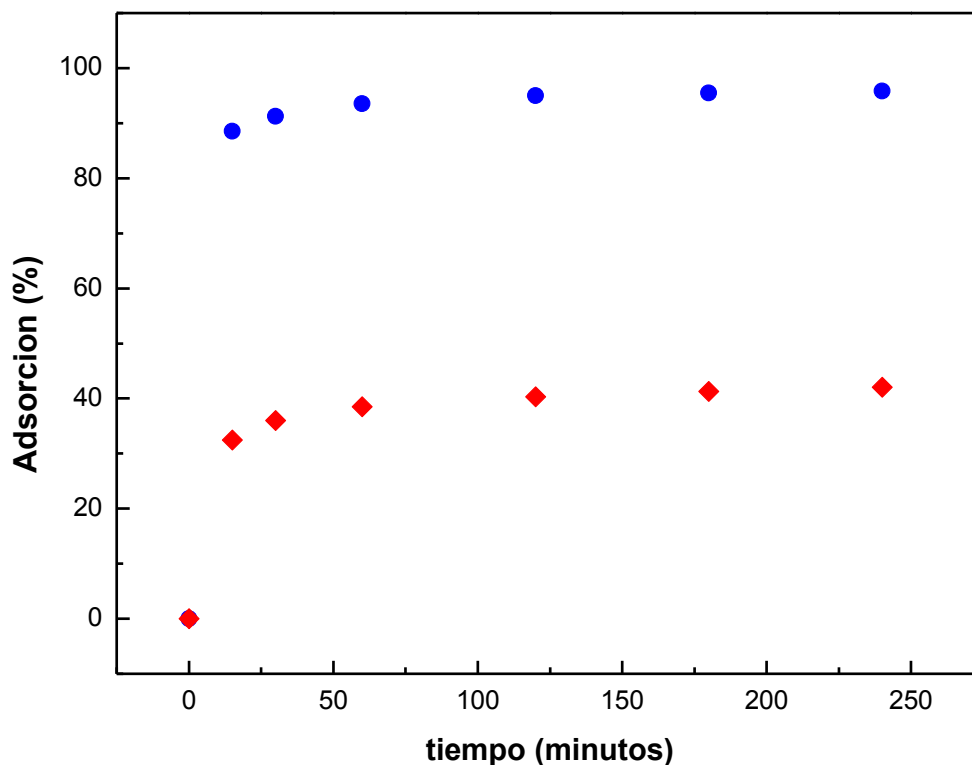


Figura 40. Experimentos para ensayos tipo batch con una concentración inicial de Zn(II) de 10 mg L⁻¹ (círculos) y 100 mg L⁻¹ (rombos) realizados a pH= 7.0 ± 0.2 y 25 °C.

La MCM-41-NH₂ presenta una elevada velocidad de adsorción para las dos concentraciones iniciales de Zn(II) estudiadas. Nuevamente este resultado puede atribuirse a una rápida velocidad de difusión del Zn(II) por el interior de los poros y a una gran disponibilidad de sitios reactivos sobre la superficie del adsorbente. Cuando la concentración inicial fue de 10 mg L⁻¹ se alcanzó un 90% de remoción de zinc al cabo de 15 minutos, mientras que al incrementar la concentración inicial de Zn(II) a 100 mg L⁻¹ el porcentaje de remoción fue de 40% y también fue alcanzado en los primeros 15 minutos de ensayo. En ambos casos luego de este tiempo de contacto la concentración de Zn(II) en solución permanece prácticamente constante durante los 240 minutos de duración del ensayo. Los valores de q_e resultaron iguales a 9.0 y 40.0 mg de Zn(II)/g de adsorbente para las soluciones con 10 y 100 mg L⁻¹ de concentración inicial de Zn(II) respectivamente. Cuando la concentración inicial de Zn(II) se incrementa a 100 mg L⁻¹ se observa una disminución en el porcentaje de adsorción del 50%. Este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta que para una cantidad de

adsorbente fijo el número total de sitios de adsorción disponibles es constante, por lo tanto, si la concentración de zinc es mayor, disminuye el porcentaje de adsorción de la MCM-41-NH₂ (Hu, 2005).

La elevada velocidad de adsorción mostrada por la MCM-41-NH₂ indicaría una alta accesibilidad del Zn(II) a los sitios activos del adsorbente, de forma análoga a lo encontrado con la adsorción de Cr(VI). Este resultado constituye una ventaja importante con respecto a otros sistemas con uso potencial en procesos de adsorción. Hay reportes de diferentes adsorbentes en los cuales el equilibrio de adsorción se alcanza a tiempos mayores. Ejemplo de esto último es el caso de bioadsorbentes a base de biomasa de algas los cuales mostraron una cinética de entre 1-3 horas para remover alrededor de 26.2 mg de Zn(II) por gramo de adsorbente a pH= 5.1 (Sheng, 2004). Asimismo, una alumina activada necesitó de un tiempo de 4 horas para alcanzar un valor de $q_m=13.69 \text{ mg g}^{-1}$ de Zn(II) a pH= 5.0 (Bhattacharya, 2006).

3.3.3 Efecto de la concentración de Zn(II) sobre el proceso de adsorción: Isotermas de Adsorción de Zn(II).

3.3.3.1 Desarrollo experimental.

Con el objetivo de determinar la capacidad máxima de adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂, se realizó la isoterma de adsorción a 25°C. Para asegurar condiciones de equilibrio los ensayos se realizaron durante 24 horas bajo agitación mecánica a 500 rpm. El valor de pH seleccionado fue de 7.0 ± 0.2 de acuerdo a los datos mostrados en el apartado 3.3.1 y la concentración inicial de zinc fue variada entre 10 y 180 mg L⁻¹. Los resultados de este ensayo se pueden observar en la Figura 41 y el ajuste realizado aplicando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich se muestra en la Figura 42.

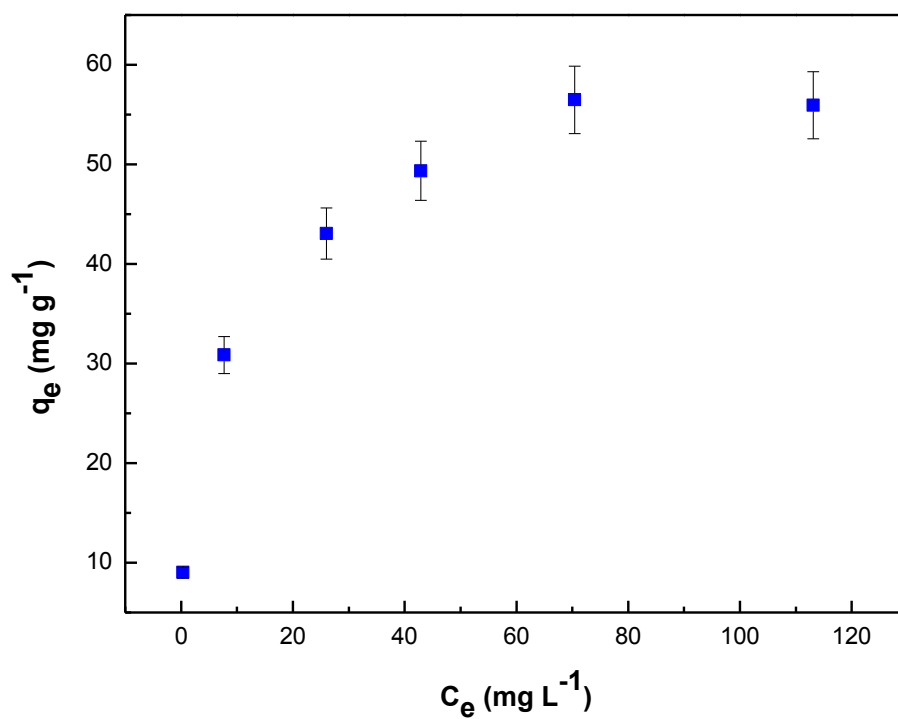
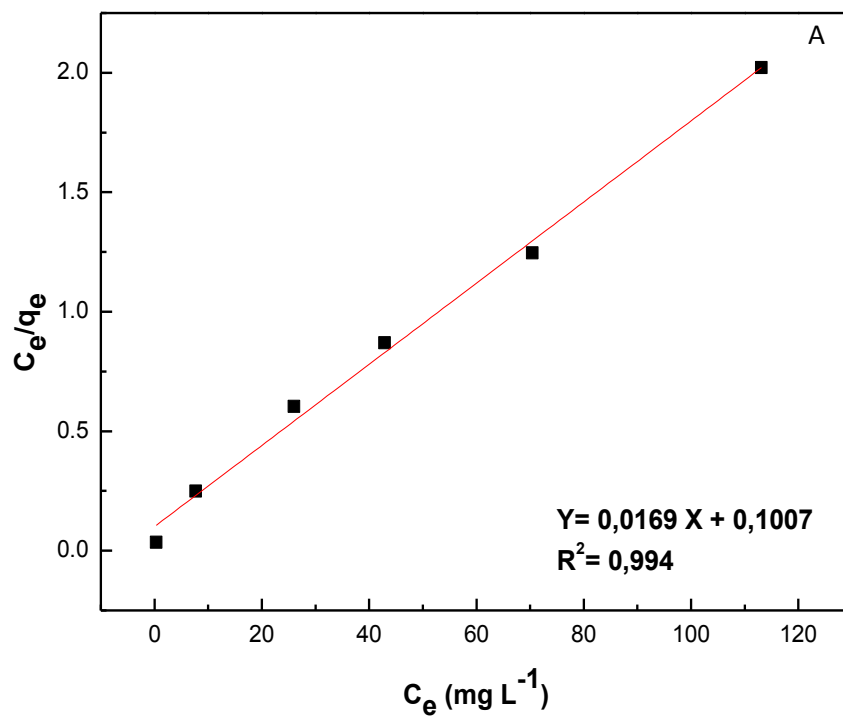


Figura 41. Isotherma de adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂.



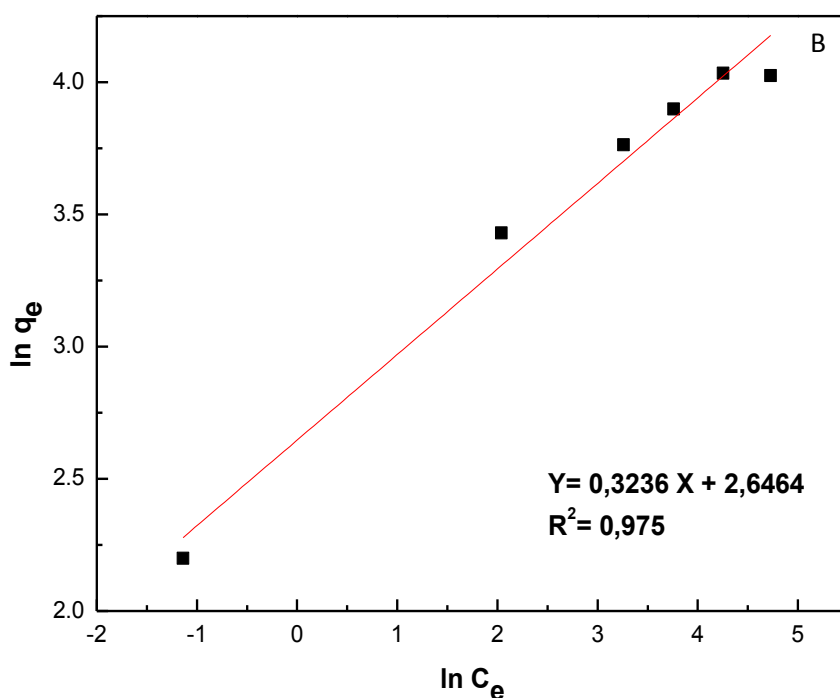


Figura 42. A) Ajuste realizado aplicando el modelo de Langmuir y B) aplicando el modelo de Freundlich.

Como se observa, al aplicar el ajuste de los datos experimentales con los dos modelos de isotermas, el modelo de Langmuir fue el que mostró el mejor ajuste ($R^2 = 0.994$) por lo cual fue utilizado para realizar el cálculo de la capacidad máxima de adsorción. Haciendo uso de la expresión lineal de este modelo, se obtiene el valor de la capacidad máxima de adsorción (q_m) de Zn(II) para el sistema MCM-41-NH₂:

$$q_m = \frac{1}{\text{pendiente}} \quad \longrightarrow \quad q_m = \frac{1}{0.0169} = 59.2 \text{ mg g}^{-1}$$

q_m : 59.2 mg g⁻¹ de Zn(II) por gramo de MCM-41-NH₂

El valor de $q_m = 59.2$ mg de Zn(II) por gramo de MCM-41-NH₂ es significativamente superior a aquellos reportados para otro tipo de adsorbentes, tales como alúminas activadas, ceniza de cáscara de arroz o lodos clarificados con capacidades de remoción de Zn(II) de 13.69, 14.3 y 15.53 mg g⁻¹ a pHs entre 5-8 respectivamente (Bhattacharya, 2006). Stathi y col. reportaron el uso de una MCM-41 modificada con grupos amino para la adsorción de Zn(II) la cual mostró un valor de $q_m = 15.6$ mg g⁻¹ trabajando a pH entre 6 y 8 (Sthati, 2010). Un ejemplo

en el cual fue obtenido un valor de q_m muy similar al alcanzado con el presente sistema es el reportado por Perez-Quintanilla y su grupo quienes obtuvieron un $q_m=62.0 \text{ mg g}^{-1}$ para una HMS funcionalizada con grupos mercapto (Perez-Quintanilla, 2010).

Analizando la forma de las presentes isothermas de adsorción y comparándolas con la clasificación basadas en las formas de las isothermas reportadas por Giles y col. (Giles, 1974), se puede obtener información cualitativa acerca de los diferentes comportamientos del proceso. La forma de la isoterma de adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂ se puede clasificar como una isoterma de tipo “L”, la cual constituye uno de los tipos de isothermas más conocidas y, de hecho, la curva L-2 se puede observar probablemente en la mayoría de los ensayos de adsorción en soluciones diluidas. En este tipo de isothermas la forma inicial de la curva muestra una gran afinidad entre el soluto y el adsorbente para bajas concentraciones, la cual disminuye a medida que aumenta la concentración en la fase líquida. Este tipo de curvas aparece representada en muchos trabajos científicos y se asocia generalmente a un proceso de adsorción de solutos iónicos (Giles, 1974).

Al igual que para el caso de la adsorción de cromo, se realizó una isoterma de adsorción de Zn(II) con MCM-41 para determinar si la modificación superficial, empleando grupos -NH₂ sobre la MCM-41, mejora las propiedades adsorbentes del material. Se utilizaron las mismas condiciones experimentales (pH, temperatura y tiempo de contacto) descritas anteriormente. Como se observa en la Figura 43, el material MCM-41 presenta una adsorción de Zn(II) mayor que cuando se utiliza MCM-41-NH₂ (86.2 vs 58.9 mg g⁻¹). Esto puede explicarse teniendo en cuenta que a pH= 7.0 ± 0.2 solo se produce la deprotonación de los silanoles superficiales, dando lugar a los grupos silanولات con cargas negativas (Si-O⁻) que serán los responsables de la adsorción del Zn(II) y que, por otra parte, no existe ningún impedimento del tipo electrostático como ocurre en el ensayo de adsorción de Zn(II) al utilizar la MCM-41-NH₂ a pH= 7.0 ± 0.2.

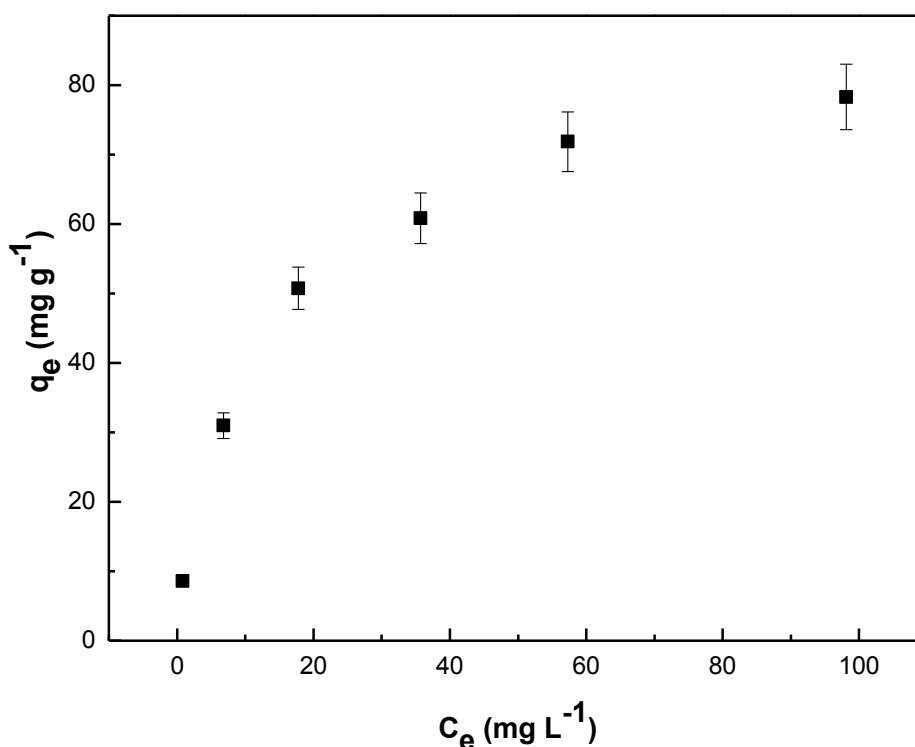


Figura 43. Isotherma de adsorción de Zn (II) por MCM-41.

De acuerdo con este resultado sería conveniente utilizar la MCM-41 sin funcionalizar para la adsorción de Zn(II) desde una matriz acuosa. Sin embargo, hay que remarcar que el propósito de este trabajo de tesis es la obtención de un adsorbente selectivo de diversos iones tóxicos. Por este motivo a pesar de que la MCM-41-NH₂ presenta un menor valor de q_m para la adsorción de Zn(II) que MCM-41, el sistema funcionalizado tiene la capacidad de adsorber tanto cromo como zinc, dependiendo del pH de trabajo seleccionado. Con el fin de determinar la selectividad del sistema MCM-41-NH₂ en matrices que contienen simultáneamente Cr(VI) y Zn(II) más adelante se discutirán experimentos de adsorción en presencia de ambos iones.

3.3.4 Efecto de la temperatura sobre la adsorción de Zn(II).

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de Zn(II) de una matriz acuosa se realizaron ensayos de adsorción de Zn(II) a diferentes temperaturas. Para ello se utilizó el mismo procedimiento que el descrito para la isoterma de adsorción de Zn(II) a 25°C. Los ensayos en función de la temperatura se realizaron a 25°C, 35°C y 45°C en estufa de cultivo y la temperatura de los mismos se mantuvo constante durante las 24 horas con variaciones de ± 2 °C. En la Figura 44-A, se muestra las gráficas de los resultados experimentales obtenidos y en la Figura 44-B el ajuste de los mismos empleando el modelo de isoterma de Langmuir. A

partir de los ajustes realizados con este modelo se calcularon los parámetros para cada experimento y se determinó la capacidad máxima de adsorción de Zn(II) (q_m) para cada temperatura Tabla (10).

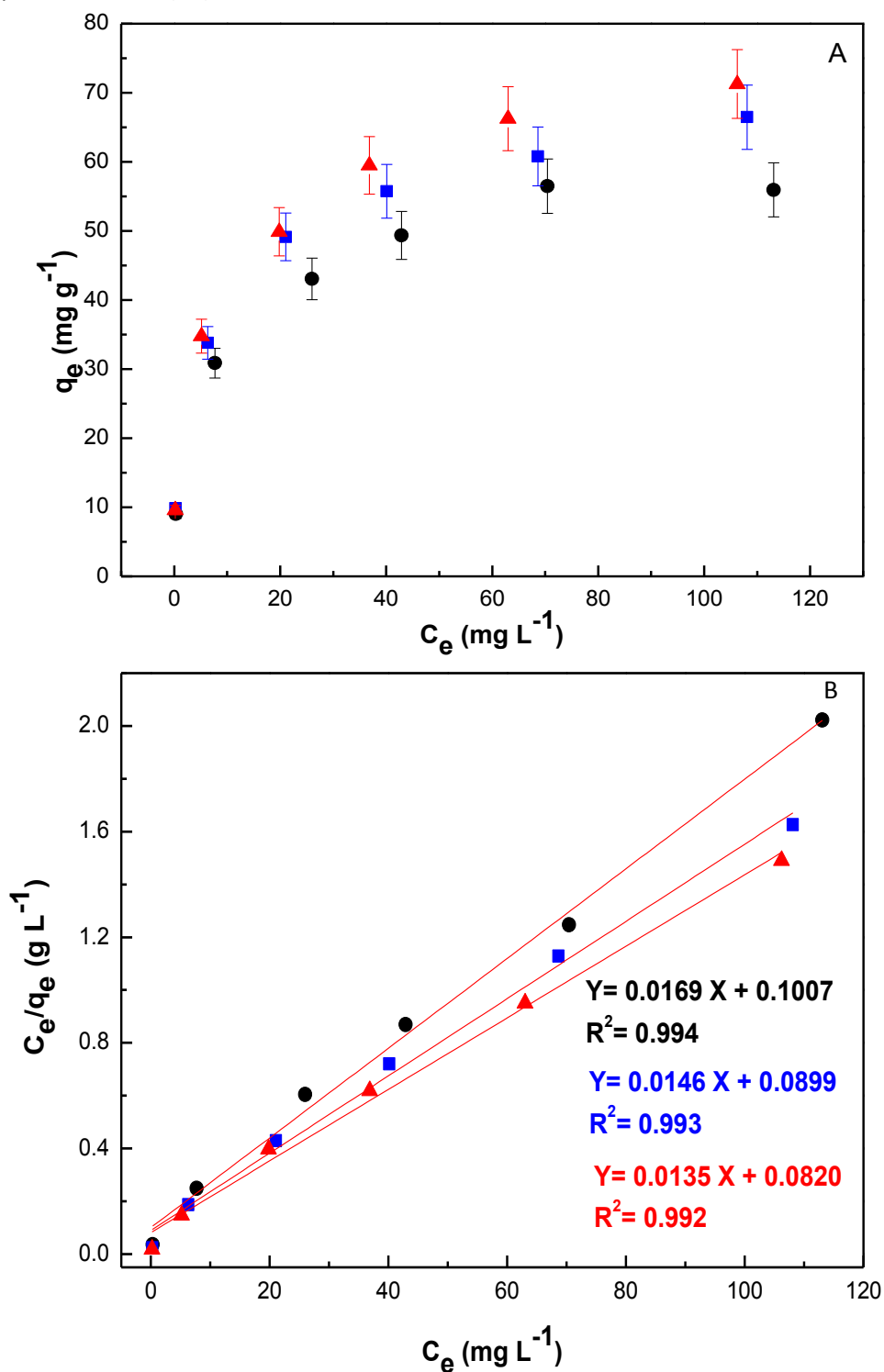


Figura 44. A) Isotherma de adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂ a 25 °C (círculos negros), 35 °C (cuadrados azules) y 45 °C (triángulos rojos). **B)** Ajuste realizado aplicando el modelo de Isotherma de Langmuir.

Tabla 10. Parámetros calculados mediante el ajuste con el modelo de isoterma de Langmuir para los experimentos de adsorción a diferentes temperaturas por MCM-41-NH₂.

		Temperaturas (°C)		
		25°	35°	45°
	Zn(II)			
	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	59.2±4	68.4±5	73.8±5
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0.158	0.163	0.170
	R^2	0.994	0.993	0.992

La Figura 44 y la Tabla 10 muestran que la capacidad de adsorción de Zn(II) aumenta con el incremento de la temperatura. Los valores de q_m calculados mediante el modelo de Langmuir mostraron un incremento de aproximadamente el 25% en el rango de temperaturas estudiado. Comportamientos similares a este han sido descritos para la adsorción de Zn(II) utilizando harina de hueso calcinado (Slimani, 2017), cáscara de arroz (Alexander, 2017) y también para sistemas del tipo MCM-48 modificados con grupos -NH₂ (Han, 2012).

Por último, se determinaron los parámetros termodinámicos de energía libre de Gibbs (ΔG°), el cambio de entalpía (ΔH°) y el cambio de entropía (ΔS°). La energía libre de Gibbs se calculó utilizando las mismas expresiones que para el caso de las adsorciones realizadas con cromo. Para determinar los cambios de entalpía (ΔH°) y de entropía (ΔS°), se graficó la energía libre de Gibbs (ΔG°) en función de la temperatura (K). Se obtuvo una gráfica lineal y a partir la ordenada y la pendiente se calcularon los valores de ΔH° y ΔS° aplicando el modelo de regresión lineal (Wang, 2009). Los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Parámetros termodinámicos del proceso de adsorción de Zn(II) para el sistema MCM-41-NH₂.

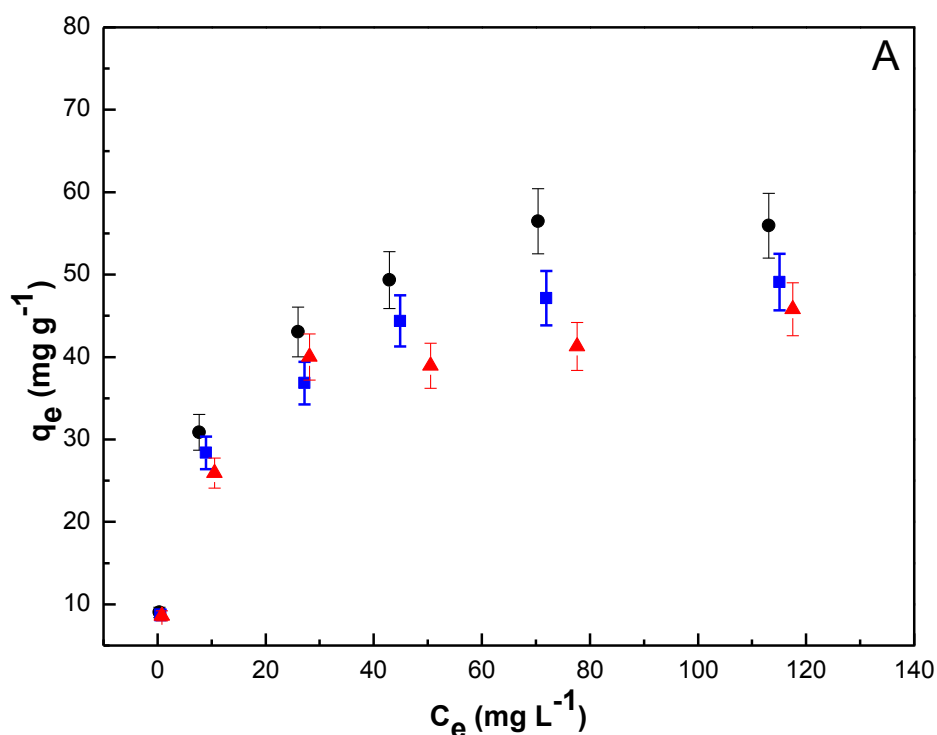
Zn(II)				
$\Delta G^\circ (\text{KJ mol}^{-1})$			$\Delta H^\circ (\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1})$
25°C	35 °C	45 °C		
-22.9	-23.8	-24.6	2.6	85.5

Los valores negativos de ΔG° en la Tabla 11, muestran un incremento con el aumento de la temperatura, lo que indica que la adsorción de Zn(II) sobre MCM-41-NH₂ es espontánea y

con un alto grado de afinidad de los iones Zn(II) por el material adsorbente. Por otra parte, los valores positivos de ΔH° ponen de manifiesto que la adsorción de Zn(II) es un proceso endotérmico indicando que la capacidad de adsorción aumento a medida que se incrementa la temperatura tal como se visualizó en la Tabla 11.

3.3.5 Efecto de la concentración de KCl sobre la adsorción de Zn(II).

Como se mencionó en la remoción de Cr(VI), y con el propósito de estudiar el desempeño del adsorbente MCM-41-NH₂ en condiciones más cercanas a la realidad y no sólo sobre una matriz simple compuesta por el metal y agua destilada, se realizaron ensayos de adsorción de Zn(II) con el agregado de diferentes cantidades de KCl con el propósito de modificar la fuerza iónica. Para llevar a cabo este estudio se realizaron isoterma de adsorción de Zn(II) utilizando matrices acuosas con dos concentraciones de KCl: 0.1 y 0.01M sobre las cuales posteriormente se agregó la cantidad de zinc deseada. Todos los ensayos fueron realizados a 25°C, pH= 7.0 ± 0.2 y con agitación mecánica (500 rpm) por un tiempo de 24 Hs. La Figura 45 y la Tabla 12 muestran los resultados de los experimentos llevados a cabo. Se incluye también el experimento realizado en ausencia de KCl para facilitar la comparación y comprensión de los resultados obtenidos.



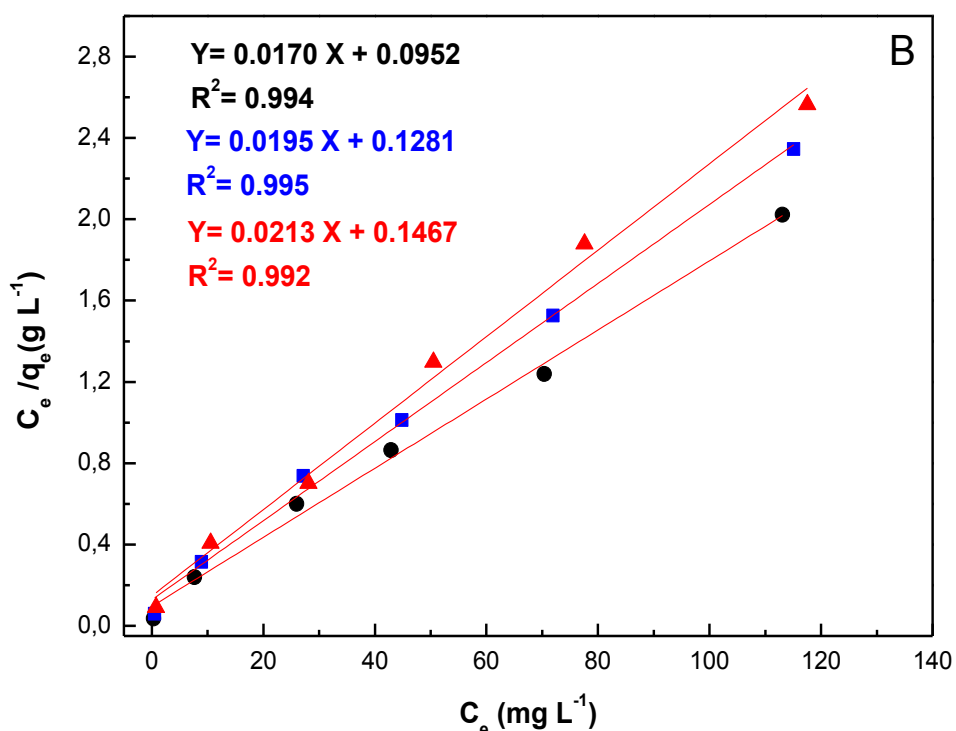


Figura 45. A) Isotherma de adsorción de Zn(II) por MCM-41-NH₂ realizadas a 25 °C y pH= 7.0 ± 0.2 a diferentes concentraciones de KCl: 0 M (círculo), 0.01 M (cuadrado) y 0.1 M (triángulo). **B)** Ajuste realizado aplicando el modelo de Isotherma de Langmuir.

Tabla 12. Parámetros calculados mediante el ajuste con el modelo de isoterma de Langmuir para los experimentos de adsorción a diferentes concentraciones de KCl por MCM-41-NH₂.

		Concentración de KCl		
Zn(II)		0 mg L ⁻¹	740 mg L ⁻¹ (0.01 M)	7400 mg L ⁻¹ (0.1 M)
	q_m (mg g ⁻¹)	59.2±4	51.4±4	47.2±3
	K_L (L mg ⁻¹)	0.158	0.152	0.145
	R^2	0.994	0.992	0.992

Como se observa en la Figura 45 el agregado de KCl hace que el valor de la q_m de MCM-41-NH₂ en la adsorción de Zn(II) disminuya. Al igual que para los estudios de remoción de Cr(VI), la mayor disminución en el valor de q_m se produce cuanto mayor es el contenido de KCl presente en la solución de zinc a tratar (Tabla 12).

Las variaciones observadas en los valores de q_m sugieren una competencia entre los iones Zn²⁺ y los K⁺ (incorporados a través del agregado de KCl) por los grupos silanolatos (Si-O⁻) presentes en la superficie de la MCM-41-NH₂ a pH neutro y, por otra parte, se produce una

disminución de la actividad de los iones zinc debido a posibles interacciones con aniones cloruro (Martin, 2017). Estos resultados reportados son similares a los obtenidos por Afroze y col. donde se evidencia que el agregado de sales de NaCl, CaCl₂ y FeCl₃ produce una disminución de los valores de q_m (Afroze, 2016).

En resumen, todas las experiencias de adsorción realizadas tanto para cromo como para zinc, permiten concluir que la MCM-41-NH₂ es un adsorbente capaz de eliminar aniones de Cr(VI) o cationes de Zn(II) con un elevado rendimiento y velocidad de adsorción, a través de variaciones en el pH de la solución a tratar. Así, y siguiendo con la idea que fue presentada en el final de la sección 3.2.3, se van a realizar ensayos de adsorción en soluciones que contengan simultáneamente cromo y zinc para verificar si el material adsorbente presenta selectividad por uno u otro ion en función de las condiciones operativas.

3.4 Selectividad de MCM-41-NH₂ en la adsorción de Cr(VI) y Zn(II).

La selectividad, en términos de un proceso de adsorción, se define como la preferencia que tiene un material adsorbente para retener sobre su superficie un determinado analito que se encuentra presente en una matriz compleja formada por diferentes especies químicas con características similares. Los adsorbentes selectivos de iones presentan una ventaja frente a aquellos que remueven en forma simultánea una gran variedad de elementos de una matriz acuosa. La selectividad se puede definir utilizando la siguiente expresión:

$$S_{M_i} = \frac{\text{mg L}^{-1} \text{ de } M_i \text{ eliminados de la solución}}{\sum \text{mg L}^{-1} M_i \text{ eliminados de la solución}}$$

Para el caso particular estudiado en esta Tesis se analizará una solución que posee simultáneamente Cr(VI) y Zn(II):

$$S_{\text{Cr(VI)}} = \frac{\text{mg L}^{-1} \text{ de Cr(VI) eliminados de la solución}}{\text{mg L}^{-1} (\text{Cr(VI)} + \text{Zn(II) eliminados de la solución})}$$

$$S_{\text{Zn(II)}} = \frac{\text{mg L}^{-1} \text{ de Zn(II) eliminados de la solución}}{\text{mg L}^{-1} (\text{Cr(VI)} + \text{Zn(II) eliminados de la solución})}$$

3.4.1 Diseño experimental.

Para llevar a cabo los experimentos de selectividad con el sistema MCM-41-NH₂ se empleó la metodología mencionada en la sección 3.1.1. Se realizaron ensayos con dos concentraciones diferentes de 40 y 130 mg L⁻¹ de cada uno de los iones metálicos. Los ensayos de selectividad para Cr(VI) fueron realizados a pH= 2.2 ± 0.2 (el control se consiguió por agregado de gotas de HCl concentrado) mientras que para evaluar la selectividad hacia Zn(II) se fijó el pH= 7.0 ± 0.2 (por medio del agregado de 3 mL de buffer Tris/HCl). Los experimentos se llevaron a cabo durante 24 horas para asegurar condiciones de equilibrio. El pH fue monitoreado mediante el uso de un pH-metro y los valores se mantuvieron constantes a través del agregado de gotas de HCl o NaOH concentrado en los casos en los que fue necesario. Transcurridas las 24 horas, las muestras fueron centrifugadas, se separó el sólido del sobrenadante y se determinó la concentración de Cr(VI) y Zn(II) remanente en solución. Todos los ensayos de selectividad, tanto para Cr(VI) como Zn(II) fueron realizados por duplicado.

Experimentos adicionales, con concentraciones iniciales de Cr(VI) y Zn(II) iguales a 130 mg L⁻¹ fueron realizados agregando a las soluciones una cierta cantidad de KCl hasta conseguir una concentración final de 0.01 M. Se utilizó el valor de 130 mg L⁻¹ para estos ensayos, ya que el mismo resultó ser óptimo para evaluar la máxima capacidad de adsorción del sistema MCM-41-NH₂ tanto para el Cr(VI) como para el Zn(II). Se trabajó en las mismas condiciones que las mencionadas en el párrafo anterior y transcurridas 24 horas de ensayo, las muestras fueron centrifugadas, se separó el sólido del sobrenadante y se determinó la concentración de Cr(VI) y Zn(II) remanente en solución.

3.4.2 Selectividad de MCM-41-NH₂ para la adsorción de Cr(VI) y Zn(II).

Con los resultados obtenidos a partir de los ensayos descriptos se calcularon los valores de selectividad del sistema MCM-41-NH₂ para adsorber Cr(VI) y Zn(II) utilizando la expresión mencionada en la sección 3.4. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Valores de selectividad para Cr(VI) y Zn(II) a pH= 2.2 ± 0.2 y 7.0 ± 0.2 con concentraciones iniciales de 40 y 130 mg L⁻¹ en agua destilada.

	40 mg L ⁻¹		130 mg L ⁻¹	
	pH=2	pH=7	pH=2	pH=7
$S_{Cr(VI)}$	0.98	0.02	0.76	0.06
$S_{Zn(II)}$	0.02	0.98	0.24	0.94

Como se puede observar en la Tabla 13 los valores de selectividad para Cr(VI) y Zn(II) fueron cercanos a la unidad tanto a pH= 2.0 ± 0.2 como a pH= 7.0 ± 0.2 al utilizar una concentración inicial de 40 mg L^{-1} de cada uno de los iones. Este resultado pone de manifiesto que en ambos casos la presencia del segundo ion no interfiere ni produce ningún otro efecto con respecto a los valores obtenidos cuando se realizaron las adsorciones de cada metal por separado.

Por otra parte, cuando la concentración de ambos metales se incrementó hasta 130 mg L^{-1} los valores de selectividad para el sistema MCM-41-NH₂ a pH= 2.0 ± 0.2 mostraron un comportamiento muy diferente al reportado para bajas concentraciones (Tabla 13). La disminución del valor de selectividad del sistema MCM-41-NH₂ hacia Cr(VI) a pH= 2.0 ± 0.2 indica que algunos iones zinc son retenidos sobre la superficie del adsorbente en estas condiciones. Sin embargo, y como fue demostrado en la sección 3.3.1, la adsorción de Zn(II) a pHs ácidos no debiera ser factible debido a las especies químicas superficiales y a impedimentos electrostáticos. La adsorción de cationes de zinc observada puede ser entendida teniendo en cuenta el mecanismo propuesto por Wu y col. quienes explican la eliminación simultánea de Cu^{2+} y aniones sulfatos (Wu, 2015). En función del modelo propuesto por Wu y col., y teniendo en cuenta las especies químicas superficiales encontradas a pH ácido, el Zn(II) presente en solución podría interactuar con los grupos amino protonados a través de los HCrO_4^- previamente adsorbidos. Un mecanismo similar ha sido empleado por Lam y col. para explicar la adsorción de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a través de cationes multivalentes previamente adsorbidos sobre una MCM-41-NH₂, proporcionando de esta manera los sitios de adsorción para los aniones mediante la creación de capas alternadas de cationes y aniones (Lam, 2007).

Si bien, la retención de iones Zn^{+2} a pH ácido puede explicarse en función de una interacción con iones de cargas opuestas y preadsorbidos sobre el adsorbente, dicho mecanismo es independiente de la concentración. Por lo tanto, este mismo efecto podría estar ocurriendo en los ensayos realizados con 40 mg L^{-1} sin embargo, la cantidad de Zn(II) retenida sería tan pequeña que prácticamente no se detecta.

Los experimentos de selectividad realizados a pH= 7.0 ± 0.2 con concentración inicial de cromo y zinc de 130 mg L^{-1} cada uno, no mostraron cambios significativos en comparación con los valores reportados para bajas concentraciones (selectividad a 40 mg L^{-1}). Este hecho pone de manifiesto que a pH= 7.0 ± 0.2 el Zn(II) es el único metal adsorbido por la MCM-41-NH₂ ya que, como se mencionó anteriormente, el Cr(VI) no se adsorbe sobre la superficie de la MCM-41-NH₂ dado que los grupos responsables de interactuar con las especies de HCrO_4^- en solución se encuentran mayoritariamente bajo la forma deprotonada. Además, y debido a que

el valor de selectividad encontrado para Zn(II) fue cercano a la unidad para las dos concentraciones evaluadas, se descarta el fenómeno de adsorción de los iones CrO_4^{2-} a través de los iones de Zn^{2+} pre-adsorbidos.

Los valores de selectividad obtenidos para los experimentos realizados con una concentración inicial de 130 mg L^{-1} de Cr(VI) y 130 mg L^{-1} de Zn(II) en presencia de 0.01 M de KCl se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Valores de selectividad para Cr(VI) y Zn(II) a $\text{pH} = 2.0 \pm 0.2$ y 7.0 ± 0.2 con concentraciones iniciales de 130 mg L^{-1} en agua destilada con 0.01 M KCl.

	<i>130 mg L⁻¹ + 0.01 M KCl (740 mg L⁻¹)</i>	
	pH=2	pH=7
<i>S_{Cr(VI)}</i>	0.97	0.04
<i>S_{Zn(II)}</i>	0.03	0.96

Los valores de selectividad obtenidos para el sistema MCM-41-NH₂ a $\text{pH} = 2.0 \pm 0.2$ con el agregado de KCl muestra un incremento en el valor de este parámetro hasta 0,97 para el Cr(VI). El aumento de selectividad hacia las especies de cromo indicaría que la presencia del KCl inhibe casi por completo la adsorción de Zn(II) y refuerza la idea de que existe una competencia entre los cationes de Zn^{2+} y K^+ por los HCrO_4^- que se encuentran adsorbidos sobre la MCM-41-NH₂.

Por otra lado, cuando el pH es fijado en 7.0 ± 0.2 , el Zn(II) presente en la solución es adsorbido preferencialmente con respecto al cromo, tanto en los ensayos realizados únicamente con agua destilada, como en aquellos donde se realizó un agregado de KCl. Los valores de selectividad reportados fueron superiores a 0,94 en los dos experimentos realizados (Tabla 13 y 14) y concuerdan con otros resultados reportados, los cuales indican que no se producen interacciones entre las especies de cromo en solución con adsorbentes amino-modificados a valores de pH superiores a 6 (Li, 2013). Finalmente en la Figura 46 se presenta un esquema que representa de manera conjunta las interacciones posibles recién mencionadas.

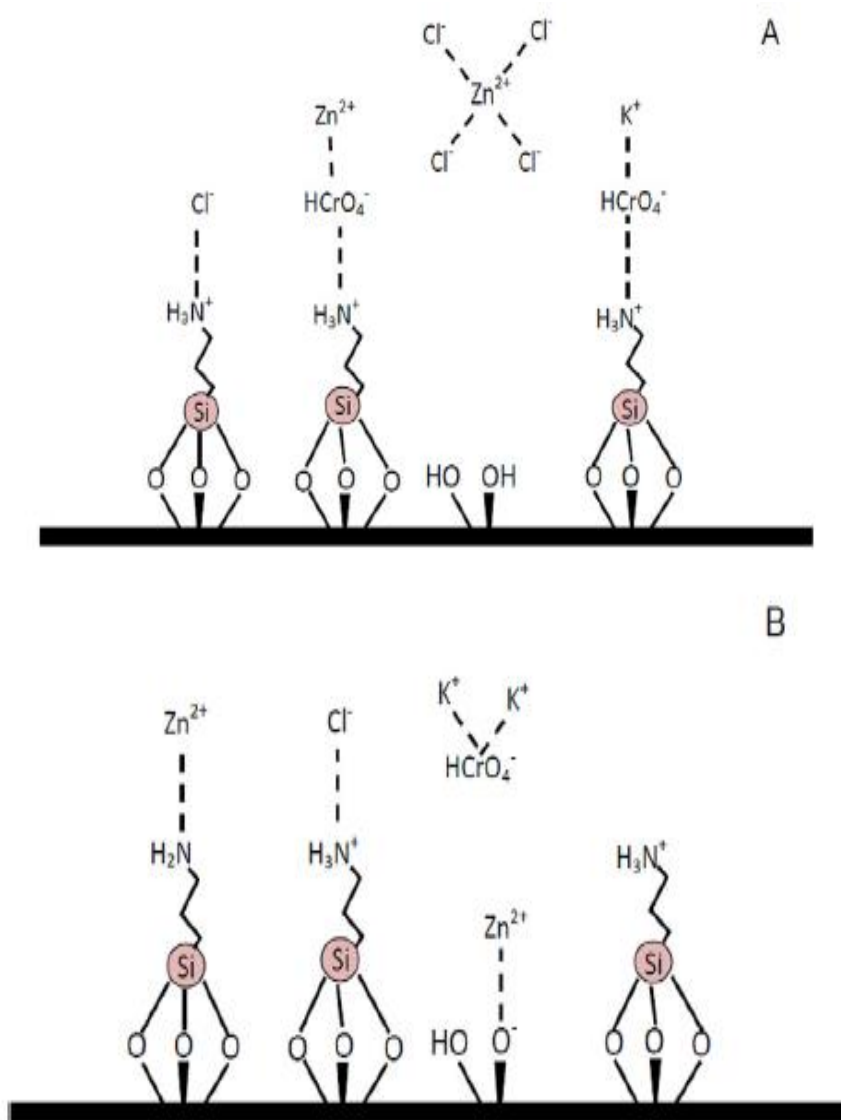


Figura 46. Interacciones entre las especies superficiales del adsorbente durante los ensayos de selectividad **A)** pH=2.0± 0.2 y **B)** pH=7.0± 0.2 (Martin, 2017).

3.5 Ensayos de adsorción y selectividad de Cr(VI) y Zn(II) utilizando el sistema MCM-41-NH₂ sobre una muestra de agua "real" proveniente del río Negro.

Con el objetivo de determinar la influencia de una matriz acuosa "real" sobre la capacidad de adsorción y selectividad del sistema MCM-41-NH₂ para Cr(VI) y Zn(II) se realizaron ensayos de adsorción utilizando una muestra de agua extraída de la costa del Río Negro en la localidad de Viedma. Antes de realizar los experimentos de adsorción se

determinó la composición físico-química del agua como así también se evaluó el contenido de cromo y de zinc presente en la muestra.

Los valores de los parámetros físico-químicos evaluados en la muestra de agua del río se pueden observar en la Tabla 15. Como esta lo indica, la muestra de agua analizada no contiene valores de cromo o de zinc por encima de las 0.01 mg L⁻¹, mientras que presenta valores considerables en cuanto al contenido de sales totales y carbonato de calcio.

Tabla 15. Composición química de la muestra de agua obtenida del río Negro en la localidad de Viedma. Las determinaciones físico-químicas fueron realizadas según la metodología propuesta por APHA (APHA, 1985).

Especies químicas	Concentración (mg L ⁻¹)
Contenido de sales totales	150.0
CaCO ₃	68.0
F ⁻	0.5
NO ₃ ⁻	10
SO ₄ ²⁻	36.6
Fe	0.1
Cr ⁶⁺	<0.01
Zn ²⁺	<0.01

3.5.1 Diseño experimental.

Para todos los experimentos de esta sección, primeramente se filtró la muestra de agua del río con el objetivo de eliminar cualquier tipo de sólidos que pudieran interferir sobre el proceso de adsorción y se trabajó siempre con la muestra de agua filtrada. Todos los ensayos fueron realizados aplicando la metodología mencionada en el apartado 3.1.1. Para determinar la capacidad de adsorción de Cr(VI) y Zn(II) por MCM-41-NH₂, utilizando como matriz la muestra de agua del río, se procedió de la siguiente manera: se tomaron dos muestras de agua a las que se agregó **a)** 1.3 mL de una solución concentrada de Cr(VI) (1500 mg L⁻¹) y una gota de HCl concentrado (8 M) para ajustar el pH a 2.2 ± 0.2 y **b)** 1.3 mL de una solución concentrada de Zn(II) (1500 mg L⁻¹) y 3 mL de buffer Tris/HCl para ajustar el pH a 7.0±

0.2. En ambos ensayos la concentración inicial de cada ion en la solución fue de 130 mg L⁻¹. Los experimentos realizados para evaluar la selectividad del sistema MCM-41-NH₂ se realizaron aplicando la metodología descrita en la sección 3.4.1, utilizando una concentración inicial de Cr(VI) y Zn(II) igual a 130 mg L⁻¹ para cada uno de los dos metales.

Todos los ensayos fueron realizados a 25°C, con una velocidad de agitación de 500 rpm y un tiempo de 24 horas. Transcurrido este período, las muestras fueron centrifugadas, se separó el sólido del sobrenadante y se determinó la concentración de Cr(VI) y Zn(II) remanente en la solución según correspondiera. Los resultados de los ensayos se expresaron como valores de selectividad (sección 3.4.1), mientras que las capacidades de adsorción de Cr(VI) y de Zn(II) se calcularon teniendo en cuenta la expresión de la sección 3.1.1.

3.5.2 Resultados de los ensayos de adsorción de Cr(VI) y Zn(II) sobre una muestra de agua “real” proveniente del río Negro.

Los ensayos de adsorción de Cr(VI) y Zn(II) realizados sobre una muestra de agua de río utilizando el sistema MCM-41-NH₂ mostraron una disminución en el valor de su capacidad máxima en comparación con los resultados obtenidos con una de matriz de agua destilada. La capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) fue de 54.9 mg g⁻¹. Esta cantidad representa una disminución del 37% con respecto al valor de q_m obtenido en agua destilada. La adsorción de Zn(II) mostró un comportamiento similar, siendo el valor de q_m hallado igual a 43,5 mg g⁻¹ de Zn(II) por gramo de material, resultado que representa una reducción del 26% con respecto a la matriz de agua destilada. La disminución en la capacidad de adsorción de la MCM-41-NH₂ para ambos iones puede entenderse teniendo en cuenta la presencia de iones sulfato, carbonato, calcio, etc., los cuales están desempeñando un papel similar al del KCl agregado, como se discutió en los apartados 3.2.5 y 3.3.5.

Si bien ambas capacidades de adsorción son menores a los valores máximos hallados al trabajar en agua destilada, los valores encontrados al utilizar una muestra de agua de río siguen siendo elevados, por lo que es importante destacar el potencial del sistema MCM-41-NH₂ para adsorber Cr(VI) y Zn(II) al trabajar con una matriz acuosa “real”.

Los cálculos de los valores de q_m a partir de los ensayos de adsorción de Cr(VI) y Zn(II) se realizaron aplicando la siguiente ecuación:

$$q_m = \frac{(C_o - C_e)V}{M}$$

q_m = capacidad máxima del metal adsorbida, por unidad de masa del adsorbente (mg g⁻¹).


C_o = Concentración inicial del metal en la solución (mg L⁻¹).

C_e = Concentración del metal en la solución una vez alcanzado el equilibrio (mg L⁻¹).

V = Volumen de solución que fue puesto en contacto con la masa de adsorbente (L).

M = Masa del adsorbente (g).

Cr(VI)




$$q_m = \frac{(134.6 \text{ mg L}^{-1} - 77.5 \text{ mg L}^{-1}) * 0.015 \text{ L}}{0.0154 \text{ g}} = 55.6 \text{ mg g}^{-1}$$

$$q_m = \frac{(134.6 \text{ mg L}^{-1} - 78.3 \text{ mg L}^{-1}) * 0.015 \text{ L}}{0.0156 \text{ g}} = 54.1 \text{ mg g}^{-1}$$

$q_{m, \text{promedio}}^*$: 54.9 mg de Cr(VI) por gramo de MCM-41-NH₂

Zn(II)



$$q_m = \frac{(133.8 \text{ mg L}^{-1} - 90.9 \text{ mg L}^{-1}) * 0.015 \text{ L}}{0.0145 \text{ g}} = 44.4 \text{ mg g}^{-1}$$

$$q_m = \frac{(133.8 \text{ mg L}^{-1} - 92.3 \text{ mg L}^{-1}) * 0.015 \text{ L}}{0.0146 \text{ g}} = 42.6 \text{ mg g}^{-1}$$

$q_{m, \text{promedio}}^*$: 43.5 mg de Zn(II) por gramo de MCM-41-NH₂

* $q_{m, \text{promedio}}$: capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) o Zn(II) promedio obtenida luego de promediar los valores de q_m de los experimentos realizados con una concentración inicial de 130 mg L⁻¹ de Cr(VI) o Zn(II).

3.5.3 Resultados de los ensayos de selectividad de Cr(VI) y Zn(II)) sobre una muestra de agua “real” proveniente del río Negro.

La Tabla 16 contiene los valores de selectividad obtenidos para Cr(VI) y Zn(II) utilizando como matriz una muestra de agua del río Negro. Los valores de selectividad para el sistema MCM-41-NH₂ a pH= 2.0 ± 0.2 fueron 0,95 para Cr(VI) y 0,05 para Zn(II), mientras que a pH= 7.0 ± 0.2 los valores fueron de 0,14 para Cr(VI) y 0,86 para Zn(II). Los valores de selectividad para Cr(VI) son similares a los reportados en la Tabla 14 donde se muestra la selectividad de Cr(VI) al adicionar KCl. Por otra parte la selectividad para Zn(II) presentó una disminución significativa con respecto a la reportada en la Tabla 14. Este menor valor de selectividad podría explicarse considerando que en este caso se manifiesta el mecanismo de Wu y col. a pH= 7.0, donde una pequeña cantidad de iones CrO₄⁻² puede ser retenida sobre un grupo -NH₂ mediada por la adsorción previa de alguno de los cationes presentes en la solución.

Así, los valores de selectividad hallados al trabajar con una muestra de agua de río pueden entenderse teniendo en cuenta la presencia de las diferentes sales disueltas, las que desempeñarían un papel similar al del KCl, como se discutió en la sección 3.4.2.

Tabla 16. Valores de selectividad para Cr(VI) y Zn(II) a pH= 2.0 ± 0.2 y 7.0 ± 0.2 con concentraciones iniciales de 130 mg L⁻¹ utilizando una muestra de agua extraída del río Negro.

	<i>Selectividad en una muestra de agua real</i>	
	pH=2	pH=7
<i>S_{Cr(VI)}</i>	0.95	0.14
<i>S_{Zn(II)}</i>	0.05	0.86

De esta manera, todos los estudios de adsorción realizados muestran que es posible separar selectivamente aniones de Cr(VI) de un matriz de agua natural que contiene elevados niveles de cationes Zn (II), o viceversa, mediante la utilización de MCM-41-NH₂. Esto indica que el sistema MCM-41-NH₂ presenta un elevado potencial para ser usado en procesos de adsorción de contaminantes de distintas matrices acuosas.

3.6 Conclusiones.

Los ensayos de adsorción de Cr(VI) y Zn(II) utilizando el sistema MCM-41-NH₂ mostraron que es posible alcanzar capacidades máximas de adsorción elevadas (87.7 mg para Cr(VI) y de 59.2 mg para Zn(II) por gramo de MCM-41-NH₂) en muy cortos tiempos de contacto. Esta última característica es consecuencia de la ausencia de controles difusionales en la película externa estanca que rodea a cada partícula de MCM-41-NH₂ y en los poros interparticulares. Este resultado, de particular importancia para potenciales aplicaciones, es consecuencia de las propiedades estructurales de las esferas de MCM-41-NH₂ utilizadas, las mismas son extremadamente pequeñas (diámetro promedio de alrededor de 500 nm) y poseen canales interparticulares cilíndricos y rectos de aproximadamente 3 nm de diámetro. Además, regulando el pH de la solución es posible alcanzar selectividades cercanas al 100 % para Cr(VI) a pH= 2.0 ± 0.2 y para Zn(II) a pH= 7.0 ± 0.2 . Los procesos de adsorción de ambos iones resultaron ser endotérmicos ya que las cantidades retenidas se incrementan cuando aumenta la temperatura a la cual se realiza el proceso. Con el propósito de realizar un primer acercamiento, controlado, desde una matriz modelo (Cr(VI) ó Zn(II) en agua destilada) hacia un sistema más complejo (más “real”) se realizó el agregado de una sal (KCl) con dos concentraciones diferentes. Los resultados muestran que, si bien existe una disminución en la eficiencia de la adsorción cuando la concentración de KCl aumenta, aún a niveles muy elevados de contenido de esta sal, las máximas capacidades de adsorción se mantienen en valores destacados en comparación con muchos otros sistemas reportados en la bibliografía.

Otro aspecto de sumo interés, obtenido a partir de los ensayos descriptos en el presente Capítulo, es que la MCM-41-NH₂ no sólo adsorbe al Cr(VI) (que a pH= 2.2 ± 0.2 se encuentra como anión HCrO₄⁻) sino que al mismo tiempo produce una reducción parcial del Cr(VI) a Cr(III). Por razones de cargas superficiales, la totalidad del Cr(III) no permanece adsorbido sino que parte es liberado a la matriz acuosa. Considerando que la toxicidad del Cr(III) es considerablemente menor que la del Cr(VI) (entre 500 y 1000 veces menor), el efecto de-contaminante de la MCM-41-NH₂ ocurre por una vía doble: por un lado se retienen en la superficie del sólido Cr(VI) y parte de Cr(III) y por otro, parte metal se devuelve a la solución en un estado de oxidación menos tóxico. Resulta importante destacar que este es el primer reporte en bibliografía de un sistema en el cual el Cr(VI) es removido por un proceso de adsorción-reducción. En el caso del Zn(II) la eliminación ocurre únicamente por adsorción.

Finalmente, el empleo de agua “real”, tomada del río Negro (vecino a la UNRN), a la cual se le agregó Cr(VI) y Zn(II) en cantidades que permitieran obtener elevadas

concentraciones de estos metales (130 mg L^{-1}), permitió demostrar que aún en presencia de una importante cantidad de diversos aniones y cationes típicos de un curso de agua dulce, las excelentes capacidades de adsorción del sólido se mantienen. En forma similar, las selectividades son fácilmente regulables ajustando el pH del medio.

3.7 Referencias.

- **Aksu**, Z. Process Biochemistry 38 (2002) 89.
- **Alexander**, D.; Ellerby, R.; Hernandez, A.; Wu, F.; Amarasiriwardena, D. Microchem. J. (2017). DOI: 10.1016/j.microc.2017.08.001.
- **Afroze**, S.; Kanti, T.; Ming Ang, S. H. Process Safe. Environ. Protect. (2016). DOI: doi.org/doi:10.1016/j.psep.2016.04.009.
- **APHA**, Standard Methods for the Examination of Water and wastewater, 16th ed. (American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC, 1985).
- **Aris**, R. "Introduction to the Analysis of Chemical Reactors". Ed. Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs (1965).
- **Ashrafi**, F.; Jamshidi Ghadikolaie, N.; Javidan, A. Int. J. Chem. Tech. Res. 6 (2014) 816.
- **Azizian**, S. J. Coll. Interf. Sci. 276 (2004) 47.
- **Ball**, J.W.; Nordstrom, D.K. J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 895.
- **Bird**, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. "Fenómenos de transporte" Ed. Reverté, Bs. As. 1964
- **Bhattacharya**, A.K.; Mandal, S.N.; Dasa, S.K. Chem. Eng. J. 123 (2006) 43.
- **Benhamou**, M.; Baudu, Z.; Derriche, J.P.; Basly, J. Hazard. Mats. 171 (2009) 1001.
- **Bhattacharya**, A.K.; Mandal, S.N.; Das, S.K. Chem. Eng. J. 123 (2006) 43.
- **Brown**, P. A.; Gill, S. A.; Allen, S. J. Wat. Res. 34 (2000) 3907.
- **Cao**, J.; Wu, Y.; Jin, Y.; Yilihan, P.; Huang, W. J. Taiw. Instit. Chem. Engin. 45 (2014) 860.
- **Calvo**, A.; Angelome, P.C.; Sanchez, V.M.; Scherlis, D.A.; Williams, F.J.; Soler-Illia, G.J.A.A. Chem. Mater. 20 (2008) 4661.
- **Chen**, S.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, Q.; Xu, X. Chem. Eng. J. 168 (2011) 909.
- **Choi**, K.; S. Lee, J. O. Park, J-A. Park., S-H. Cho, S. Y. Lee, J.H. Lee, J-W. Choi, Scientific Reports, (2018) 8:1438, DOI:10.1038/s41598-018-20017-9.
- **Chowdhury**, S. R.; Yanful, E.K.; Pratt, A.R. J. Hazard. Mater. 235 (2012) 246.
- **Dimos**, K.; Stathi, P.; Karakassides, M.A.; Deligiannakis, Y. Microp. Mesopor. Mat. 126 (2009) 65.
- **Elías**, V.R.; Sabre, E.V.; Winkler, E.L.; Andrini, L.; Requejo, F.G.; Casuscelli, S.G.; Eimer, G.A. J. Sol. State Chem. 213 (2014) 229.
- **Etienne**, M.; Walcarius, A. Talanta 59 (2003) 1173.

- **Fenelenov**, V. B.; Romannikov, V. N.; Dereuyankin. Mic. Mesop. Mater. 28 (1999) 57.
- **Fonseca Almeida**, M. A. y Rui Boaventura, A. R. Waste Manag. 17 (1997) 201.
- **Giles**, C. H.; D'Silva, A. P.; Easton, I. A. J. Coll. Interf. Sc. 47 (1974) 766.
- **Jain**, C. K.; Singhal, D.C.; Sharma, M.K. J.Hazard. Mats. B114 (2004) 231.
- **Han**, Y.; Fang, K.; Gu, X.; Chen, J.; Chen, J. J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 2059.
- **Hosseini-Bandegharaeia**, A.; Hosseini, Sarw-Ghadi, M.; Zowghi, S.; Hosseini, E.; Hosseini-Bandegharaei, H. Chem. Engin. J. 160 (2010) 190.
- **Hu**, J.; Chen, G.; Lo, I. M. C. Wat. Res. 39 (2005) 4528.
- **Idrees**, S.A.; Alotaibi, K.; Peshkur, T.A.; Anderson, P.; Gibson, L.T. J. Phys. Chem. C 116 (2012) 3517.
- **Kennedy**, L. J.; Vijaya, J.; Sekaran, G.; Kayalvizhi, K. J. Hazard. Mats. 149 (2007) 134.
- **Lagergren**, S. *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (1898) 1-39.
- **Lalvani**, S. B.; Hubner, A.; Wiltowski, T. S. Ener. Sour. 22 (2000) 45.
- **Lam**, K.F.; Yeung, K.L.; Mckay, G. Microp. Mesop. Mater. 100 (2007) 191.
- **Li**, Y.; Gaoa, B.; Wub, T.; Sunb, D.; Lia, X.; Wanga, B.; Lu, L. Water Res. 43 (2009) 3067.
- **Li**, Y.; Zhu, S.; Liu, Q.; Chen, Z.; Gu, J.; Zhu, C.; Lu, T.; Zhang, D.; Ma, J. Wat. Res. 47 (2013) 4188.
- **Lida**, S; Togo, H. Tetrahed. 63 (2007) 8274.
- **Liu**, Y.; Wang, Y.; Zhou, S.; Lou, S.; Yuan, L.; Gao, T.; Wu, X.; Shi, X.; Wang, K. Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 4913.
- **Limousin**, G.; Gaudet, J.P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimiss, M. App. Geochem. 22 (2007) 249.
- **Marczenko**, Z. Spectrophotometric Determination of Elements; Ramsay. (ed John Wiley & Sons Inc.: New York, 1976).
- **Martin**, P. P.; Agosto, M. F.; Bengoa, J. F.; Fellenz, N. A. J. of Environm. Chem. Eng. 5 (2017) 1210.
- **Martin-Lara**, M. A.; Blázquez, G.; Trujillo, M. C.; Pérez, A.; Calero, M. J. Clean. Product. 81 (2014) 120.
- **McCreery**, R.L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. ed. Wiley, New York, (2000).
- **Zhou**, L.; Wang, Y.; Liu, Z.; Huang, Q. J. Hazard. Mats. 161 (2009) 995.

- **Misaelides**, P. Micro. Meso. Mater. 144 (2011) 15.
- **Mohan**, D.; Pittman Jr., C.H. J. Hazard. Mater. 137 (2006) 762.
- **Paradkar**, R.P.; Williams, R.R. Anal. Chem. 66 (1994) 2752.
- **Park**, D.; Yun, Y.-S.; Park, J.M. Chemosp. 60 (2005) 1356.
- **Pérez-Quintanilla**, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. J. Coll. Interf. Sc. 313 (2007) 551.
- **Pérez-Quintanilla**, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. Mats. Res. Bull. 45 (2010) 1177.
- **Reid**, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. "The Properties of Gases & Liquids". Ed. Mc. Graw-Hill Inc., 4th Edition, New York, USA, (1987).
- **Rivera-Utrilla**, J.; Sánchez-Polo, M. Water Res. 37 (2003) 3335.
- **Rosenholm**, J. M.; Lind, M. Chem. Mater. 19 (2007) 5023.
- **Rubinson**, J. F.; Rubinson, K. A. Química Analítica Contemporánea. 1th ed. (Prentice Hall, Mexico, 2000).
- **Schlünder**, E. U. "Heat Exchanger Design HandBOOK" Vol. 2 Fluid Mechanism and Heat Transfer (1983).
- **Singh**, K. K.; Rastogi, R.; Hasan, S.H. Journal of Coll. Interf. Sc. 290 (2005) 61.
- **Sharma**, D. C.; Forster C. F. (1993). Wat. Res. 27(7), 1201.
- **Sheng**, P. X.; Ting, Y-P.; Chen, J. P.; Hong, L. J. Coll. Interf. Sc. 275 (2004) 131.
- **Sheela**, T.; Arthoba Nayaka, Y.; Viswanatha, R.; Basavanna, S.; Venkatesha, T.G. Powder Technol. 217 (2012) 163.
- **Slimani**, R.; El Ouahabi, I.; Elmchaouri, A.; Cagnon, B.; El Antri, S.; Lazar, S. Chem. Dat. Collect. (2017) DOI: 10.1016/j.cdc.2017.06.006.
- **Tandon**, R. K.; Crisp, P. T.; Ellis, J. Talan. 31 (1984) 227.
- **Vuurman**, M.A.; Stufkens, D.J.; Oskam, A.; Moulijn, J.A.; Kapteijn, F. J. Mol. Catal. 60 (1990) 83.
- **Walcarius**, A.; Etienne, M.; Lebeau, B. Chem. Mater. 15 (2003) 2161.
- **Walcarius**, A.; Delacôte, C. Acta 547 (2005) 3.
- **Wang**, P.; Lo, I.M.C. Wat. Res. 43 (2009) 3727.
- **Wang**, X. S.; Li, Z. Z.; Tao, S. R. J. Environm. Manag. 90 (2009) 721.
- **Wu**, Z.; H. Xiang, T. Kim, M-S. Chun, K. Lee. J. Coll. Interf. Sc. 304 (2006) 119.
- **Wu**, Q.; Chea, F.; Xa, Y.; Ya, Y. App. Surf. Sci. 351 (2015) 155.
- **Yoshitake**, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. Chem. Mater. 14 (2002) 4603.

- **Zaitseva**, N.; Zaitsev, V.; Walcarius, A. J. Hazard. Mater. 250 (2013) 454.
- **Zhmud**, B. V.; Sonnefeld, J. J. Non-Cryst. Sol. 195 (1996) 16.
- **Zhou**, L.; Wang, Y.; Liu, Z.; Huang, Q. J. Hazard. Mats. 161 (2009) 995.

Capítulo IV:

Ensayos de desorción de Cr(VI) y Zn(II) y reutilización del sistema MCM-41-NH₂. Evaluación de la estabilidad

Capítulo 4

Ensayos de desorción de Cr(VI) y Zn(II) y reutilización del sistema MCM-41-NH₂. Evaluación de la estabilidad.

4.1 Introducción.

La posibilidad de obtener un adsorbente que pueda ser regenerado y utilizado varias veces, no solo permite disminuir los costos de operación del proceso de adsorción sino que, además, los adsorbatos retenidos pueden ser depositados en un lugar seguro para su disposición final sin requerimientos de grandes espacios. Esta es una diferencia fundamental con muchos adsorbentes que retienen de manera irreversible a los adsorbatos y entonces, luego del proceso de adsorción, se generan grandes volúmenes de materiales contaminados. En función de lo anterior, en este capítulo se describen ensayos de adsorción y posterior desorción de Cr(VI) y Zn(II) con el objetivo de testear así la capacidad del sistema MCM-41-NH₂ para ser utilizado repetidas veces. Asimismo, se evalúa la estabilidad química y estructural del sólido en el transcurso de los sucesivos ciclos de uso-reuso.

4.2 Diseño experimental.

4.2.1 Ensayos de desorción de Cr(VI) y Zn(II).

Las condiciones operativas para los ensayos de desorción de Cr(VI) y Zn(II) se establecieron considerando el comportamiento ácido-base del sistema MCM-41-NH₂, comportamiento discutido y analizado en detalle en el Capítulo III, y teniendo en cuenta las condiciones de desorción para estos elementos reportadas en otros trabajos científicos. Como se mencionó en el Capítulo III sección 3.2.1, el sistema MCM-41-NH₂ no presenta adsorción de Cr(VI) a pHs superiores a 7.0, lo cual indicaría que la desorción del Cr(VI) podría realizarse tratando el sólido MCM-41-NH₂ con el cromo adsorbido bajo condiciones alcalinas. En función de lo anterior, los ensayos de desorción de Cr(VI) del material amino-funcionalizado se realizaron utilizando soluciones alcalinas de distinta concentración y a diferentes tiempos.

Por el contrario, los ensayos de remoción de Zn(II) realizados con MCM-41-NH₂ no mostraron adsorción en condiciones ácidas (pHs<3.0) (Capítulo III), lo cual indicaría que la desorción del Zn(II) podría llevarse a cabo tratando el sólido MCM-41-NH₂ con el zinc adsorbido bajo condiciones ácidas. Así, los experimentos de desorción de Zn(II) se realizaron poniendo en contacto el adsorbente cargado con Zn(II) con soluciones de HCl de distintas concentraciones y a diferentes tiempos.

En función de estas consideraciones, los experimentos de desorción se realizaron como se detalla a continuación:

1) Para Cr(VI) primeramente se realizó un ensayo de adsorción durante 15 minutos a $\text{pH} = 2.2 \pm 0.2$, 25°C y agitación mecánica (500 rpm) utilizando 15 mg de muestra y 15 mL de solución de Cr(VI) de 10 mg L^{-1} (procedimiento descrito en sección 3.1.1). El tiempo de adsorción de 15 minutos se seleccionó teniendo en cuenta los ensayos mostrados en el Capítulo III sección 3.2.2, donde se observa que al cabo de este tiempo el sistema MCM-41-NH₂ es capaz de remover casi la totalidad del Cr(VI) presente en una solución de 10 mg L^{-1} . Transcurridos los 15 minutos el adsorbente se separó por centrifugación (esta muestra se denominó MCM-41-NH₂-Cr) y se determinó la concentración de Cr(VI) remanente en la solución utilizando el método de la 1,5 difenilcarbazida. Considerando que el sistema MCM-41-NH₂ es capaz de reducir el Cr(VI) a Cr(III), como se discutió en el Capítulo III, se evaluó también el contenido de Cr(III) presente en el sobrenadante a través de medidas de ICP-OES ($\text{Cr}_{(\text{total})} - \text{Cr(VI)} = \text{Cr(III)}$).

Luego de los ensayos de adsorción, el sólido MCM-41-NH₂-Cr fue puesto en contacto con 15 mL de dos soluciones de NaOH a diferentes pHs, una de $\text{pH} = 8.0 \pm 0.2$ y otra de $\text{pH} = 10.0 \pm 0.2$, a 25°C . Las suspensiones fueron agitadas a 500 rpm por intervalos de tiempo de 15, 30, 60, 120 y 240 minutos. Al cabo de cada uno de estos tiempos el adsorbente se separó por centrifugación y se determinó la concentración de Cr(VI) y Cr(III) liberada a la solución.

2) Para Zn(II) se utilizó el mismo procedimiento experimental que para Cr(VI), con la diferencia que los ensayos de adsorción iniciales fueron realizados a $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$ y por un tiempo de 30 minutos (Capítulo III sección 3.3.2). Transcurrido este tiempo el adsorbente se separó por centrifugación. Esta muestra se denominó MCM-41-NH₂-Zn. La concentración de Zn(II) remanente en la solución se determinó utilizando el método de la ditizona (Capítulo III sección 3.3.2).

El sólido MCM-41-NH₂-Zn fue puesto en contacto con 15 mL de dos soluciones de HCl, una de $\text{pH} = 2.0 \pm 0.2$ y otra de $\text{pH} = 1.5 \pm 0.2$ a 25°C . Las suspensiones fueron agitadas a 500 rpm por intervalos de tiempo de 15, 30, 60, 120 y 240 minutos. Al cabo de cada uno de los ensayos, el adsorbente se separó por centrifugación y se determinó la concentración de Zn(II) liberada a la solución.

4.2.2 Ensayos de reutilización del sistema MCM-41-NH₂.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de desorción sobre las muestras MCM-41-NH₂ usadas para remover Cr(VI) y Zn(II), se evaluó la capacidad del adsorbente frente a repetidos ciclos de adsorción-desorción. Los ensayos se realizaron de la siguiente manera:

1) Para Cr(VI): primero se realizó un ensayo de adsorción a pH= 2.2 ± 0.2 , 25°C, con una concentración inicial de 10 mg L⁻¹ y durante 15 minutos, siguiendo la metodología detallada en el apartado 3.1.1 (Capítulo III). Transcurrido este período de tiempo se separó el sólido por centrifugación y se determinó la concentración de Cr(VI) remanente en el sobrenadante. El sólido recuperado con el Cr(VI) adsorbido se puso en contacto con 15 mL de una solución de NaOH pH= 10.0 ± 0.2 . Los tubos con la suspensión de MCM-41-NH₂-Cr en la solución de NaOH se agitaron durante 120 minutos a 500 rpm. Al cabo de este tiempo el adsorbente se separó nuevamente por centrifugación y se determinó el contenido de Cr(VI) liberado en la solución. Es importante mencionar que las concentraciones de cromo determinadas por espectrofotometría Uv-Visible coincidieron numéricamente con las establecidas a través de ICP-OES, motivo por el cual se puede inferir que bajo estas condiciones (10 ppm de Cr(VI) inicial, 15 minutos de adsorción a pH 2.0 ± 0.2 ; 120 minutos de desorción a pH 10.0 ± 0.2) no se produce reducción de cromo hexavalente a trivalente.

2) Para Zn (II): siguiendo la metodología de los ensayos descriptos en el capítulo anterior, el procedimiento experimental para evaluar la regeneración del adsorbente MCM-41-NH₂ usado para remover zinc consistió primeramente en un ensayo de adsorción a pH= 7.0 ± 0.2 , 25°C, con una concentración inicial de 10 mg L⁻¹ durante 30 minutos. Finalizado el ensayo se separó el sólido por centrifugación y se determinó la concentración de Zn(II) remanente en el sobrenadante. El sólido recuperado con el zinc adsorbido se puso en contacto con 15 mL de una solución de HCl (pH= 1.5 ± 0.2). La suspensión de MCM-41-NH₂-Zn en la solución de HCl fue agitada durante 120 minutos a 500 rpm. Transcurrido este tiempo, el adsorbente se separó nuevamente por centrifugación y se determinó el contenido de Zn(II) liberado en la solución.

Los ciclos de adsorción-desorción tanto para Cr(VI) como para Zn(II) se repitieron tres veces, completando de esta manera un total de cuatro ciclos de uso-desorción. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado y los resultados promedio fueron expresados como porcentaje de adsorción o de desorción.

4.3 Resultados.

4.3.1 Ensayos de desorción.

Los porcentajes de zinc desorbidos en función del tiempo y del pH se muestran en la Figura 47.

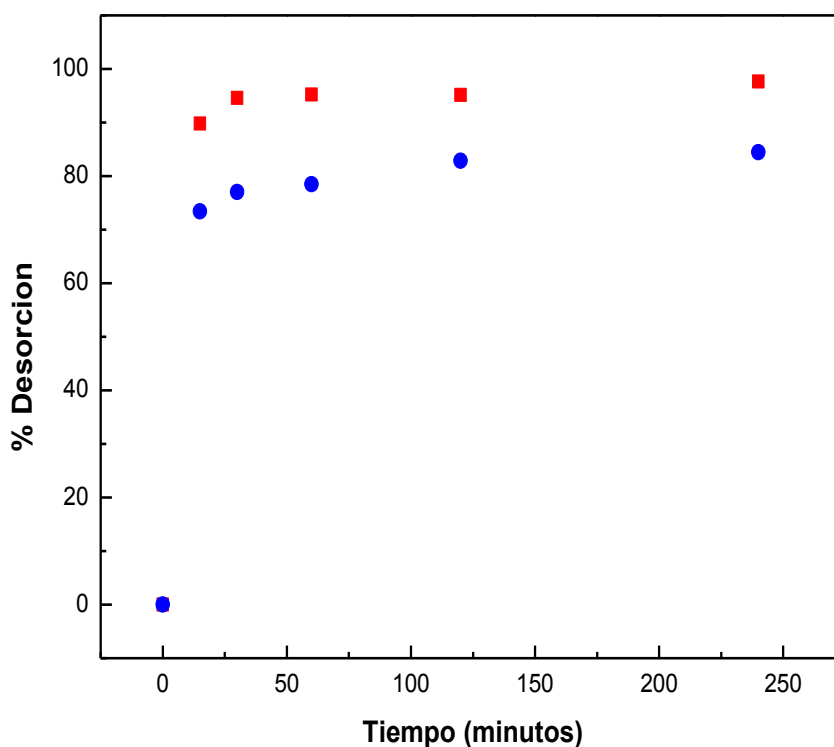


Figura 47. Desorción de Zn(II): círculos (azules) pH= 2.0 ± 0.2 y cuadrados (rojos) pH= 1.5 ± 0.2 (Sc. HCl).

Puede observarse que los mayores porcentajes de desorción de Zn(II) se alcanzan utilizando una solución de HCl de pH= 1.5 ± 0.2 al cabo de 60-120 minutos. Luego de este período de tiempo el porcentaje de desorción se mantuvo constante durante el período evaluado. Ambas soluciones de HCl (pH= 2.0 ± 0.2 y pH= 1.5 ± 0.2) dieron lugar a una rápida desorción del zinc adsorbido en MCM-41-NH₂-Zn, alcanzándose porcentajes entre 80 y 90% luego de transcurridos 60 minutos. Resultados similares a estos fueron descriptos por otros investigadores: Medhinia y col. lograron porcentajes de desorción de Zn(II) del orden del 80% utilizando una solución de HNO₃ 0.1 M (pH 1.0) aplicada sobre un adsorbente basado en Fe₃O₄@MCM-41-NH₂ (Medhinia, 2015), mientras que Han y col., lograron desorber alrededor del 100% del zinc adsorbido por una MCM-48-NH₂ utilizando soluciones de HCl 0.1-2.0 M (pH ≤ 1.0) por tiempos de 30 minutos (Han, 2012).

La desorción de Zn(II) en condiciones ácidas puede atribuirse a la protonación de los grupos -NH₂ y Si-OH. Este proceso carga positivamente a la superficie del adsorbente la cual

repele electrostáticamente al Zn(II). La rapidez de la desorción de Zn(II) en condiciones ácidas se encontraría vinculada con la elevada velocidad a la cual ocurre la protonación de las especies (-NH₂). En este sentido, Walcarius y col. reportaron que la protonación en agua destilada de sílices aminopropil-modificadas es extremadamente rápida durante los primeros minutos del experimento, alcanzando porcentajes de protonación del 80% transcurridos 2 segundos de contacto con la solución ácida (Walcarius, 2003).

Por otra parte, el uso de una solución de HCl no provoca deterioro de la estructura mesoporosa ni tampoco “*leaching*” de los grupos (-NH₂) anclados sobre la superficie (Etienne, 2003), lo cual es interesante desde el punto de vista de las propiedades adsorbentes del sólido. Teniendo en cuenta los resultados mostrados anteriormente, la solución de HCl de pH= 1.5 ± 0.2 fue seleccionada para desorber el Zn(II) adsorbido en MCM-41-NH₂-Zn y realizar así estudios de reutilización de este adsorbente.

En función de la discusión y los resultados reportados en el Capítulo III y considerando que el sistema MCM-41-NH₂ es capaz reducir Cr(VI) a Cr(III) en solución acuosa a pHs ácidos, se evaluó la cantidad de Cr(VI) y Cr(III) presentes en el sobrenadante luego del ensayo de adsorción de 15 minutos a pH 2.0 ± 0.2. Los valores obtenidos fueron de 0.21 ± 0.01 para Cr(VI), 0.23 ± 0.01 para Cr(total) y de 0.02 ± 0.01 para Cr(III) ($Cr_{(total)} - Cr_{(VI)}$). Estos resultados indican que en las condiciones operativas seleccionadas la reducción de Cr(VI) a Cr(III) es despreciable.

Los ensayos de desorción de Cr(VI) utilizando soluciones de NaOH de pH= 8.0 ± 0.2 y pH= 10.0 ± 0.2 se muestran en la Figura 48. Puede observarse que los mayores porcentajes de desorción (90%) se alcanzaron utilizando una solución de NaOH a pH= 10.0 ± 0.2. Además, las dos soluciones de NaOH utilizadas muestran que el porcentaje de desorción aumenta a medida que transcurre el tiempo hasta los 120 minutos y luego de ese período se mantiene constante hasta los 240 minutos. En concordancia con estos resultados, Idris y col. reportaron porcentajes de desorción de Cr(VI) del orden del 97% utilizando una solución de pH= 9.0 para una MCM-41 aminopropil modificada (Idris, 2012), mientras que Boduu y su grupo de trabajo lograron desorber el Cr(VI) adsorbido sobre un bioadsorbente a base de quitosano utilizando una solución de NaOH a pH= 10.0 (Boduu, 2003).

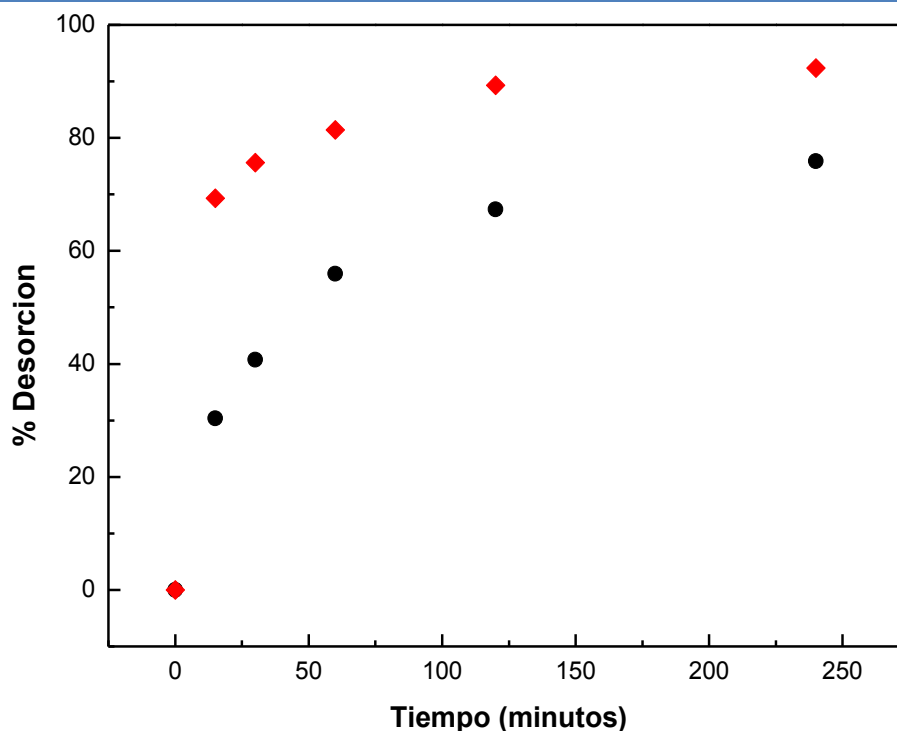


Figura 48. Desorción de Cr(VI): círculos (negros) pH= 8.0 ± 0.2 y rombos (rojos) pH= 10.0 ± 0.2 (Sc. NaOH).

Por otra parte, y para asegurar que en las condiciones estudiadas se lograba desorber la mayor cantidad del Cr(VI) adsorbido en MCM-41-NH₂-Cr(VI), se determinó la concentración de Cr(VI) y Cr(III) presentes en los sobrenadantes luego de los ensayos de desorción al cabo de 120 minutos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Concentración de Cr(total), Cr(VI) y Cr(III) (mg L⁻¹) en el sobrenadante luego de 120 minutos de desorción con soluciones de NaOH de pH= 8.0 ± 0.2 y 10.0 ± 0.2 .

pH	Cr(total)	Cr(VI)	Cr(III) =Cr(total) - Cr(VI)
8.0 ± 0.2	6.4 ± 0.1	5.8 ± 0.2	0.6 ± 0.3
10.0 ± 0.2	8.5 ± 0.1	8.0 ± 0.3	0.5 ± 0.4

Puede observarse que en las condiciones en que fueron realizados los ensayos de desorción se logró desorber la mayor cantidad del Cr(VI) presente en MCM-41-NH₂-Cr y que la cantidad de Cr(III) en el sobrenadante es despreciable en comparación con el contenido de Cr(total), siendo la concentración de Cr(III) inferior al 10% en ambos casos.

En función de los resultados mostrados, la desorción de Cr(VI) en condiciones alcalinas puede explicarse considerando la deprotonación de los grupos silanoles ($pK_a \approx 6-7$) y amonio ($pK_a \approx 9-10$) del sistema MCM-41-NH₂. Se genera de esta manera una superficie con cargas negativas y neutras por la presencia predominante de las especies ($-\text{Si}-\text{O}^-$) y ($-\text{NH}_2$) permitiendo la desorción de los iones HCrO_4^- . Considerando los resultados obtenidos y discutidos anteriormente se seleccionó la solución de NaOH $\text{pH} = 10.0 \pm 0.2$ para desorber el Cr(VI) adsorbido en MCM-41-NH₂ y realizar el estudio de la capacidad de reutilización del sólido.

4.3.2 Reutilización de MCM-41-NH₂: Ciclos de adsorción-desorción de Cr(VI) y Zn(II).

Los resultados de los sucesivos ensayos de adsorción-desorción de Cr(VI) y Zn(II) utilizando MCM-41-NH₂ se muestran en la Figura 49.

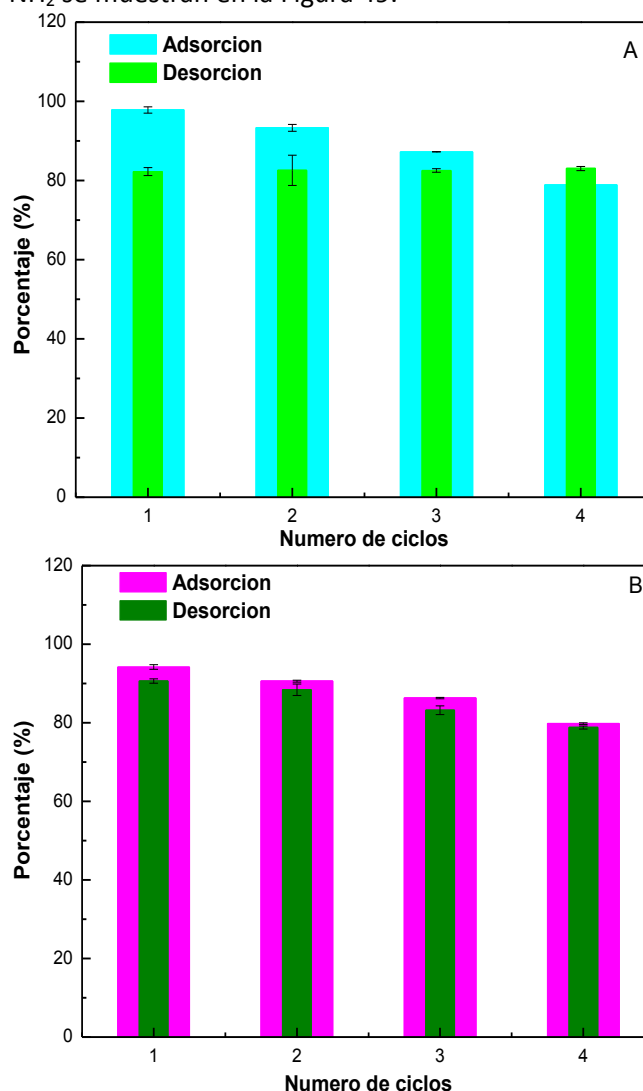


Figura 49. Ciclos de adsorción-desorción utilizando MCM-41-NH₂ para Cr(VI) (A) y para Zn(II) (B).

La Figura 49-A muestra los porcentajes de cromo hexavalente removido para los cuatro ciclos de adsorción-desorción realizados con MCM-41-NH₂. Se observa que el porcentaje de adsorción decrece paulatinamente desde $\approx 100\%$ en el primer ciclo hasta un $\approx 80\%$ al concluir el último ciclo. Por otro lado, los porcentajes de desorción se mantuvieron constantes a lo largo de los cuatro ciclos evaluados, mostrando valores del orden del 80%. La pérdida de la capacidad de adsorción de MCM-41-NH₂ experimentada durante los 3 ciclos de reutilización podría atribuirse al “*leaching*” de grupos -NH₂ y al deterioro paulatino de la estructura mesoporosa. Etienne y Walcarius (Etienne, 2003) evaluaron la estabilidad de sílices aminopropil modificadas en soluciones de diferentes pHs midiendo la concentración de Si junto con la cantidad de grupos (-NH₂) liberados a la solución, concluyendo que tratamientos a pHs superiores a 7.0 produce la hidrólisis parcial de la red de sílice, así como también liberación de grupos aminopropilo como producto de la hidrólisis entre el organosilano (aminopropil silano) y la superficie de la sílice (reacción que puede ser catalizada por grupos -NH₂). Los procesos de hidrólisis de la red Si-O-Si y del “*leaching*” del presente sistema MCM-41-NH₂-Cr fueron evaluados y analizados utilizando los resultados de ensayos termogravimétricos y de isothermas de adsorción-desorción de N₂ los cuales serán discutidos en detalle en las secciones siguientes.

Por otro lado, la Figura 49-A muestra que en el primer ciclo de desorción no se logra desorber la totalidad del Cr(VI). Por lo tanto, existe un remanente del mismo sobre la superficie del adsorbente que va creciendo en los sucesivos ciclos de adsorción. Dicho remanente estaría disminuyendo la cantidad de sitios de adsorción vacantes para interactuar con los iones HCrO₄⁻ en el siguiente ciclo de adsorción. Esa cantidad cada vez mayor de Cr(VI) no desorbido justificaría que en el cuarto ciclo la cantidad desorbida supere a la cantidad adsorbida.

La Figura 49-B muestra los ciclos de adsorción-desorción de Zn(II). El porcentaje de adsorción de Zn(II) disminuyó desde un 94% en el primer ciclo hasta un 80% al concluir el cuarto ciclo. Los porcentajes de desorción experimentaron una disminución desde 90% hasta 78% al transcurrir el cuarto ciclo. Estas diferencias indican que una fracción del Zn(II) adsorbido por MCM-41-NH₂ permanece unida con alta afinidad a la superficie del adsorbente. Un comportamiento similar a este ha sido reportado para el caso de la desorción de Cu²⁺ y posterior reuso de una SBA-15 amino-modificada (Lombardo, 2012). Este comportamiento repercute de manera directa sobre la capacidad del adsorbente para remover el metal en cuestión en un posterior uso, ya que, como se mencionó, habrá menor cantidad de sitios activos. Es importante mencionar que en las condiciones de desorción utilizadas el sistema

MCM-41-NH₂ no experimenta "*leaching*" de grupos funcionales ni deterioro de la estructura mesoporosa, con lo cual las diferencias en los valores de adsorción y desorción para el Zn pueden entenderse en función del bloqueo sucesivo de sitios activos para dicho proceso.

En conclusión, los resultados mostrados en la Figura 49 ponen de manifiesto que el sistema MCM-41-NH₂, puede ser utilizado repetidas veces para la adsorción-desorción de Cr(VI) y Zn(II) y que el mismo retiene una capacidad de adsorción superior al 80 % para ambos iones, aún después de 4 ciclos de uso-regeneración.

4.4 Estabilidad del sistema MCM-41-NH₂.

La estabilidad química y estructural de los materiales a base de sílice es fuertemente dependiente del pH y disminuye significativamente a medida que éste aumenta (Luechinger, 2005). Por este motivo, es importante realizar un estudio del comportamiento en solución de los sistemas MCM-41 y MCM-41-NH₂.

Al encontrarse en soluciones acuosas, el sistema MCM-41 no modifica el pH de las mismas, mientras que el material sólido puede verse afectado a nivel estructural cuando las soluciones de trabajo presentan pHs elevados (pH>7.0), debido a que en estas condiciones se produce disolución de las paredes del adsorbente producto de la hidrólisis de la red Si-O-Si (Etienne, 2003). Bajo condiciones ácidas el sistema MCM-41 es estructuralmente estable, pero es incapaz de interactuar con los aniones HCrO₄⁻ en un proceso de adsorción.

La incorporación de grupos -NH₂ a la superficie de MCM-41 confiere a este sólido la capacidad de modificar el pH de las soluciones a tratar debido al carácter básico del grupo amino, elevándolo hasta valores entre 8 y 9. Estas condiciones son desfavorables considerando la disolución de la sílice y la liberación al medio acuoso ("*leaching*") de los grupos funcionales -NH₂. Por otra parte, la unión covalente del grupo -NH₂ a la superficie del sistema MCM-41 posibilita que este sólido funcionalizado posea capacidad para interactuar con iones metálicos, que se encuentren en forma de aniones, como es el caso del HCrO₄⁻ a pHs ácidos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones y los resultados reportados y discutidos en el Capítulo III, el sistema MCM-41-NH₂ posee versatilidad para adsorber cationes (a pH ≥7.0) o aniones (a pHs 2-3). Las condiciones para la adsorción de aniones son favorables desde el punto de vista estructural de los adsorbentes y el impedimento del *leaching*. Por el contrario, las condiciones necesarias para la adsorción de cationes y la desorción de los aniones adsorbidos en condiciones ácidas (pHs entre 6 y 8) producen efectos estructurales adversos.

Considerando que los ensayos de adsorción de Zn(II) fueron realizados a pH= 7.0 ± 0.2 y los de desorción de Cr(VI) se llevaron a cabo bajo condiciones de elevada alcalinidad (sc. NaOH pH= 10.0 ± 0.2), resulta necesario evaluar la estabilidad del sistema MCM-41-NH₂ para determinar posibles los cambios a nivel estructural y químico que pudieran ocurrir bajo estas condiciones.

4.4.1 Diseño experimental.

Para evaluar la estabilidad del sistema MCM-41-NH₂ bajo condiciones de elevada alcalinidad, el sólido se mantuvo bajo agitación magnética en una solución acuosa de NaOH 1.10^{-4} M (pH= 10.0 ± 0.2) por un tiempo de 1 y 8 horas, empleando una relación masa de adsorbente/volumen de solución de 1mg mL^{-1} , utilizando 350 mg del sólido fresco para cada ensayo. Los experimentos fueron realizados a 25°C y el pH de las soluciones se mantuvo constante en un valor de pH= 10.0 ± 0.2 mediante el agregado de gotas de NaOH 0.01 M cuando fue necesario. El tiempo máximo de este tratamiento, 8 horas, fue establecido considerando la máxima cantidad de tiempo de contacto de MCM-41-NH₂ con la solución acuosa alcalina, la cual corresponde a los 4 ciclos de 120 minutos cada uno, realizados en los ensayos de desorción del cromo.

Finalizados ambos experimentos, el de 1 y 8 horas, los sólidos fueron recuperados por centrifugación y posteriormente se secaron en estufa a 80°C. Las muestras obtenidas se denominaron: MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10. En ambos casos una porción de la muestra fue guardada para los ensayos de caracterización, los cuales fueron útiles para realizar el análisis de la estabilidad estructural y química de MCM-41-NH₂ en condiciones alcalinas. La parte restante del sólido obtenido se utilizó en nuevos ensayos de remoción para evaluar la capacidad de eliminación de Cr(VI) de las muestras luego del tratamiento con NaOH y de esta manera profundizar lo evaluado y discutido en el apartado anterior.

4.4.2 Caracterización de MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10

Los ensayos de caracterización se realizaron utilizando las técnicas de difracción de rayos X a bajos ángulos (DRX), isothermas de adsorción-desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y

ensayos termogravimétricos (TGA). Todas las determinaciones fueron realizadas en las mismas condiciones y empleando los mismos procedimientos descritos en el Capítulo II*.

4.4.2.1 Difracción de Rayos X a bajos ángulos

Con el objetivo de verificar si luego de los tratamientos de 1 y 8 horas a pH= 10.0 ± 0.2 la estructura de arreglo hexagonal de poros típica del sistema MCM-41 se mantiene, se obtuvieron los DRX.

En la Figura 50 se muestran los DRX de MCM-41-NH₂ (repetición del mostrado en la Figura 11), MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10. Las dos muestras tratadas bajo condiciones alcalinas presentan un pico principal de difracción a 2.6°. La posición coincide exactamente con la del pico de MCM-41-NH₂ aunque la intensidad se encuentra algo disminuida. Este efecto es más notorio en las señales de baja intensidad ubicadas entre 4° y 6° (Inserto-Figura 50).

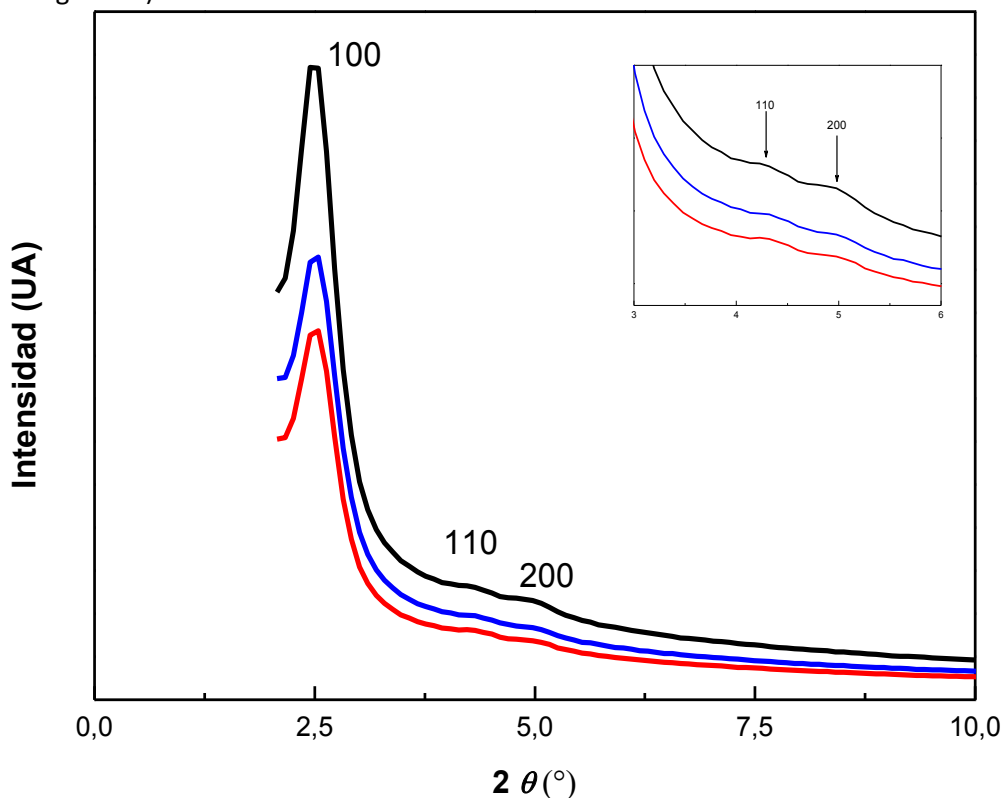


Figura 50. Patrones de DRX a bajos ángulos. MCM-41-NH₂ (negro), MCM-41-NH₂ -1h- pH 10 (azul) y MCM-41-NH₂ -8h- pH 10 (roja). El inserto corresponde a una ampliación de la zona de 2θ entre 3° y 6°.

***Nota:** Se incluyen los datos de caracterización del sistema MCM-41-NH₂ fresco con el objetivo de facilitar la comparación con las muestras tratadas en condiciones alcalinas.

La distancia promedio entre los centros de poros vecinos (a_0) y el espaciamiento interplanar (d) se muestran en la Tabla 18. Puede observarse que los valores son idénticos entre sí, tanto en el ángulo de difracción del pico principal (plano d_{100}), como en los valores calculados de a_0 y d para MCM-41-NH₂, MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10. Los resultados obtenidos por esta técnica (DRX) indican que luego de los tratamientos de 1 y 8 horas con una solución de NaOH pH= 10.0 \pm 0.2 no se registran alteraciones estructurales en ambos sólidos.

Tabla 18. Parámetros estructurales obtenidos a partir de los difractogramas de DRX.

Material	2θ	d_{100} (nm)	a_0 (nm)
MCM-41-NH ₂	2.6°	3.4	3.9
MCM-41-NH ₂ -1h-pH 10	2.6°	3.4	3.9
MCM-41-NH ₂ -8h-pH 10	2.6°	3.4	3.9

4.4.2.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para MCM-41-NH₂, MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 pueden observarse en la Figura 51. En la Tabla 19 se muestran los valores de las propiedades texturales obtenidos para estas muestras.

Según la clasificación de IUPAC las tres isotermas obtenidas son tipo IV-b, las cuales son características de materiales mesoporosos (Thommes, 2015). La ausencia de “loop” de histéresis está asociada con un proceso de adsorción-desorción reversible, lo cual indicara la presencia de poros con diámetros inferiores a 4 nm (Villarroel-Rocha, 2011; Groen, 2003; Thommes, 2015).

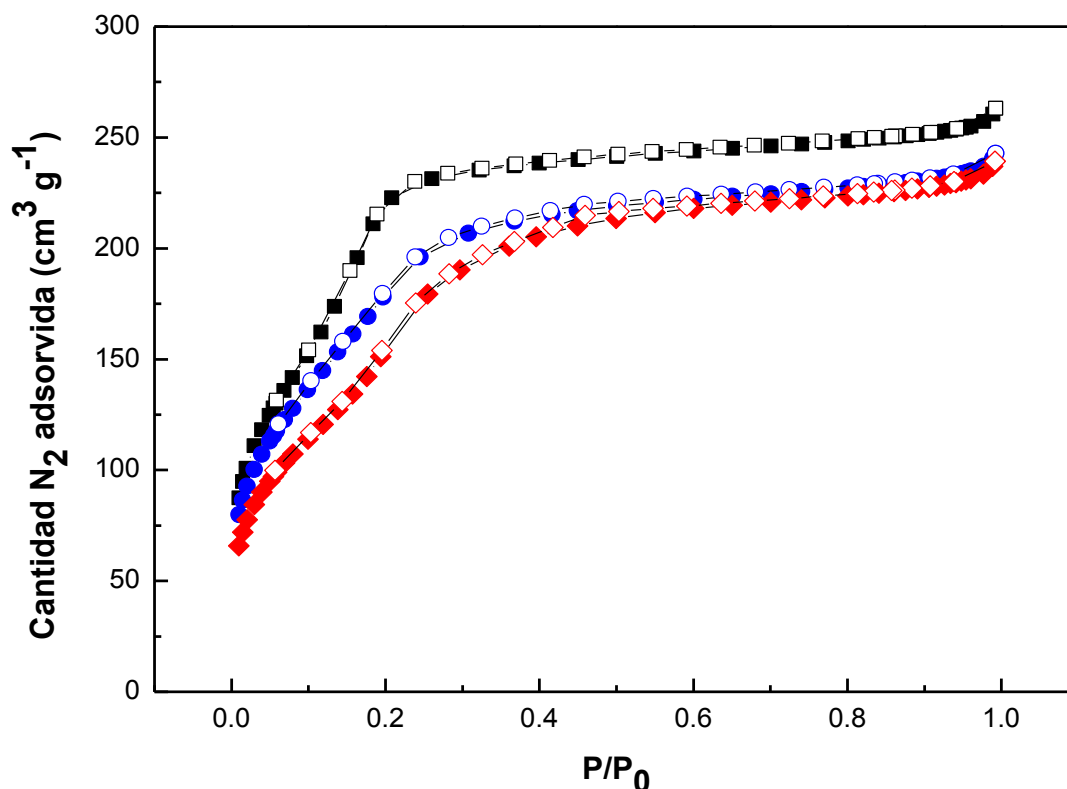


Figura 51. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ para MCM-41-NH₂ (cuadrados negros), MCM-41-NH₂-1h- pH 10 (círculos azules) y MCM-41-NH₂-8h- pH 10 (rombos rojos).

Si bien las isoterma de MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 presentan una forma similar a la de MCM-41-NH₂, sus valores de superficie específica experimentan una reducción considerable con respecto al material de partida. La superficie específica calculada mediante el modelo de BET mostró una disminución del orden del 20% para MCM-41-NH₂-1h- pH 10 y del 32% para MCM-41-NH₂-8h-pH 10 en comparación con MCM-41-NH₂ (Tabla 19). Considerando la leve disminución que se registra en el volumen de poro ($\approx 8\%$), podría inferirse que hubo un aumento en la tortuosidad del sistema poroso debido al colapso parcial de la estructura (Etienne, 2002). Este fenómeno, sobre el cual se presenta un esquema a continuación (Figura 52), justifica y explica, además de los cambios observados en los valores de las propiedades texturales mencionadas (Tabla 19), la disminución en la capacidad para remover cromo discutida en el apartado anterior, donde se registró una caída de alrededor del 20 % al usar el adsorbente MCM-41-NH₂ luego del cuarto ciclo de regeneración.

Tabla 19. Propiedades texturales de los sólidos tratados a pH= 10.0 ± 0.2, 1 y 8 horas.

	S_g (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	D_p (nm) BJH-KJS	Espesor de pared (nm)	C
MCM-41-NH ₂	793	0.40	2.7	1.3	41
MCM-41-NH ₂ -1h-pH 10	642	0.37	2.9	1.1	59
MCM-41-NH ₂ -8h-pH 10	540	0.37	2.9	1.1	59

S_g : Superficie específica obtenida mediante el modelo de BET

V_p : Volumen de poro calculado por el método de Gurvich

D_p : Diámetro de poro

C: constante de la ecuación de BET

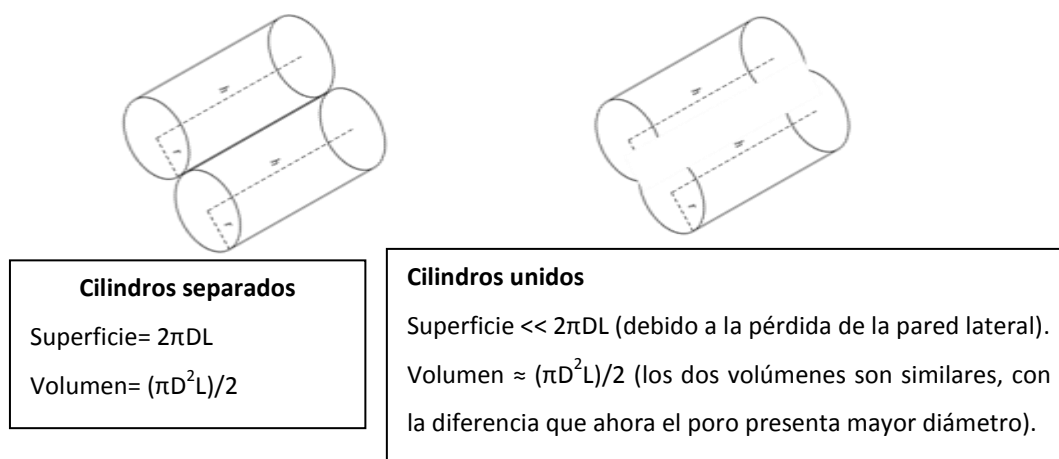


Figura 52. Esquema del colapso parcial de la estructura mesoporosa del sistema MCM-41-NH₂.

Por otra parte, se observa que el valor de la constante C (Tabla 19) sufre un incremento considerable ($\approx 44\%$) para las dos muestras tratadas en comparación con MCM-41-NH₂. Si consideramos que la magnitud de la constante C, como ya se mencionó, es indicativa de la hidrofiliicidad-hidrofobicidad de la superficie del sólido, este aumento indicaría que los tratamientos alcalinos realizados generaron un incremento de la hidrofiliicidad superficial. Considerando que el sólido fue contactado con una solución acuosa de pH= 10.0 ± 0.2 y luego secado, sería de esperar que en su superficie existan grupos silanoles y grupos amino deprotonados. Esta situación no explicaría un cambio tan importante en el valor de C con respecto al sólido sin tratar. Etienne y Walcarius han demostrado que los propios grupos aminopropilos, que funcionalizan a la superficie de la MCM-41, juegan un rol clave en la inestabilidad del material en medio acuoso. La misma fue detectada aun en una solución

buffer de ácido acético/acetato de sodio (pH = 5.7) (Etienne, 2003). Estos autores proponen que los grupos amino del APTES producen un ataque nucleofílico de los enlaces Si-O-Si, el cual resulta catalizado por la presencia de agua. Este proceso conduciría a la liberación de parte del funcionalizante (“leaching” de aminopropilsilano) con incorporación de Si a la solución y la aparición de grupos silanoles en los sitios donde existían aminopropilos (Figura 53). Es decir que el resultado es un aumento en la cantidad de silanoles y una pérdida en el número de sitios adsorbentes. Esto explicaría el incremento de C y la disminución en la capacidad de adsorción luego de la regeneración (Tabla 19 y Figura 53).

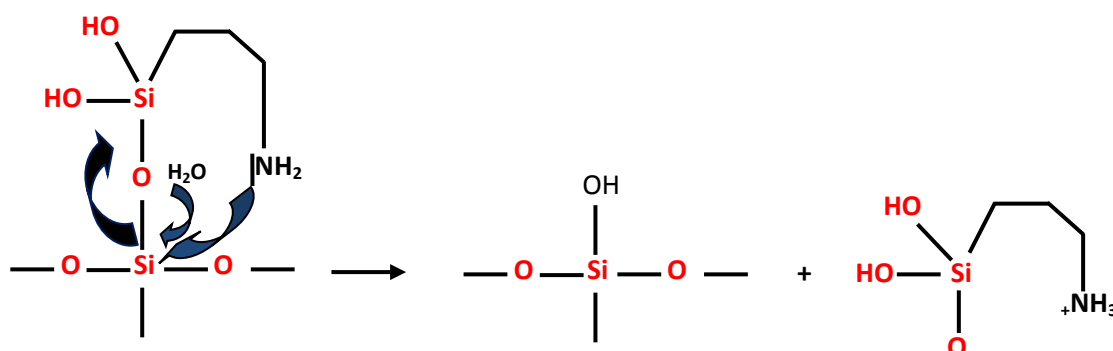


Figura 53. Esquema del proceso de “leaching” de grupos -NH₂ del sistema MCM-41-NH₂ catalizado por moléculas de agua.

Utilizando los datos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se calculó la distribución de tamaño de poros utilizando el modelo BJH-KJS descrito en el Capítulo II. Como puede observarse en la Figura 54 ambas curvas presentan una distribución estrecha y monomodal al igual que MCM-41-NH₂. El cálculo del diámetro de poro promedio fue de 2.7 nm para MCM-41-NH₂, 2.9 nm para MCM-41-NH₂-1h- pH 10 y 2.9 nm para MCM-41-NH₂-8h-pH 10. El inserto de la Figura 54 muestra que la MCM-41-NH₂ presenta una distribución más estrecha en comparación con las muestras tratadas con NaOH_(ac). Esto está en acuerdo con el esquema presentado en la Figura 52.

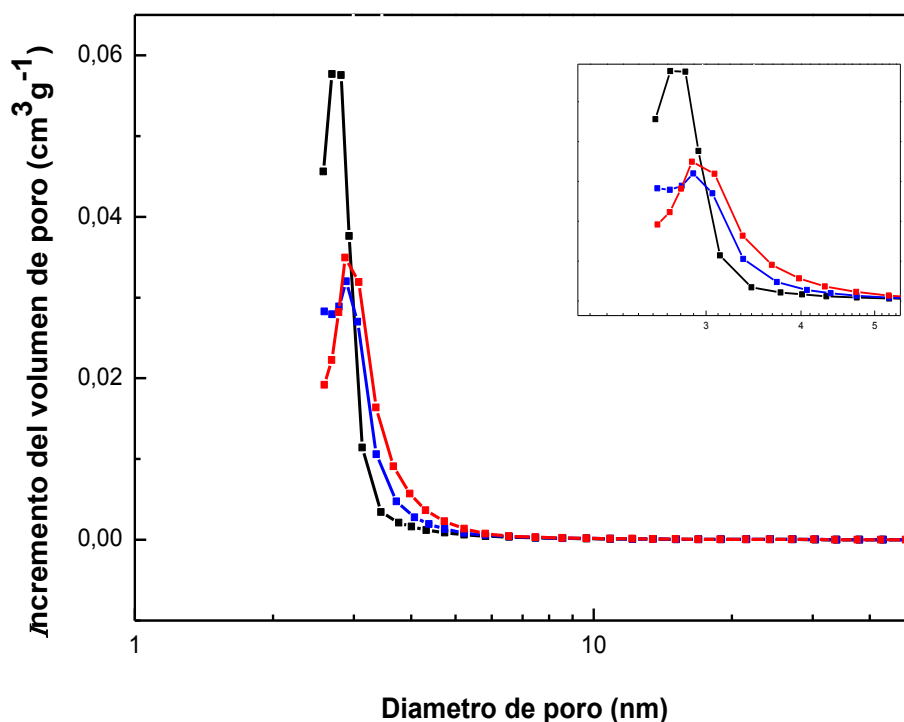


Figura 54. Distribución de diámetro de poro de MCM-41-NH₂ (negro), MCM-41-NH₂-1h- pH 10 (azul) y MCM-41-NH₂-8h- pH 10 (roja) calculados empleando el modelo de BJH-KJS. El inserto corresponde a una ampliación de la zona 2 - 5 nm.

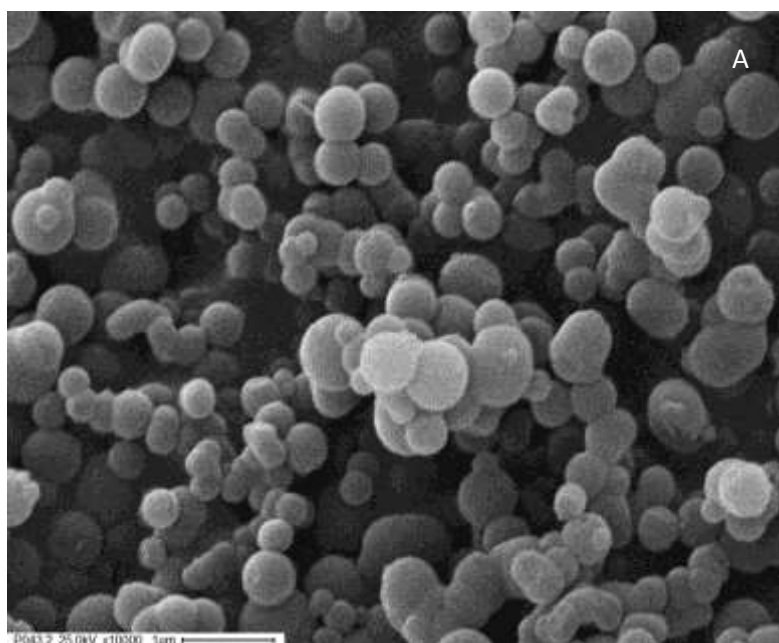
La disminución en el espesor de pared experimentada por las muestras tratadas con NaOH_(ac) (Tabla 19) se encuentra en concordancia con las variaciones de los valores de diámetro de poro y superficie específica.

En resumen, podemos observar que las propiedades texturales de MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 muestran una disminución en todos sus valores en comparación con el sistema MCM-41-NH₂, resultando la superficie específica la más afectada. Sería esperable que a mayor tiempo de contacto con la solución de NaOH a pH= 10.0 ± 0.2 el deterioro en todas las propiedades texturales se vaya incrementando. Sin embargo, esta tendencia no se evidenció. Etienne y Walcarius evaluaron la concentración de silicio liberado en solución luego de poner en contacto a una sílice amino-funcionalizada con soluciones acuosas de diferentes pHs. Estas experiencias les permitieron concluir que la velocidad de incorporación de silicio a la solución es elevada en la primera hora de contacto sólido/solución y luego se reduce significativamente. La cantidad de Si incorporado a la solución es directamente proporcional al daño estructural sufrido por el sistema (Etienne, 2003). Por lo tanto, el comportamiento mostrado por MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 se encuentra en concordancia con lo observado experimentalmente por estos autores.

4.4.2.3 Caracterización por Imágenes.

Con el objetivo de evaluar la morfología de las partículas luego de los tratamientos de 1 y 8 horas con una solución de NaOH $1 \cdot 10^{-4}$ M y estimar su distribución de tamaño, se realizaron análisis de microscopía utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM). La Figura 55 muestra las microscopías de MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10. La Figura 56 muestra las distribuciones de tamaños de las dos muestras tratadas.

Ambas muestras presentaron morfología esférica al igual que MCM-41-NH₂ y los valores de diámetro promedio de las partículas (media aritmética) fueron de 511 ± 6 y 521 ± 7 nm para MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 respectivamente. Estos valores ponen de manifiesto que los tratamientos alcalinos realizados sobre el sistema MCM-41-NH₂ no afectan de manera considerable la morfología externa ni el tamaño de partícula, concluyendo que los mayores cambios debido al tratamiento alcalino ocurren a nivel del ordenamiento mesoporoso y sobre la química superficial del sólido. Sin embargo, se observa que algunas de las partículas que componen la muestra MCM-41-NH₂-8h-pH 10 sufrieron algún cambio evidente por el “aplastamiento” de parte de su corteza externa (Figura 55-C). Si bien esta observación no es en ningún modo algo cuantificable, por lo menos a través de este técnica, esto estaría de acuerdo con los mayores cambios en la superficie específica que se registró para la muestra MCM-41-NH₂-8h-pH 10, y que indicarían mayor grado de deterioro de la estructura mesoporosa que compone el interior de las partículas observadas por SEM.



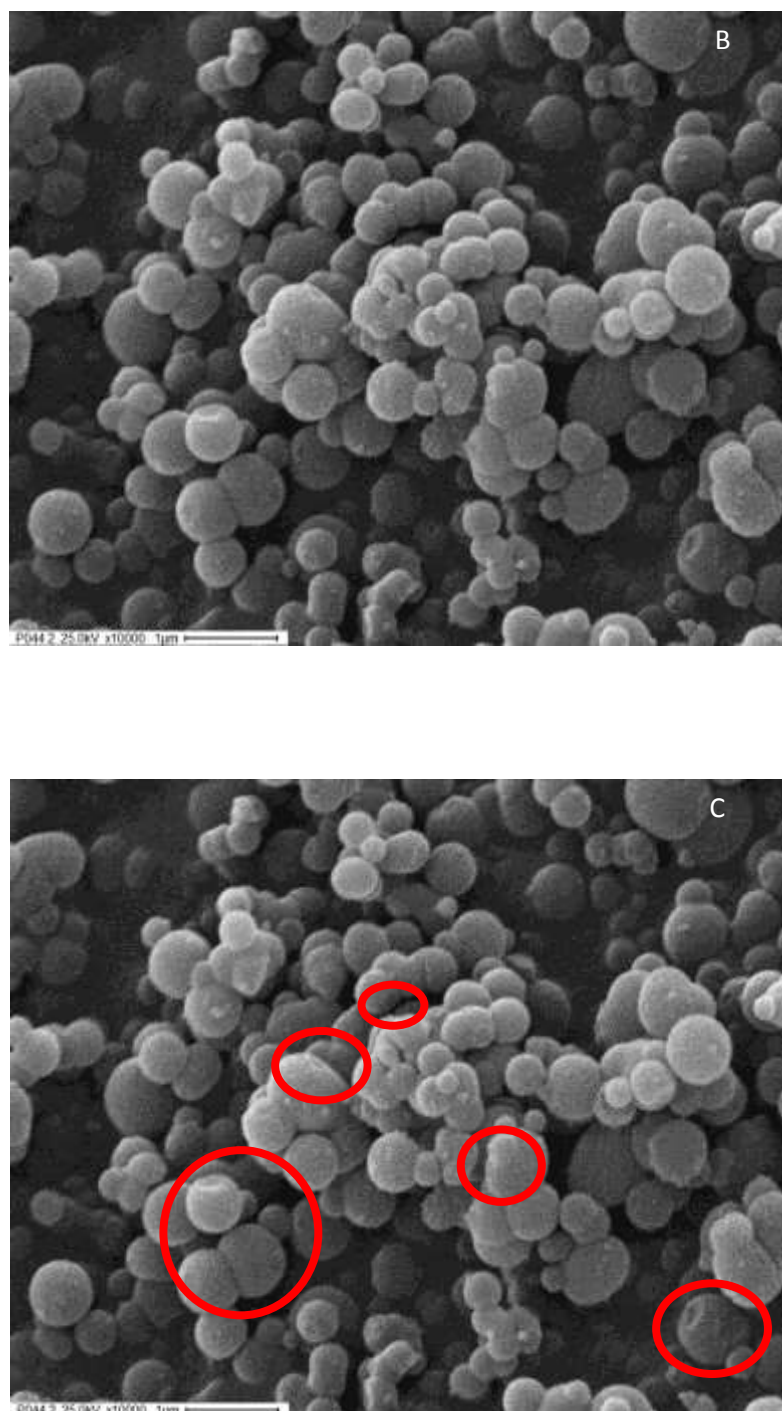


Figura 55. Micrografía SEM de **A)** MCM-41-NH₂-1h- pH 10, **B)** MCM-41-NH₂-8h- pH 10 y **C)** Detalle de las partículas MCM-41-NH₂-8h- pH 10.

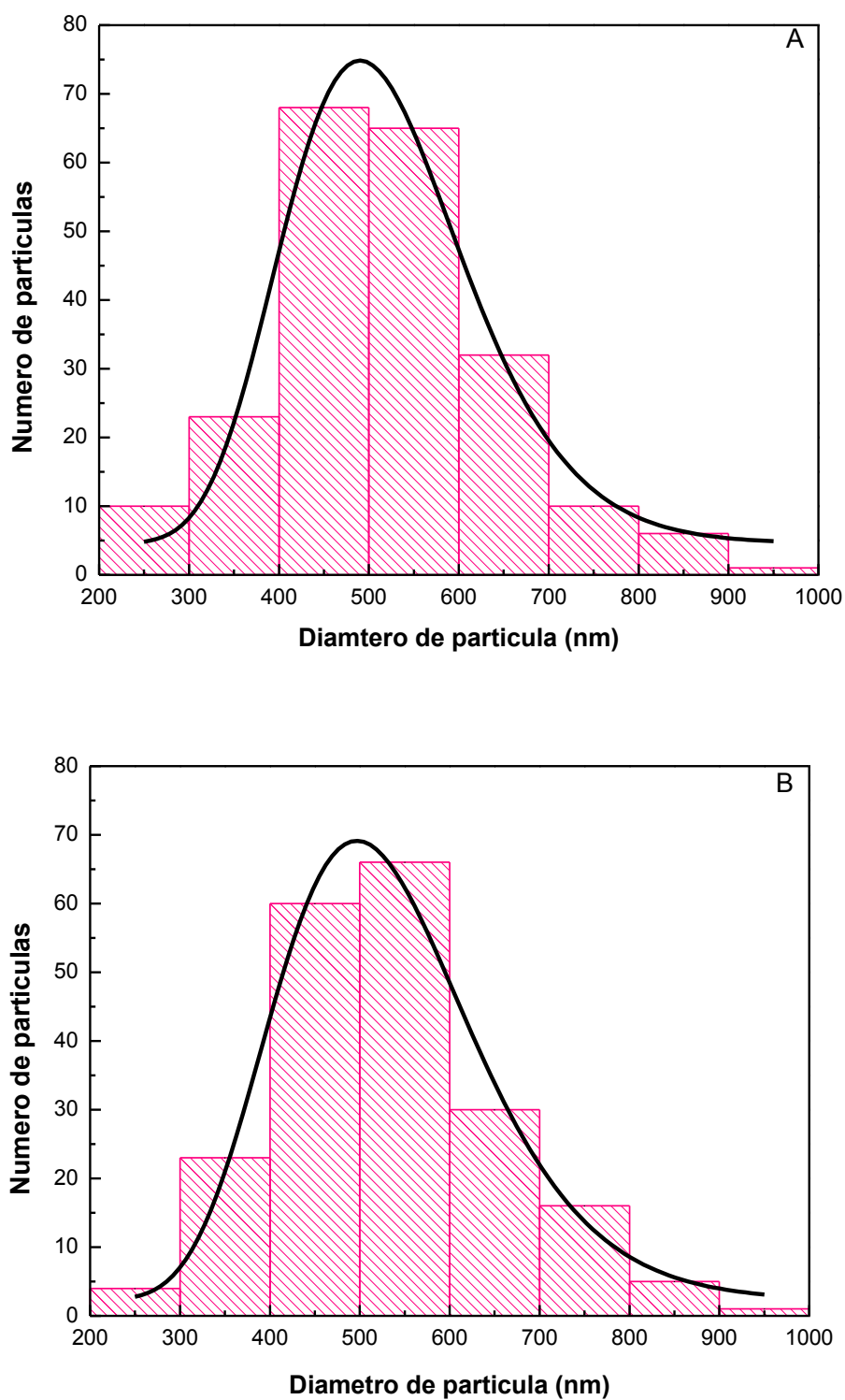


Figura 56. Ajuste de la distribución de tamaños de partícula **A)** MCM-41-NH₂-1h- pH 10 y **B)** MCM-41-NH₂-8h- pH 10.

4.4.2.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Para determinar la permanencia o no, de los grupos -NH₂ luego de los tratamientos alcalinos, se realizaron medidas de espectroscopia IR y se analizaron los espectros correspondientes. Los espectros FTIR de MCM-41-NH₂, MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 se muestran en la Figura 57.

Las dos muestras tratadas presentan un espectro muy similar al del sistema MCM-41-NH₂ tanto en intensidad como en presencia de bandas. En la región de 3000-3500 cm⁻¹ MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 experimentan el mismo ensanchamiento que MCM-41-NH₂, el cual está relacionado con la superposición de bandas del agua adsorbida (*stretching* O-H) y de las especies amino/amonio (Calvo, 2008) como fue mencionado en el Capítulo II. Además de esto, se aprecia una banda a 1650 cm⁻¹ en los tres espectros FTIR, la cual se puede asignar a la flexión O-H correspondiente al agua adsorbida superficialmente. Esta banda aparece más aguda y con mayor intensidad en las muestras tratadas con NaOH que en MCM-41-NH₂, lo cual indica que los sólidos que estuvieron en contacto con soluciones alcalinas presentan más cantidad de agua fisisorbida sobre su superficie, lo cual se asocia al mayor número de grupos silanoles (Si-OH) presentes en el interior de los poros producto del “*leaching*” de grupos -NH₂ y la hidrólisis de la red Si-O-Si. Este comportamiento se encuentra en concordancia con los valores de la constante C reportados en la Tabla 19 y los resultados obtenidos de los ensayos TGA (Tabla 20 – apartado 4.4.2.5). Por ejemplo: la muestra MCM-41-NH₂-8h- pH 10 presenta una relación $A_{\text{pico a } 1650 \text{ cm}^{-1}}/A_{\text{pico a } 1560 \text{ cm}^{-1}}$ considerablemente mayor que MCM-41-NH₂. De allí se puede deducir que ha perdido grupos amino y como consecuencia la superficie se ha vuelto más hidrofílica y absorbe más agua.

Por otra parte, los espectros de MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 presentan las bandas típicas de un material mesoporoso sobre el cual están unidos covalentemente funciones aminopropil, bandas a 2800-3000 cm⁻¹ y 1560 cm⁻¹ (Trindade, 2008; Golub, 1996; Calvo, 2008). Todos los espectros mostrados en la Figura 57 presentan los modos vibracionales Si-O-Si en la región 1000-1300 cm⁻¹ cuya banda está asociada a la red inorgánica de SiO₂ (Calvo, 2008).

Si bien esta técnica no resulta concluyente desde el punto de vista cuantitativo, nos permiten inferir que luego de los tratamientos alcalinos realizados sobre el sistema MCM-41-NH₂ las especies químicas presentes en ambos materiales son las mismas, aunque en diferentes cantidades relativas.

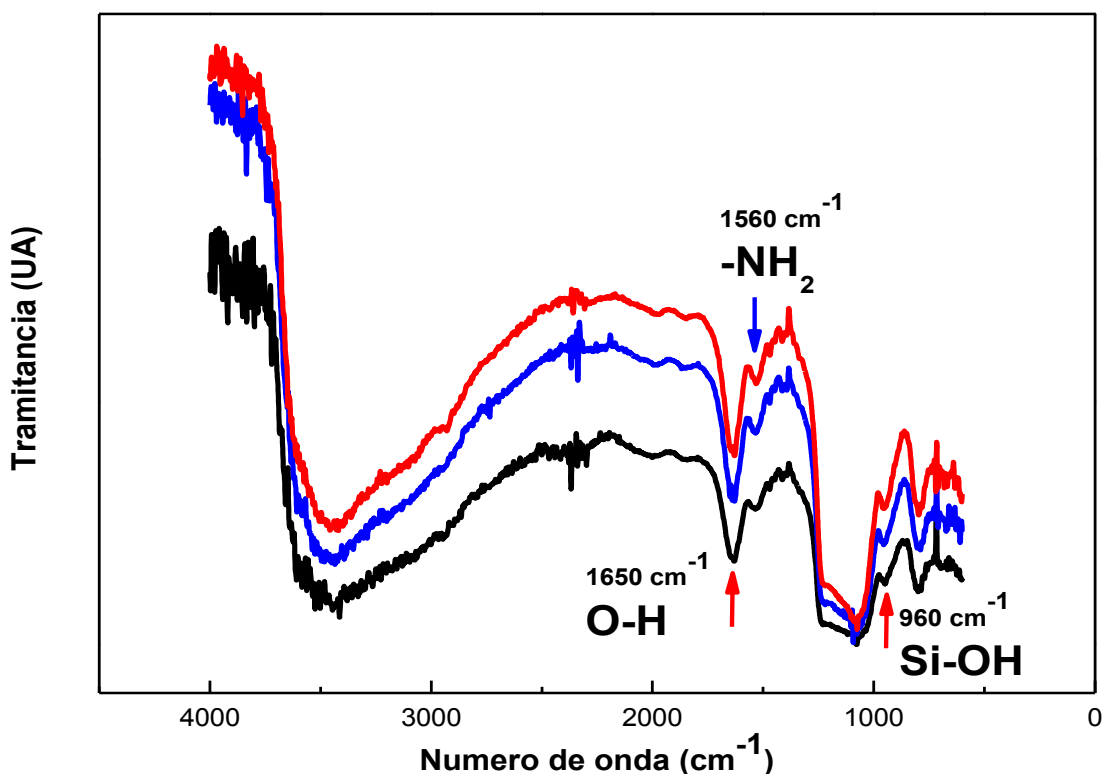


Figura 57. Espectros FTIR de MCM-41-NH₂ (negro), MCM-41-NH₂-1h- pH 10 (azul) y MCM-41-NH₂-8h- pH 10 (rojo).

4.4.2.5 Ensayos termogravimétricos (TGA).

Como se describió en el Capítulo II apartado 2.4.5, los ensayos termogravimétricos son útiles para estimar el contenido de grupos funcionales anclados a la superficie de las sílices mesoporosas ordenadas. Mediante el empleo de esta técnica pueden determinarse posibles variaciones en el contenido de grupos -NH₂ del sistema MCM-41-NH₂ luego de que éste haya sido sometido a los procesos de regeneración en condiciones alcalinas y posterior reutilización como se detalló para los ciclos de uso-reuso para remover Cr(VI). Los ensayos termogravimétricos se realizaron siguiendo la metodología detallada en el Capítulo II con la única diferencia que en este ensayo se utilizó flujo de nitrógeno en vez de aire (20 cm³ min⁻¹ de N₂).

La Figura 58-A muestra las gráficas de los análisis TGA y la B presenta las curvas de la primera derivada (1ª DTG) para MCM-41-NH₂ y MCM-41-NH₂-8h-pH 10. La Tabla 20 muestra el contenido de grupos -NH₂ por gramo de material junto con los porcentajes de pérdida de masa correspondientes a agua fisisorbida.

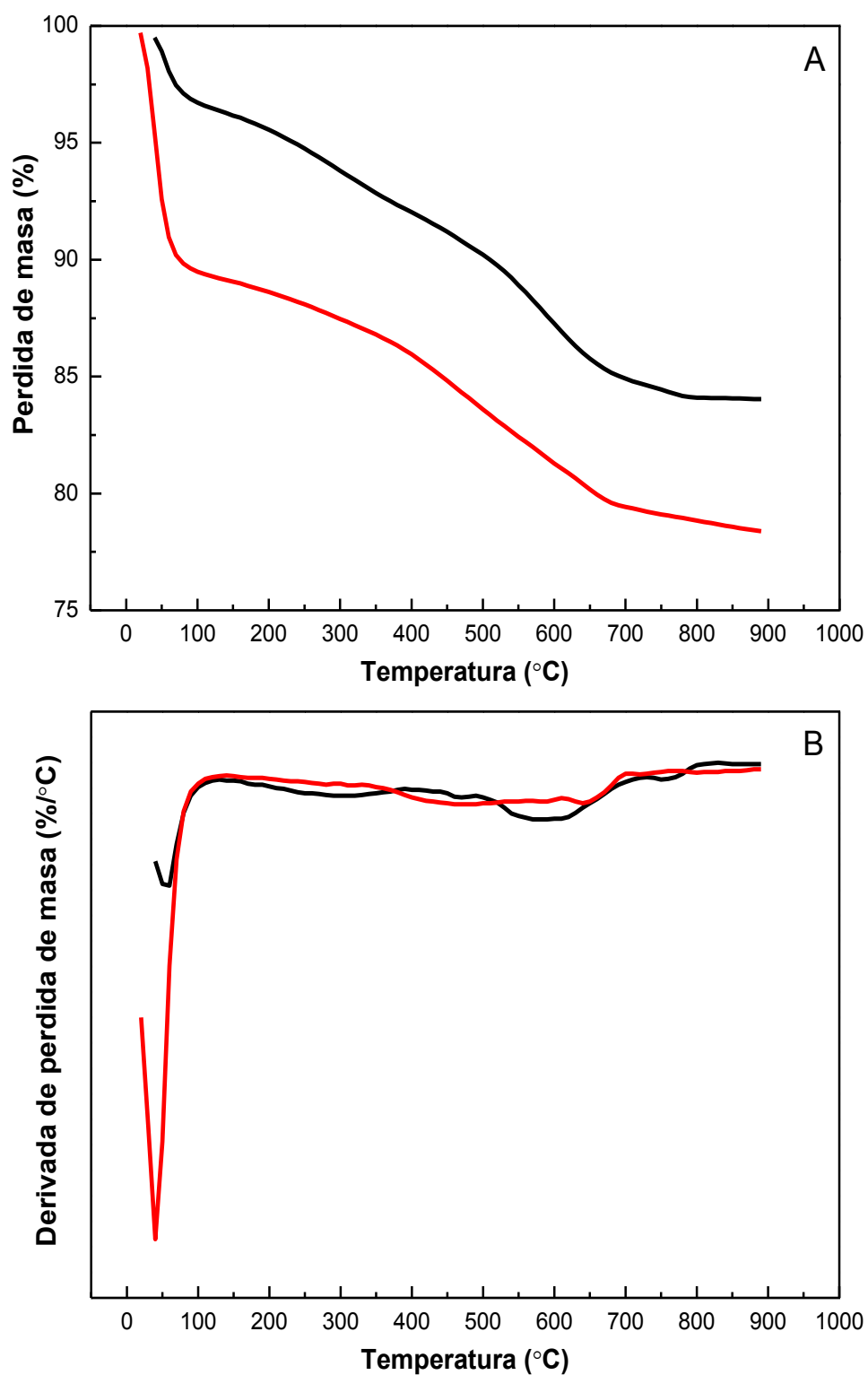


Figura 58. A) Análisis termogravimétrico de MCM-41-NH₂ (negra) y MCM-41-NH₂-8h-pH 10 (rojo). **B)** 1^º Derivada.

Ambas muestras presentan una primera pérdida de masa a bajas temperaturas, en el rango de 40-130 °C, la cual es producida por la desorción de moléculas de agua fisisorbidas. En coincidencia con el aumento de la hidrofiliicidad de las superficies estimadas a partir de los valores de C (Tabla 19), la muestra tratada 8 horas con NaOH_(ac) registra una pérdida de masa mayor en este rango de temperatura que MCM-41-NH₂. El incremento en la cantidad de agua fisisorbida en MCM-41-NH₂-8h-pH 10 respecto de la muestra fresca es un indicativo de una mayor cantidad de grupos silanoles (Si-OH). Así, el tratamiento alcalino, en coincidencia con los datos analizados previamente, provoca el *leaching* de grupos -NH₂ los cuales son reemplazados por la especie Si-OH (Figura 59).

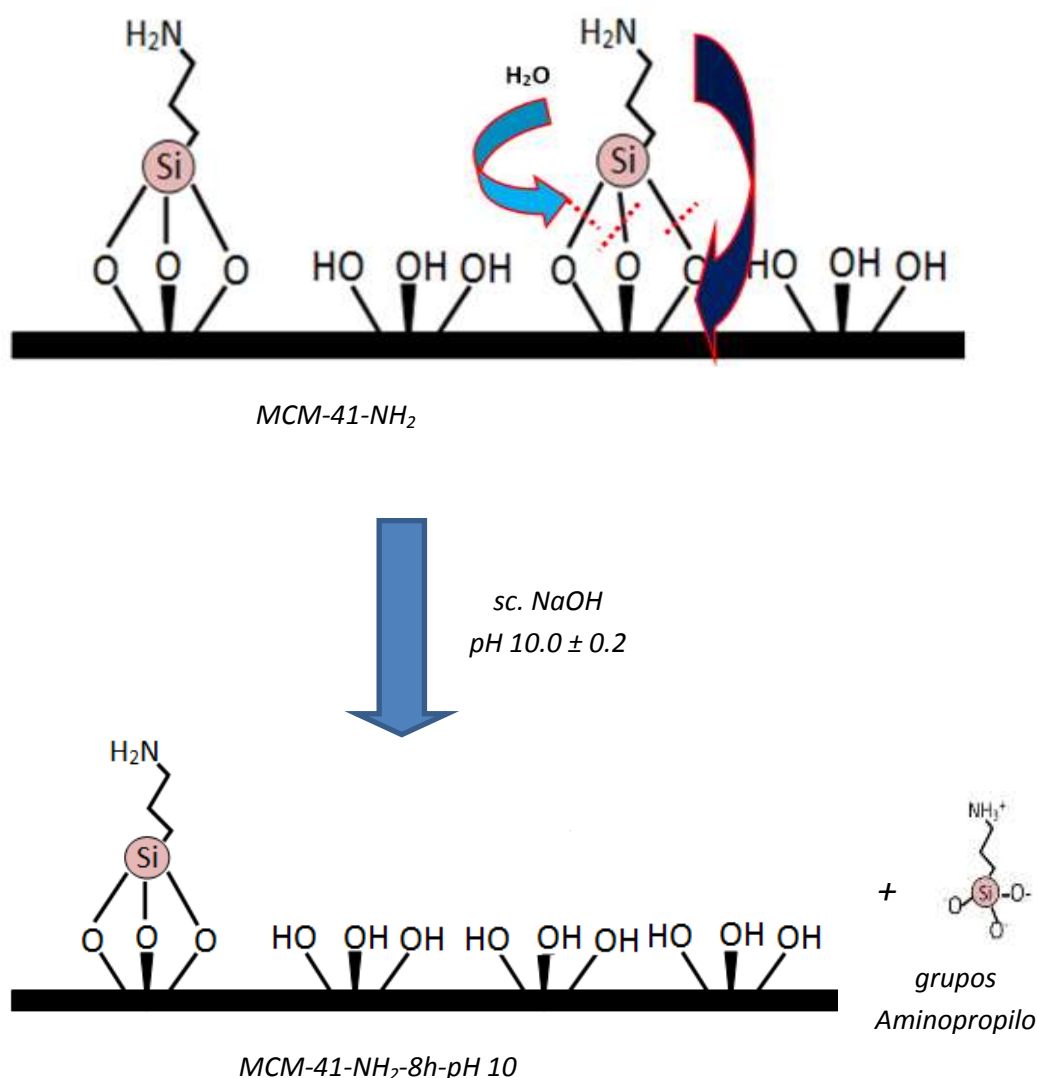


Figura 59. Esquema del proceso de "*leaching*" de grupos -NH₂ del sistema MCM-41-NH₂ en condiciones alcalinas.

Por otra parte, una segunda pérdida de masa comienza alrededor de los 300°C y finaliza cerca de los 850°C. Ésta, como se mencionó en el Capítulo II, puede ser atribuida a la eliminación de los grupos aminopropilo (Szegedi, 2012; Kim, 2005). Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas en el Capítulo II apartado 2.4.5 es posible realizar una estimación del contenido de grupos aminopropil anclados sobre la estructura mesoporosa. Como se muestra en la Tabla 20 el tratamiento alcalino produce una pérdida del 11% de los grupos funcionales aminopropil. Es posible concluir que dicho tratamiento modifica las especies químicas superficiales del sistema MCM-41-NH₂ y produce además, “leaching” de grupos -NH₂ el cual afecta de manera directa las propiedades adsorbentes del sistema.

Pareciera que el porcentaje de pérdida de grupos aminopropilsilanos no fuese tan importante como para producir un incremento tan elevado en la cantidad de agua adsorbida. Tal vez esto esté relacionado con el hecho de que probablemente un porcentaje elevado de los grupos se hayan coordinado con tres silanoles superficiales (esto no ocurre con todos porque algunos se coordinan con uno o dos silanoles como se menciona en la bibliografía). Si la mayor parte de los aminopropilsilanos están tri-coordinados por cada grupo que sufre “leaching” se generan 3-Si-OH y eso justificaría el cambio tan importante en la adsorción de agua con un 11 % de “leaching”.

Tabla 20. Porcentajes de pérdida de agua y contenido de grupos -NH₂ estimado por TGA.

	% H ₂ O (p/p)	% -NH ₂ (p/p)	Contenido de grupos -NH ₂ (mmol g ⁻¹)
MCM-41-NH ₂	≈3.1	9.7	1.6
MCM-41-NH ₂ -8h- pH 10	≈10.5	8.6	1.5

4.4.2.6 Ensayos de remoción de Cr(VI).

Con el objetivo de determinar la capacidad máxima de remoción de Cr(VI) del sistema MCM-41-NH₂ luego de los tratamientos de 1 y 8 horas con NaOH se realizaron las isotermas de adsorción a 25°C. Para asegurar condiciones de equilibrio los ensayos se realizaron durante 24 horas bajo agitación mecánica a 500 rpm. El valor de pH seleccionado fue de 2.2 ± 0.2 de acuerdo a los datos obtenidos y discutidos en el apartado 3.2.1 y la concentración inicial de

cromo fue variada entre 10 y 130 mg L⁻¹. Los resultados de estos experimentos se pueden observar en la Figura 60 junto con el ajuste realizado aplicando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich.

Al igual que se observó para MCM-41-NH₂ las isotermas de adsorción de Cr(VI) utilizando las muestras tratadas con una solución acuosa de NaOH fueron ajustadas mejor al utilizar el modelo de Isotherma de Langmuir ($R^2 > 0.99$), razón por la cual se lo utilizó para realizar el cálculo de las capacidades máximas de adsorción (q_m).

Los valores de q_m fueron de 78.7 mg g⁻¹ para MCM-41-NH₂, 72.4 mg g⁻¹ para MCM-41-NH₂-1h-pH 10 y de 66.4 mg g⁻¹ para MCM-41-NH₂-8h-pH 10, respectivamente. Los resultados reportados en la Tabla 21 muestran que la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) de MCM-41-NH₂ disminuye paulatinamente al someter al adsorbente a tratamientos alcalinos por tiempos prolongados. Se observa, además, que la disminución en el valor de q_m es pequeña cuando el sólido ha sido tratado con una solución de NaOH de pH= 10.0 ± 0.2 por un tiempo de 1 hora (8%), mientras que para el tratamiento de 8 horas la disminución del valor de q_m es igual al 15%.

Tabla 21. Parámetros calculados mediante el ajuste con el modelo de isoterma de Langmuir para los experimentos de remoción de Cr(VI).

Cr(VI)		MCM-41-NH ₂	MCM-41-NH ₂ -1h- pH 10	MCM-41-NH ₂ -8h- pH 10
	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	78.7 ± 6	72.4 ± 5	66.4 ± 5
	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	0.144	0.164	0.186
	R^2	0.991	0.994	0.999

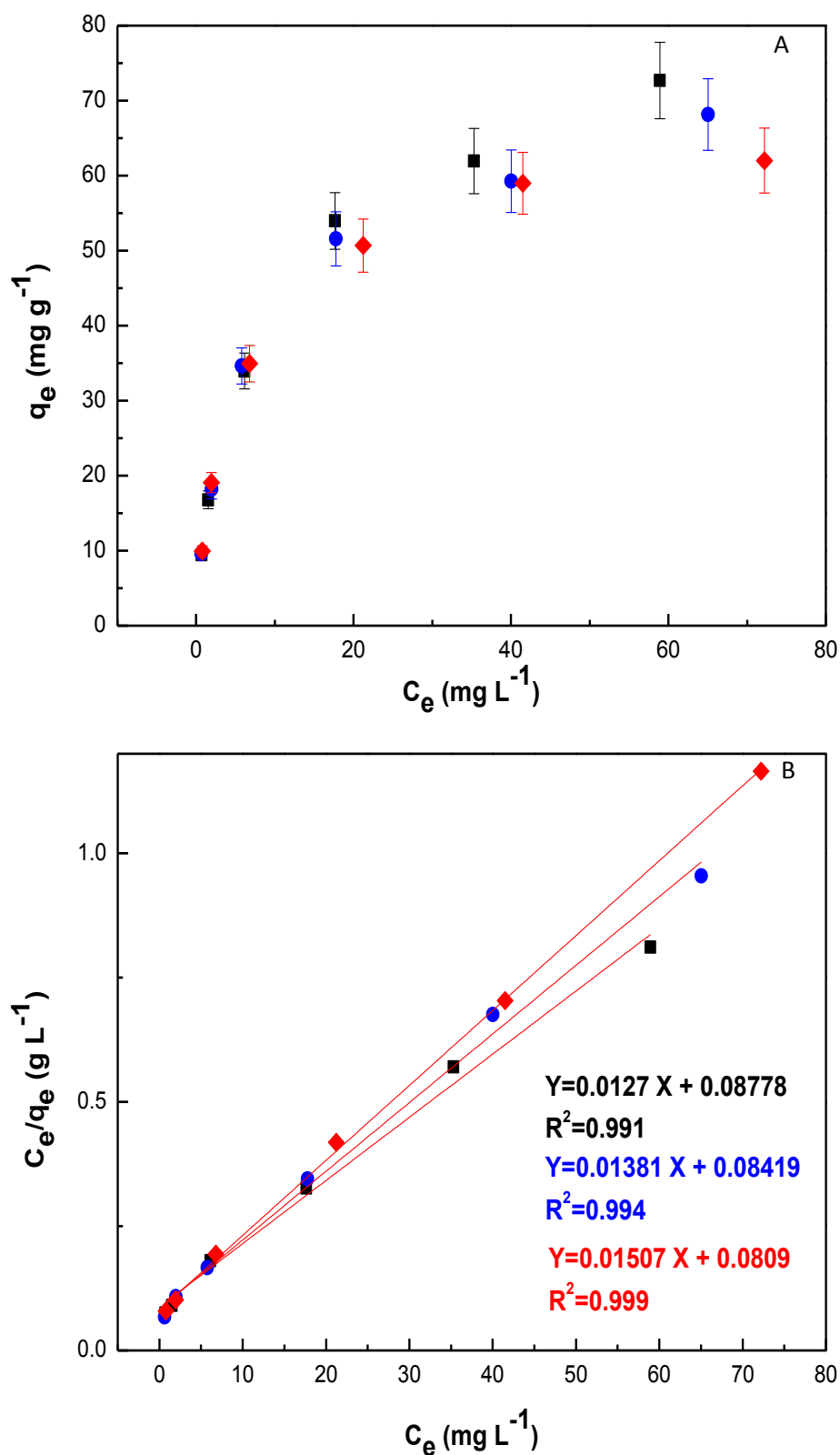


Figura 60. A) Isothermas de adsorción de Cr(VI) para MCM-41-NH₂ (cuadrados negro), MCM-41-NH₂-1h- pH 10 (círculos azules) y MCM-41-NH₂-8h- pH 10 (rombos rojos). **B)** Ajuste de los valores experimentales obtenidos con el modelo de isoterma de Langmuir.

Esta disminución se puede asociar a dos factores: la pérdida de grupos funcionales -NH₂, los cuales son responsables de interactuar con el adsorbato (HCrO₄⁻) y la hidrólisis de la red Si-O-Si de las paredes del adsorbente de acuerdo a los resultados discutidos recientemente. Así, nuevas estrategias de síntesis o modificaciones superficiales con grupos funcionales que neutralicen los grupos silanoles remanentes que se encuentran en la paredes de los poros de la MCM-41 luego de la modificación con grupos aminopropil, resultaría viable para aumentar la estabilidad de estos sólidos y ayudaría a evitar los fenómenos mencionados anteriormente (Linden, 2016; Walcarius, 2003).

4.5 Conclusiones.

Los resultados de los ensayos de desorción de Cr(VI) y Zn(II) utilizando el sistema MCM-41-NH₂ mostraron valores elevados para los dos metales estudiados alcanzando porcentajes de desorción de 95.1% para Zn(II) y de 89.3% para Cr(VI). Considerando que el sistema MCM-41-NH₂ presentó un mecanismo de adsorción-reducción en el proceso de remoción de Cr(VI) (Capítulo III), se evaluó la cantidad de Cr(III) luego de los ensayos de adsorción y desorción. Los resultados obtenidos nos permiten concluir que en las condiciones en las cuales fueron realizados los mismos (15 minutos y 10 mg L⁻¹ y 120 minutos en solución acuosa de NaOH pH= 10.0 ± 0.2), la reducción del Cr(VI) hacia Cr(III) es despreciable. Por lo tanto, es posible remover mayoritariamente las cantidades de Cr(VI) y de Zn(II) presentes en el sólido MCM-41-NH₂ contactándolo con soluciones de NaOH o HCl.

Los ensayos de reutilización mostraron cambios significativos en los porcentajes de adsorción-desorción de Cr(VI) y Zn(II) al trabajar con bajas concentraciones de ambos iones. Sin embargo, el sólido MCM-41-NH₂ mantuvo una capacidad de adsorción del orden del 80% para los dos metales estudiados aún después de cuatro ciclos uso-regeneración.

Las propiedades del sistema MCM-41-NH₂ luego de ser contactado con una solución acuosa de NaOH a pH= 10.0 ± 0.2 evidenciaron una pérdida parcial de la estructura mesoporosa y de grupos -NH₂. Como consecuencia de estos efectos se produce una disminución en los valores de capacidad de remoción de Cr(VI) en un adsorbente regenerado y reutilizado.

La pérdida paulatina de la estructura mesoporosa junto con el *leaching* de grupos funcionales, ponen de manifiesto la necesidad de generar nuevas estrategias que posibiliten aumentar la estabilidad de este tipo de adsorbentes, manteniendo constantes los valores de q_m luego de repetidos ciclos de reutilización garantizando el uso de estos sólidos por tiempos prolongados. Los Capítulos V y VI del presente trabajo de Tesis abordarán esta temática.

4.6 Referencias.

- **Beck**, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.. *J. Amer. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- **Boddu**, V. M.; Abburi, K.; Talbott, J. L.; Smith, E. D. *Environ. Sci. Technol.* 37(2003) 4449.
- **Braun**, K.; Pochert, A.; Michaela Beck, M.; Fiedler, R.; Gruber, J.; Lindén, M. (2016). *J. Sol-Gel Sci Technol.* DOI 10.1007/s10971-016-4053-9
- **Chen-Yang**. *Electroc. Sol-Sta. Lett.* 8 (2005) 1. F1-F4.
- **Calvo**, A.; Angelomé, P. C.; Sánchez, V. M.; Scherlis, D. A.; Williams, F. J.; Soler-Illia, G. J. A. A. *Chem. Mater.* 20 (2008) 4661.
- **Das**, D.; Tsai, C.M.; Chen, S. *Chem. Commun.* (1999) 473.
- **Etienne**, M.; Walcarius, A. *Talanta* 59 (2003) 1173.
- **Fellenz**, N. A.; Martin, P. P.; Marchetti, S. G.; Bengoa, J. F. J. *Por. Mat.* 22 (2015) 729.
- **Groen**, J.C.; Peffer, L.A.A.; Perez-Ramirez, J. *Micropor. Mesopor. Mat.* 60 (2003) 1.
- **Han**, Y.; Fang, K.; Gu, X.; Chen, J.; Chen, J. J. *Chem. Eng. Data* 57 (2012) 2059.
- **Hu**, J.; Chen, G.; Lo, I. M.C. *Water Reser.* 39 (2005) 4528.
- **Idris**, S. A.; Alotaibi, K.; Peshkur, T. A.; Anderson, P.; Gibson, L. T. *J. of Coll. Interf. Sc.* 386 (2012) 344.
- **Kim**, S.; Ida J.; Gulians, V.V.; Lin, J.Y.S. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6287.
- **Krishnan**, K. A.; Sreejalekshmi, K.G.; Vimexen, V.; Dev, V. V. *Ecotox. Environm. Saf.* 124 (2016) 418.
- **Liang**, X.; Fan, X.; Li, R.; Li, S.; Shen, S.; Hu, D. *Bioresour. Tech.* (2017) <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.071>.
- **Linden** et al., *J. Sol-Gel Sci Technol.* (2016) DOI 10.1007/s10971-016-4053-9.
- **Lombardo**, M. V.; Videla, M.; Calvo, A.; Requejo, F.G.; Soler-Illia, G.J.A. *J. Hazard. Mats.* 223– 224 (2012) 53.
- **Luechinger**, M.; Prins, R.; Pirngruber, G. D. *Microp. Mesop. Mats.* 85 (2005) 111.
- **Marler**, B.; Oberhagemann, U.; Vortmann, S.; Gies, H. *Microp. Mat.* 6 (1996) 375.
- **Martin**, P. P.; Agosto, M. F.; Bengoa, J. F.; Fellenz, N. A. *J. of Environm. Chem. Eng.* 5 (2017) 1210.
- **Mehdinia**, A.; Shegeftib, S.; Shemirani, F. J. *Braz. Chem. Soc.*, 26 (2015) 2249.

- **Pérez-Quintanilla**, D.; Sánchez, A.; del Hierro, I.; Fajardo, M.; Sierra, I. J. Coll. Interf. Sc. 313 (2007) 551.
- **Rosenholm**, J. M. and Lindén, M. *Chem. Mater.* 19 (2007) 5023.
- **Szegedi**, A.; Popova, M.; Goshev, I.; Klébert, S.; Mihály, J. J. Solid State Chem. 194, (2012) 257.
- **Sing**, K. S.W.; Everett, D. H.; Haul; R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- **Slowing**, I.I.; Vivero-Escoto, J.L.; Trewyn, B.G.; Lin, V.S. J. Mater. Chem. 20 (2010) 7924.
- **Thommes**, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051.
- **Villarroel-Rocha**, J.; Barrera, D.; Sapag, K. Top. Catal. 54 (2011) 121.
- **Walcarius**, M; Etienne; B. Lebeau. Chem. Mater. 15 (2003) 2161.
- **Zhmud**, B. V.; Sonnefeld, J. J. Non-Cryst. Sol. 195 (1996) 16.

Capítulo V:

Síntesis, caracterización y ensayos de adsorción de Cr(VI) utilizando el sistema MCM-41-NH₂-CH₃

Capítulo 5

Síntesis, caracterización y ensayos de adsorción de Cr(VI) utilizando el sistema MCM-41-NH₂-CH₃.

5.1 Introducción.

Lograr que un material adsorbente mantenga sus propiedades estructurales y químicas por un tiempo prolongado, que pueda ser utilizado repetidas veces en ciclos de uso/reuso y que presente elevada durabilidad en las condiciones operativas necesarias es un aspecto clave en el área de desarrollo de adsorbentes. En el caso particular de adsorbentes constituidos por sílices mesoporosas ordenadas, existen diferentes estrategias para aumentar su durabilidad, entre ellas, el aumento del espesor de pared de los poros y el incremento del “*cross linking*” de los enlaces internos de las paredes del material constituyen dos de las metodologías más utilizadas. La primera puede llevarse a cabo mediante la incorporación de sales orgánicas o inorgánicas al gel de síntesis durante el proceso de síntesis y/o polimerización (Ryoo, 1997; Wang, 2007), mientras que la segunda estrategia puede lograrse a través de un tratamiento hidrotérmico post-síntesis, el cual mejora el grado de condensación Si-O-Si de la red de sílice (Mokaya, 1999; Lombardo, 2012). Si bien mediante estas metodologías se logra incrementar la durabilidad de los materiales mesoporosos a base de SiO₂, no se resuelve el problema de la disolución del sólido debido a la hidrólisis de los enlaces Si-O-Si al trabajar en condiciones alcalinas. Al tener una pared de mayor espesor el material mantiene por más tiempo sus propiedades estructurales, pero luego de un cierto número de re-usos, las condiciones de basicidad de las soluciones de trabajo empleadas terminan disolviéndolas.

Por otra parte, la incorporación de nuevos grupos funcionales que transformen la superficie de las sílices mesoporosas ordenadas en superficies más hidrofóbicas, previniendo de esta manera el ataque de moléculas de agua y así el proceso de hidrólisis de la red Si-O-Si, como se esquematizó en el capítulo anterior en la Figura 53 (página139), ha sido una de las estrategias que más se ha utilizado en el último tiempo (Luechuinger, 2005; Yang, 2004; Chiarakorn, 2007). Teniendo en cuenta este último punto y que la estabilidad de los materiales adsorbentes es un aspecto clave a la hora de lograr procesos de eliminación de contaminantes más eficaces, en este Capítulo se van a desarrollar los pasos experimentales que conducen a la síntesis y caracterización de una MCM-41 bi-funcionalizada con grupos amino (-NH₂) y metilo (-CH₃) y la evaluación de su desempeño como adsorbente de Cr(VI).

5.2 Síntesis de MCM-41.

El proceso de síntesis de MCM-41 se realizó siguiendo la metodología detallada en el Capítulo II, por lo que se omitirá en esta sección.

5.3 Modificación de la superficie de MCM-41 con grupos -NH₂ y -CH₃.

La bi-funcionalización de MCM-41 con grupos -NH₂ y -CH₃ se realizó teniendo en cuenta el procedimiento descrito por Luechinger y col. (Luechinger, 2005). Se utilizó 3-Aminopropiltietoxisilano (APTES) como agente funcionalizante para la incorporación de grupos -NH₂ y metil-trimetoxisilano (MTMS) como fuente de grupos -CH₃.

Antes de realizar el proceso de bi-funcionalización, la MCM-41 fue secada en estufa a 100°C durante 24 horas con el objetivo de eliminar el agua fisisorbida. Este paso fue realizado para evitar la polimerización del APTES como se mencionó en el Capítulo II. Posteriormente al secado se dispersaron 2,0 g de MCM-41 en 200 mL de tolueno y se calentó la solución a 80°C bajo agitación magnética intensa. Luego se adicionaron al balón, conteniendo el tolueno y la muestra, una mezcla de APTES y MTMS en una relación molar 1:5, esto es 2.0 g de APTES ($\delta = 0,989 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y 6 g de MTMS ($\delta = 0,955 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y se continuó con la agitación a 80°C durante 6 horas. Para evitar la evaporación del solvente se colocó en la boca del balón un refrigerante (Figura 10, Capítulo II).

Transcurridas 6 horas de reacción el producto sólido fue separado por filtración con un embudo tipo Büchner y lavado con cuatro porciones de 200 mL de etanol y otras cuatro de 250 mL de agua destilada. Este lavado exhaustivo se realizó con la finalidad de eliminar cualquier exceso de APTES y MTMS que pudiera haber quedado fisisorbido. Posteriormente a los lavados, la muestra fue secada a 100°C durante 24 horas y luego de dejarla enfriar en el desecador se la pesó y se cuantificó el incremento de masa como un parámetro de control del proceso de funcionalización. La muestra obtenida se denominó MCM-41-NH₂-CH₃ y una fracción de ésta se separó para realizar los ensayos de caracterización y el resto fue utilizado en ensayos de adsorción posteriores. La Figura 61 muestra un esquema con las reacciones químicas involucradas en el proceso de bi-funcionalización de la MCM-41-NH₂-CH₃. Esta es una representación sencilla del anclado de los grupos -NH₂ y -CH₃ sobre la superficie de la MCM-41, sin embargo, no hay que descartar posibles reacciones de polimerización entre los agentes funcionalizantes, lo que daría lugar a otras especies más complejas (Luechinger, 2005).

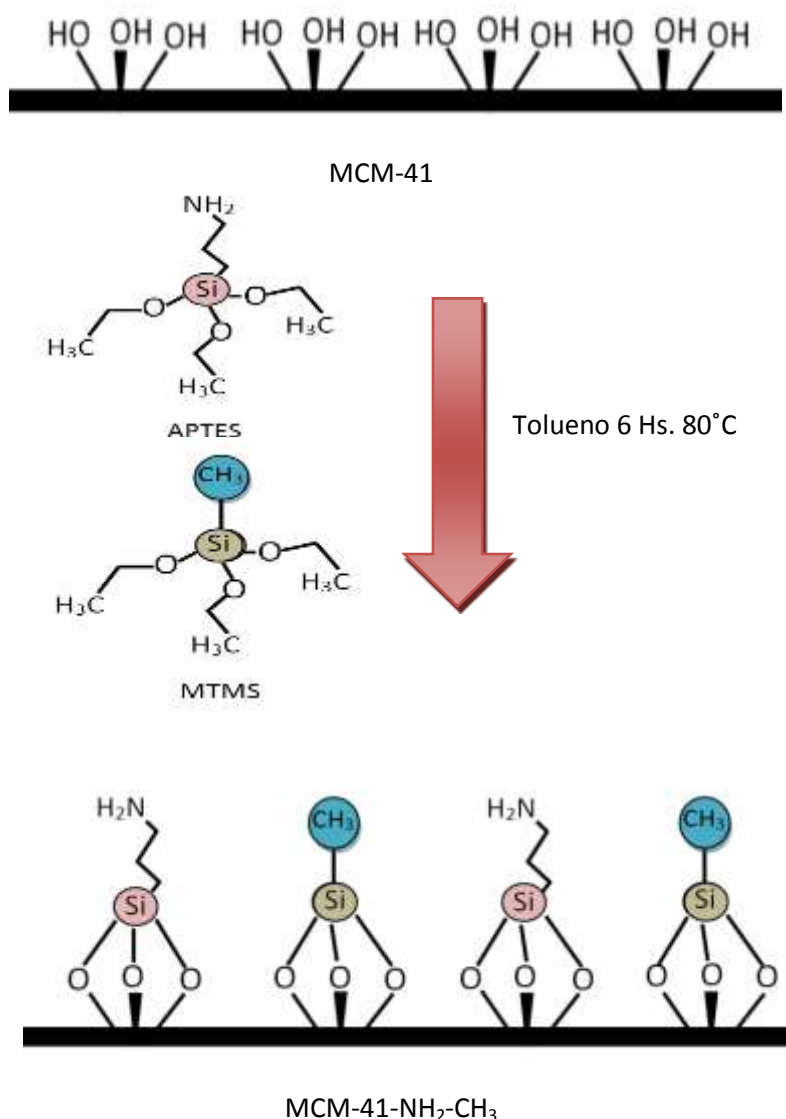


Figura 61. Esquema del proceso de bi-funcionalización del sistema MCM-41-NH₂-CH₃.

5.4 Caracterización de MCM-41 y MCM-41-NH₂-CH₃.

Los ensayos de caracterización se realizaron utilizando las técnicas de difracción de rayos X a bajos ángulos (DRX), isothermas de adsorción-desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y ensayos termogravimétricos (TGA). Todas las determinaciones fueron realizadas en las mismas condiciones y empleando el mismo procedimiento que fuera descrito en el Capítulo II.*

*Se incluyen los datos de caracterización del sistema MCM-41 ya que el sistema bi-funcionalizado fue obtenido a partir de un nuevo “batch” de MCM-41.

5.4.1 Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX).

Con el objetivo de verificar la estructura de arreglo hexagonal típica del sistema MCM-41 se obtuvieron difractogramas de rayos-X a bajos ángulos tanto del material de base como del sólido bi-funcionalizado.

En la Figura 62 se muestran los diagramas DRX de MCM-41 y MCM-41-NH₂-CH₃. Ambas muestras dieron lugar a un pico principal intenso de difracción a 2,5° aproximadamente. En el caso de MCM-41 se observan también dos picos anchos de baja intensidad entre 4° y 6°. La presencia de estos picos está asociada a una estructura 2D con un arreglo hexagonal (p6m) de mesoporos el cual es característico de los sistemas MCM-41 (Chen-Yang 2005; Slowing, 2010).

Los resultados obtenidos luego de calcular la distancia promedio entre los centros de poros vecinos (a_0) y el espaciamiento interplanar (d) se muestran en la Tabla 22. Puede observarse que los valores son idénticos entre sí, tanto en el ángulo de difracción correspondiente al plano d_{100} , como en los valores calculados de a_0 y d para MCM-41 y MCM-41-NH₂-CH₃.

Tabla 22. Parámetros estructurales obtenidos a partir de los difractogramas de DRX.

<i>Material</i>	<i>2θ</i>	<i>d₁₀₀ (nm)</i>	<i>a₀ (nm)</i>
MCM-41	2.5°	3.5	4.0
MCM-41-NH ₂ -CH ₃	2.5°	3.5	4.0

Al igual que se observó para el sistema MCM-41-NH₂ (Capítulo II), el diagrama DRX de MCM-41-NH₂-CH₃ presenta los picos correspondientes a los planos d_{200} y d_{110} con menor intensidad que en MCM-41 (Inserto-Figura 62). La semejanza entre los patrones de difracción de ambos sistemas, junto con los cálculos realizados, permiten concluir que el procedimiento de funcionalización realizado con APTES y MTMS en forma simultánea no afecta la estructura mesoporosa original.

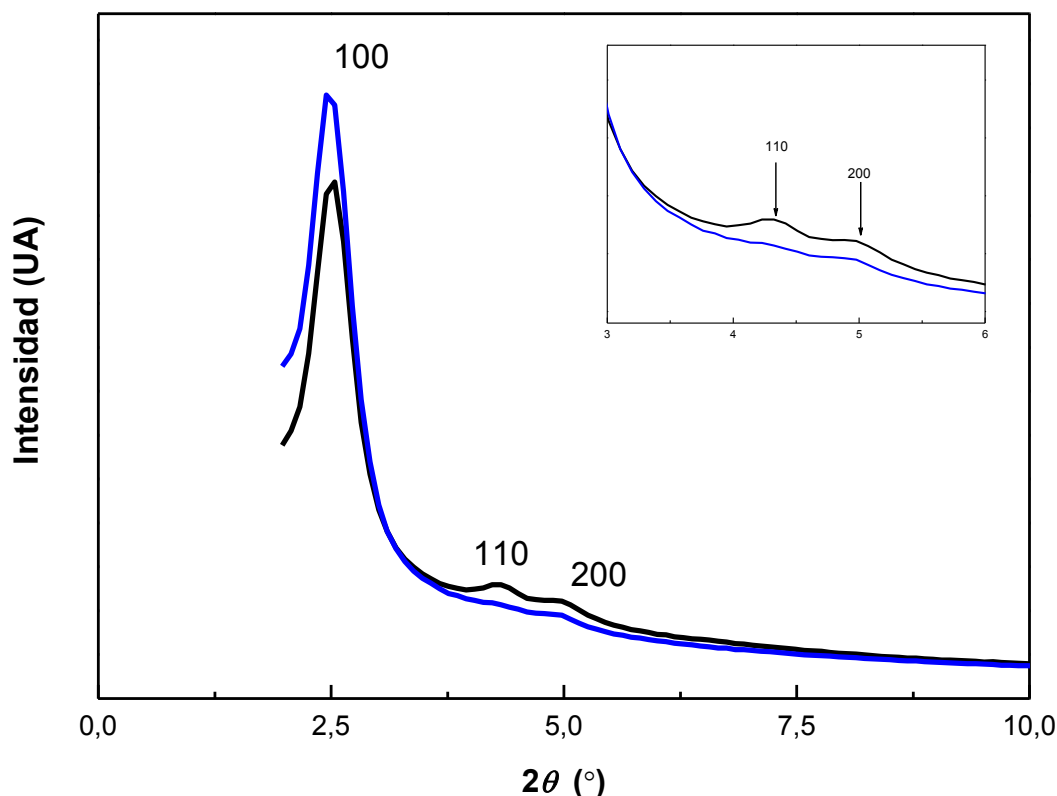


Figura 62. Patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos para MCM-41 (negro) y MCM-41-NH₂-CH₃ (azul). El inserto corresponde a una ampliación de la zona de 2θ entre 3° y 6°.

5.4.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de MCM-41 y MCM-41-NH₂-CH₃ se muestran en la Figura 63, y en la Tabla 23 los valores de las propiedades texturales obtenidos para ambas muestras.

Según la clasificación de la IUPAC, estas isothermas se pueden clasificar como tipo IV-b, las cuales son características de materiales mesoporosos (Thommes, 2015). La ausencia de “loop” de histéresis indica un proceso de adsorción-desorción reversible, que sugiere la presencia de poros con diámetros inferiores a los 4 nm (Villarroel-Rocha, 2011; Groen, 2003; Thommes, 2015). Asimismo, el punto correspondiente a la condensación capilar (punto de inflexión de la isoterma cuando se inicia el “plateau”) ocurre a bajos valores de presión relativa para MCM-41. En MCM-41-NH₂-CH₃ este comportamiento se hace más acentuado ya que se observa un ligero desplazamiento hacia valores de P/P₀ inferiores, lo que estaría indicando una reducción en el tamaño de los poros causada por la modificación superficial post-síntesis.

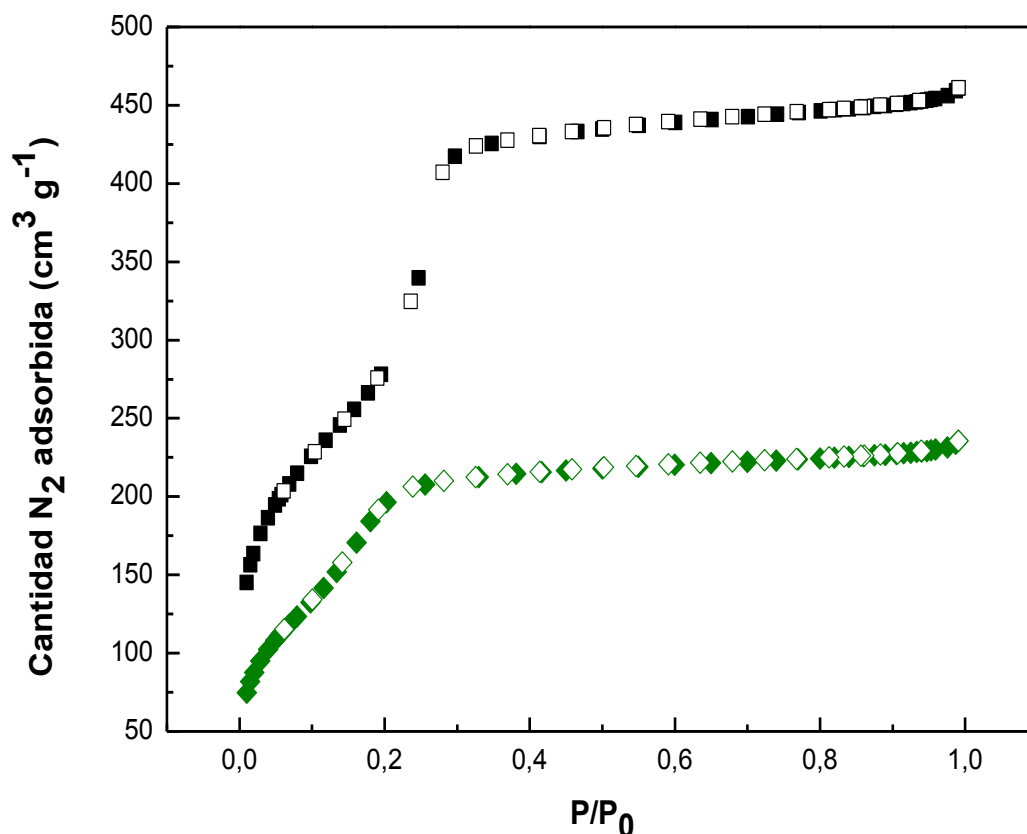


Figura 63. Isoterma de Adsorción-Desorción de N₂ para MCM-41 (cuadrados negros) y MCM-41-NH₂-CH₃ (rombos verdes).

Tabla 23. Propiedades texturales de los sólidos.

	S_g (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	D_p (nm) BJH-KJS	Espesor de pared (nm)	C
MCM-41	990	0.71	3.3	0.6	96
MCM-41-NH₂-CH₃	702	0.36	2.8	1.1	39

S_g : Superficie específica obtenida mediante el modelo de BET

V_p : volumen de poro calculado por el método de Gurvich

D_p : Diámetro de poro

C: constante de la ecuación de BET

Por otra parte, se observa que el valor de la constante C de la ecuación de BET (Tabla 23) sufre una reducción considerable en el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ con respecto a MCM-41. Esta disminución indica una interacción más débil entre las moléculas del adsorbato y la

superficie del sólido y pone de manifiesto que el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ presenta una superficie más hidrofóbica que la observada en MCM-41 debido al anclado de los grupos -NH₂ y -CH₃ sobre los silanoles (Si-OH) de la MCM-41.

Mediante el uso de los datos obtenidos a partir de las isoterma de adsorción-desorción de N₂ se calculó la distribución de tamaño de poros utilizando el modelo BJH-KJS descrito en el Capítulo II. Como se observa en la Figura 64 ambas curvas indican una distribución estrecha y monomodal. El diámetro de poro promedio fue de 3.3 nm para MCM-41 y de 2.8 nm para MCM-41-NH₂-CH₃. Por último, se determinó el espesor de pared utilizando la ecuación descrita en el Capítulo II y el volumen de poro utilizando el Método de Gurvich a una presión relativa de 0.985 (Rouquerol, 1999).

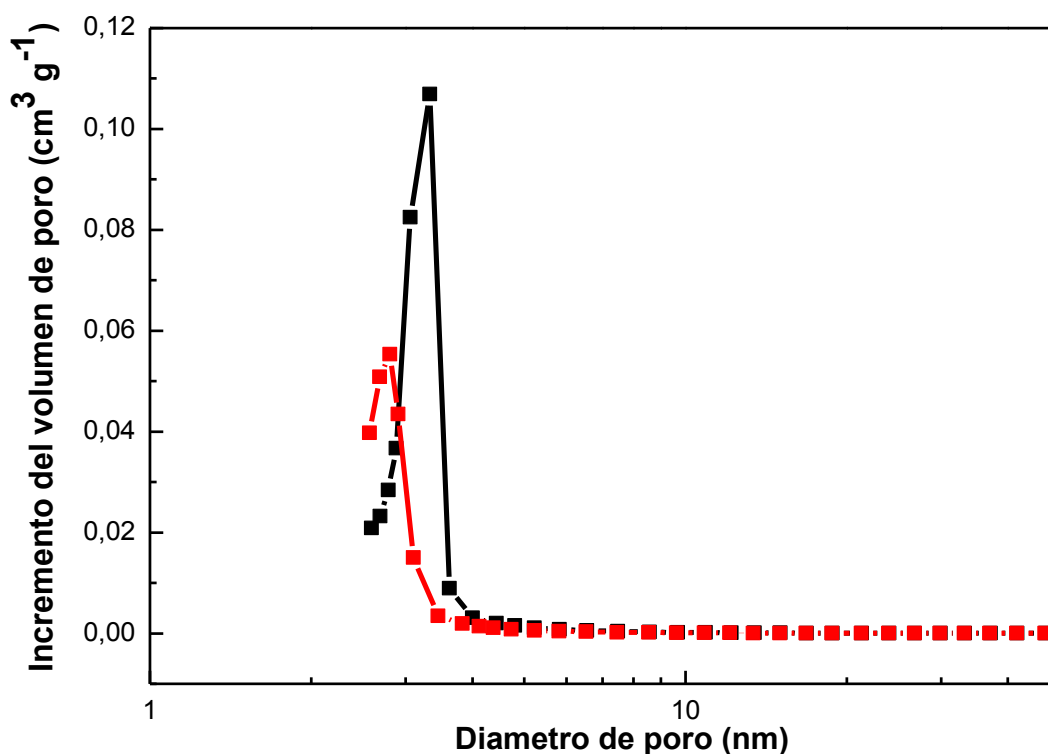


Figura 64. Distribución de diámetro de poro de MCM-41 (negro) y MCM-41-NH₂-CH₃ (rojo).

En la Tabla 23 se observa que la superficie específica y el volumen total de poros de MCM-41-NH₂-CH₃ experimentaron una reducción considerable con respecto al material de partida. Como ya se comentó previamente, la superficie de MCM-41 posee elevada cantidad de grupos Si-OH. Por lo tanto, las variaciones de los valores de estas propiedades en MCM-41-NH₂-CH₃ se podrían explicar, en parte, considerando el anclado de los grupos aminopropil y metilo sobre su superficie. Sin embargo, la reducción en el diámetro de poro (Tabla 23)

causada por la diferencia de tamaño entre el grupo -OH y los grupos aminopropilo y metilo, no permite comprender las variaciones observadas tanto en los valores de superficie específica como en el volumen de poro. La existencia de algún tipo de polimerización jerárquica entre los agentes funcionalizantes (reacciones de hidrólisis y condensación entre APTES y MTMS formando estructuras tipo dendritas), podría explicar estos resultados. Dicha polimerización generaría un bloqueo parcial de los poros. Si bien, como se mencionó en el Capítulo II, en el sistema MCM-41-NH₂ también se registró este fenómeno, en el material bi-funcionalizado demostró ser más pronunciado debido a que la concentración de silanos empleada en el proceso de modificación superficial fue mayor que la utilizada en la funcionalización para la obtención de MCM-41-NH₂. Por otra parte, en MCM-41-NH₂-CH₃ se observó un aumento del espesor de pared en comparación con la MCM-41, lo cual está en concordancia con lo explicado recientemente.

Del análisis de los datos obtenidos a través de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ junto con el de los difractogramas de rayos X, podemos concluir que a través de una metodología de síntesis rápida y sencilla es posible obtener un material que posee buenas propiedades texturales y estructurales, con un alto ordenamiento de su estructura y una elevada repetitividad en todas sus propiedades.

5.4.3 Caracterización por Imágenes.

Con el objetivo evaluar la morfología de las partículas sintetizadas y estimar su distribución de tamaño, se realizaron análisis de microscopía utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (microscopio Philips 505). La Figura 65 muestra las microscopías de MCM-41 y MCM-41-NH₂-CH₃, las cuales fueron utilizadas para estimar la distribución de tamaños de las partículas siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II. La Figura 66 muestra las distribuciones de tamaño de los dos sólidos estudiados.

Como se puede observar en la Figura 65, ambos sistemas presentan morfología esférica siendo los valores de diámetro promedio de las partículas (media aritmética) de 530 ± 8 , y 520 ± 8 nm para MCM-41 y MCM-41-NH₂-CH₃ respectivamente. Estos valores ponen de manifiesto que las condiciones en las cuales se realizó el proceso de modificación superficial no alteran el diámetro de partícula de las esferas de MCM-41 y por lo tanto, se considera que ambos sólidos presentan el mismo diámetro promedio de partícula.

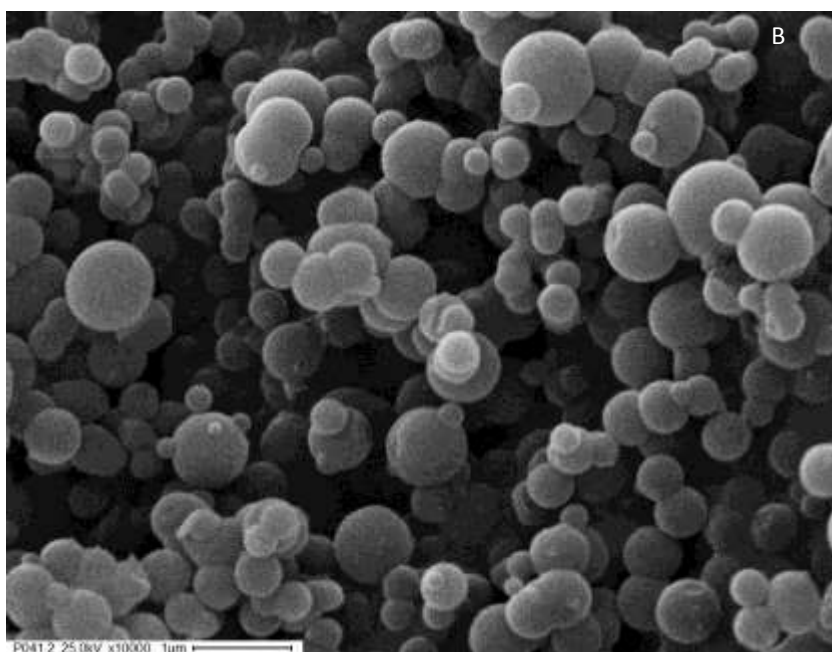
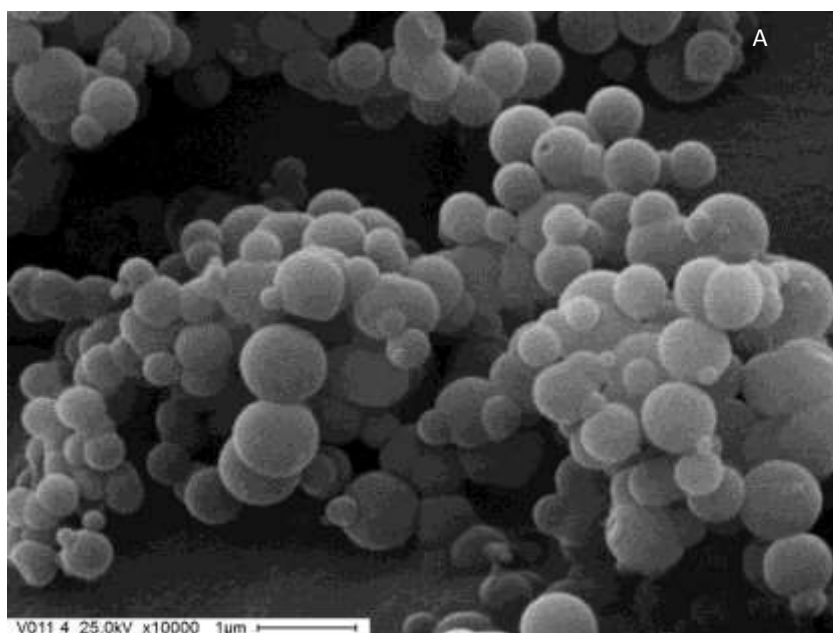


Figura 65. Micrografía SEM de **A)** MCM-41 y **B)** MCM-41-NH₂-CH₃.

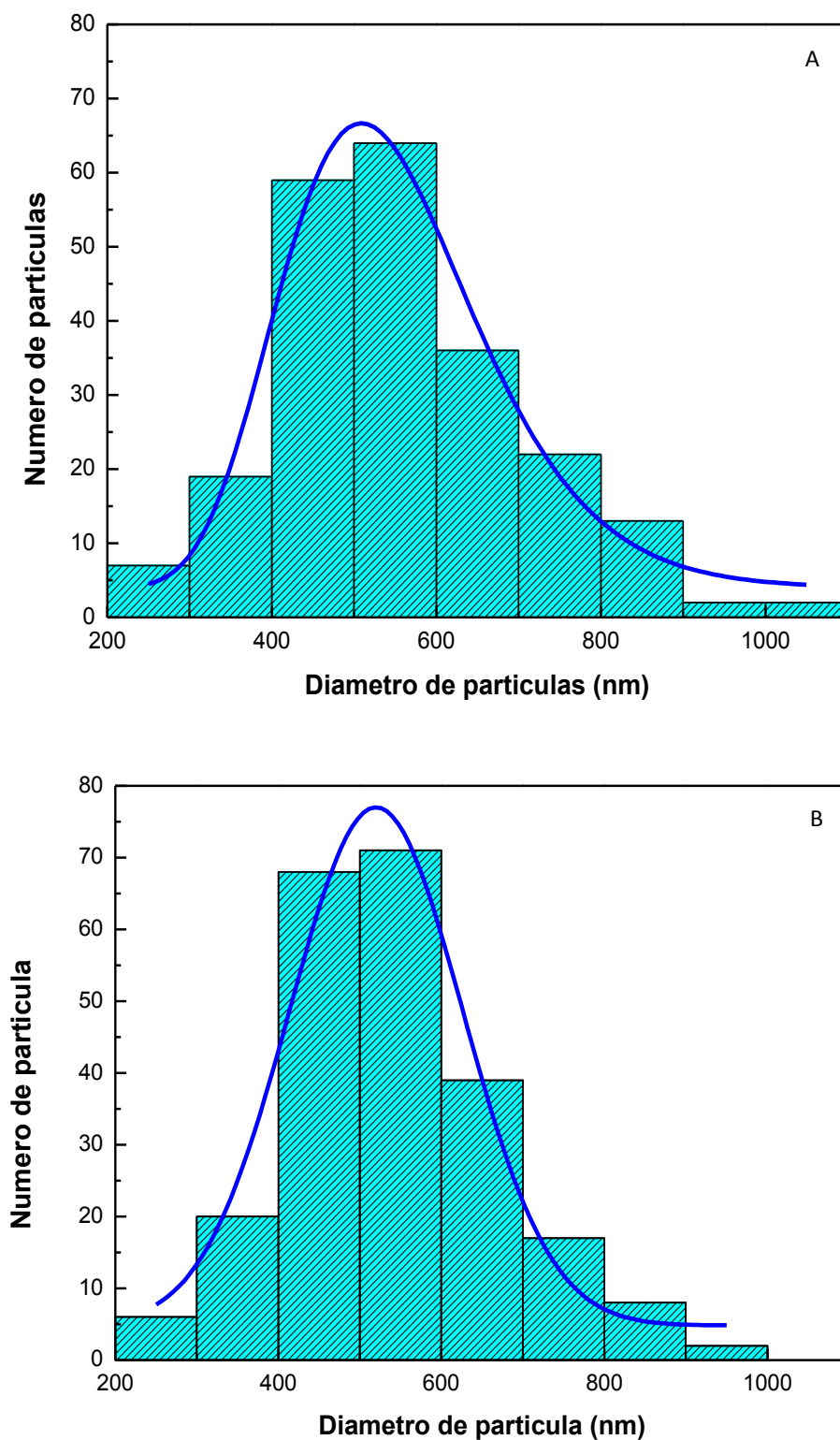


Figura 66. Distribución de tamaños de partícula de A) MCM-41 y B) MCM-41-NH₂-CH₃.

5.4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Con el objetivo de determinar la eficiencia del proceso de modificación superficial sobre la MCM-41 para obtener el adsorbente MCM-41-NH₂-CH₃, se realizaron medidas de espectroscopia en la región del infrarrojo (IR) tanto para MCM-41 como para MCM-41-NH₂-CH₃ (Figura 67).

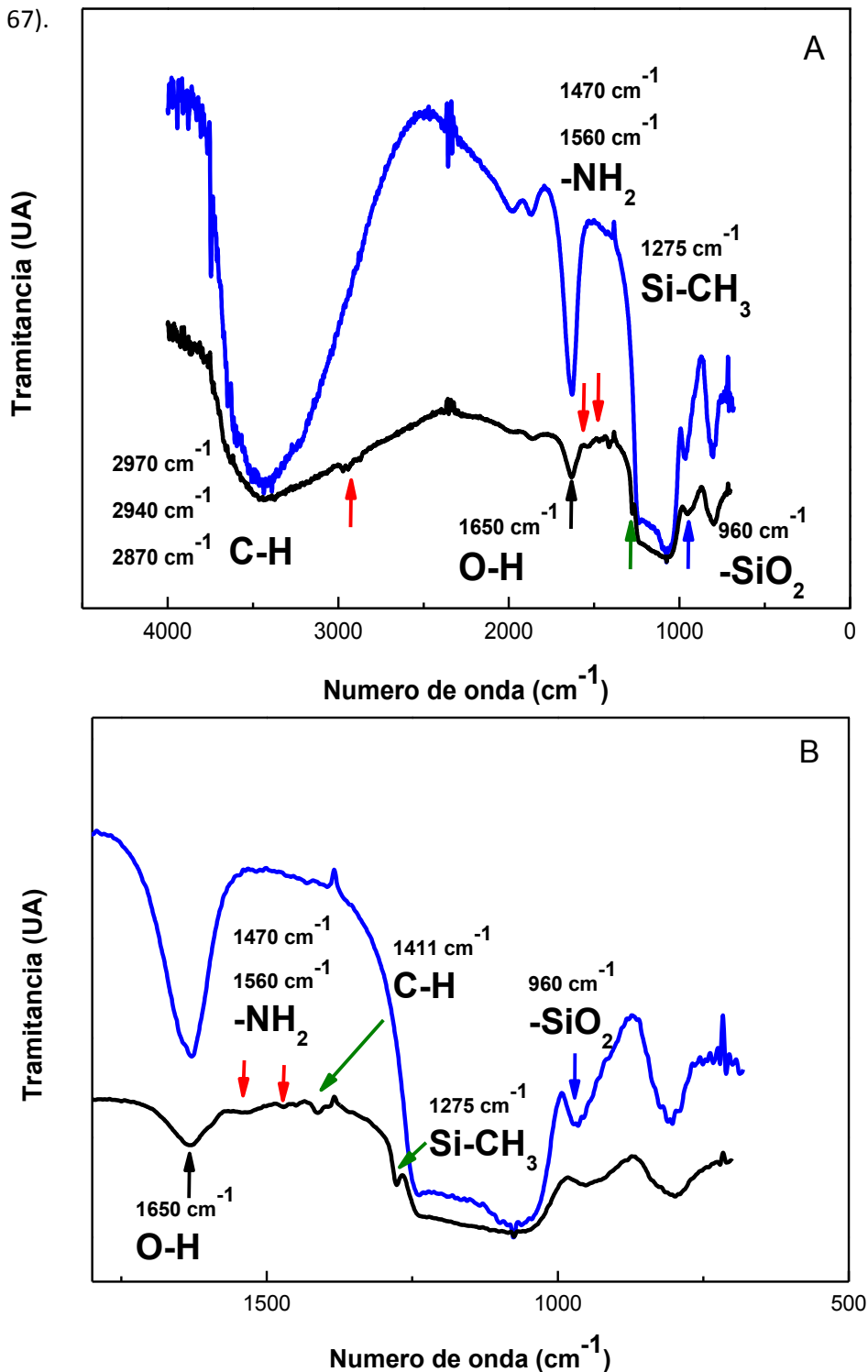


Figura 67. A-Espectros FTIR de MCM-41 (azul) y MCM-41-NH₂-CH₃ (negro). B- Ampliación de la región 1800 – 500 cm⁻¹.

Ambos espectros presentan los modos vibracionales Si-O-Si en la región 1000-1300 cm⁻¹, banda asociada a la red inorgánica de SiO₂ que constituye las paredes de MCM-41 (Calvo, 2008). En la región de 3000-3500 cm⁻¹ se observa un ensanchamiento para la muestra MCM-41-NH₂-CH₃ en comparación con MCM-41, la cual estaría relacionada con la superposición de bandas del agua adsorbida superficialmente (*“stretching”* O-H) y las especies amino/amonio (Calvo, 2008). El espectro FTIR del sistema MCM-41 muestra una banda más estrecha y de mayor intensidad que la de MCM-41-NH₂-CH₃, lo cual indica que el sólido sin funcionalizar presenta mayor cantidad de agua fisisorbida sobre su superficie debido al gran número de grupos silanoles (Si-OH) presentes en el interior de los poros. Además de esto se aprecia una banda a 1650 cm⁻¹ en los dos espectros FTIR, la cual corresponde a la flexión O-H del agua adsorbida superficialmente (Lombardo, 2012). Esta banda aparece más aguda y con mayor intensidad en MCM-41 que en el sólido bi-funcionalizado, confirmando que el sistema MCM-41 posee mayor cantidad de agua fisisorbida que MCM-41-NH₂-CH₃. Este comportamiento se encuentra en concordancia con los valores de la constante C reportados en la Tabla 23, constante que registró una marcada disminución como consecuencia de la incorporación de los grupos -NH₂ y -CH₃.

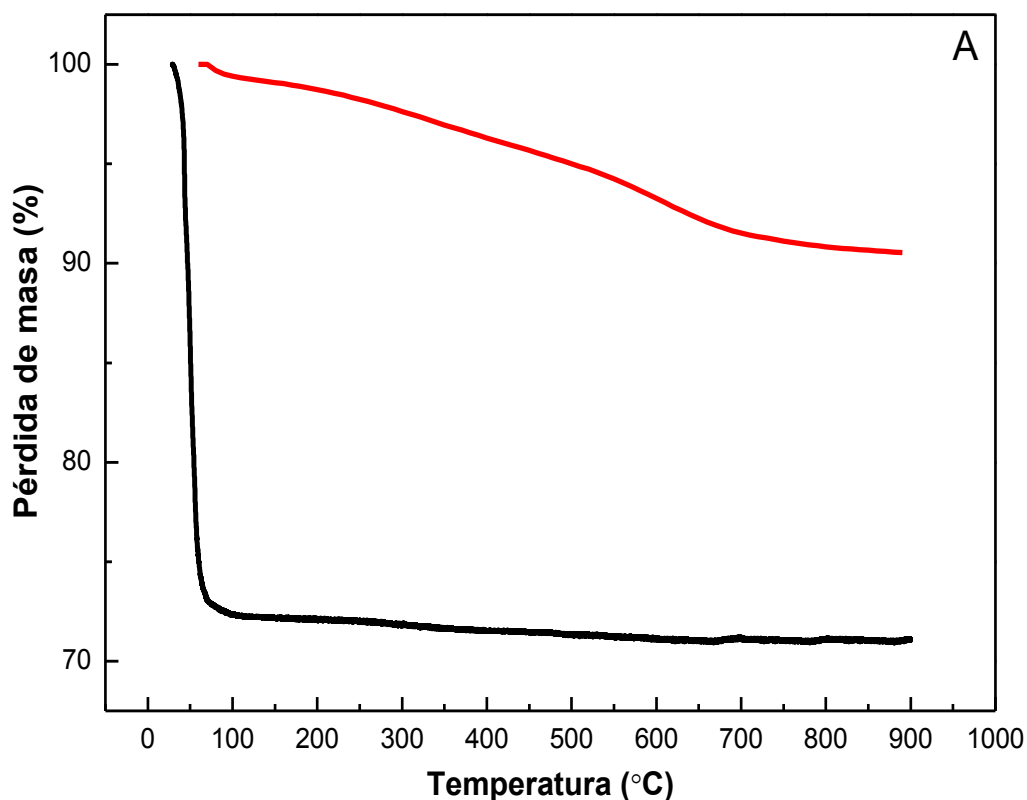
En MCM-41-NH₂-CH₃ se observan bandas adicionales con respecto a MCM-41: en la región 2800-3000 cm⁻¹ (2970, 2940 y 2870 cm⁻¹), las cuales pueden ser asignadas al *“stretching”* simétrico Si-C, al *“stretching”* antisimétrico y simétrico de C-H (Ojeda, 2006; Luechinger, 2005; Colthup, 1990). Las bandas presentes a 1470 y 1560 cm⁻¹ corresponden a los modos vibracionales N-H y son indicativas de la presencia de grupos -NH₂ (Yuan, 2014; Wang, 2010), mientras que las bandas encontradas a 1275 y 1411 cm⁻¹ pueden ser asignadas a la vibración de los grupos Si-CH₃ (Anderson, 2013; Colthup, 1990) y a la deformación C-H (Luechinger, 2005). Como fue mencionado en el Capítulo II, la banda que aparece a 960 cm⁻¹ es característica de los sólidos basados en MCM-41 y corresponde al *“stretching”* Si-OH. En el caso de MCM-41-NH₂-CH₃, esta banda experimenta una importante disminución al compararla con la registrada para MCM-41, volviéndose un hombro en el material bi-funcionalizado e indicando de esta manera que las funciones orgánicas (-NH₂ y -CH₃) están unidas covalentemente y sustituyendo grupos silanoles de la estructura mesoporosa de la MCM-41 (Lombardo, 2012; Luechinger, 2005).

Por lo tanto, las medidas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier nos permiten concluir que el tratamiento de funcionalización empleando en forma conjunta APTES y MTMS en tolueno, es efectivo para lograr el anclado covalente de grupos -NH₂ y -CH₃ sobre la superficie de materiales mesoporosos del tipo MCM-41.

5.4.5 Ensayos termogravimétricos (TGA).

Como se describió en el Capítulo II apartado 2.4.5, los ensayos termogravimétricos son útiles para estimar el contenido de grupos funcionales anclados sobre la superficie de un material luego del proceso de funcionalización. Los ensayos termogravimétricos se realizaron siguiendo la metodología detallada en el Capítulo II, pero en flujo de nitrógeno ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

La Figura 68-A muestra las gráficas de los análisis TG y la B presenta las curvas de la primera derivada (1ª DTG) para MCM-41 y MCM-41-NH₂-CH₃. La Tabla 24 muestra el contenido de grupos funcionales junto con los porcentajes de pérdida de agua para las dos muestras estudiadas.



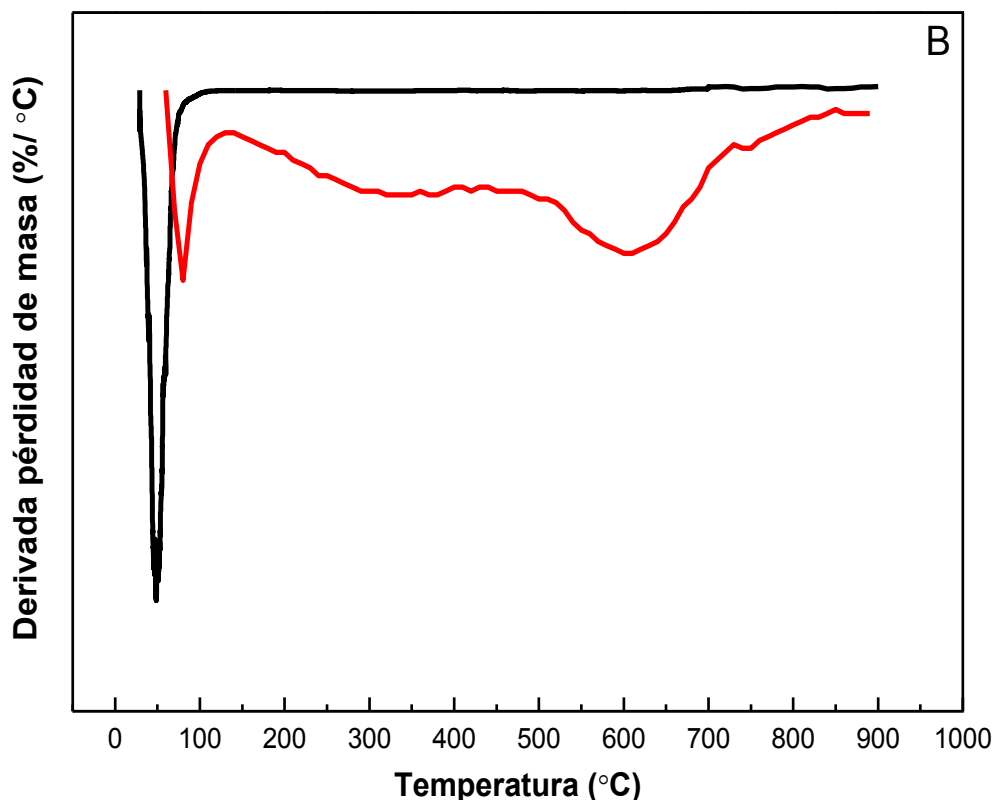


Figura 68. Análisis termogravimétrico de MCM-41 (negro) y MCM-41-NH₂-CH₃ (rojo). (A) Análisis TGA y (B) 1º Derivada.

Para ambas muestras se observa una primera pérdida de masa a bajas temperaturas, en el rango de 40-130°C, la cual es producida por la desorción de moléculas de agua fisisorbidas. El sistema MCM-41 experimenta un máximo de pérdida de agua a los 50°C mientras que para el sólido MCM-41-NH₂-CH₃ la pérdida de agua alcanza su máximo valor a los 80°C (Figura 68-B). Este comportamiento haría pensar que las moléculas de agua fisisorbidas presentan mayor interacción con la superficie de MCM-41-NH₂-CH₃, sin embargo, estas diferencias están directamente relacionadas con el gas utilizado en los ensayos TGA de las muestras estudiadas (Vunain, 2014): aire para MCM-41 y N₂ para MCM-41-NH₂-CH₃. En concordancia con el grado de hidrofobicidad-hidrofilicidad de las superficies (valores de C - Tabla 23) la muestra bi-funcionalizada contiene una cantidad mucho menor de agua fisisorbida que MCM-41, lo cual resulta coherente con una superficie más hidrofóbica y confirma, por otra parte, la existencia de los grupos -CH₃ sobre la superficie de la MCM-41-NH₂-CH₃ tal cual se pudo observar a través de los ensayos de FTIR. La pérdida de agua registrada en MCM-41 fue de ≈ 30.0% y de ≈ 1.0% p/p para MCM-41-NH₂-CH₃.

Por otra parte, el material bi-funcionalizado experimenta una segunda pérdida de masa que comienza alrededor de los 150°C y finaliza cerca de los 850°C. Ésta pérdida de masa

es mínima en MCM-41, mientras que en MCM-41-NH₂-CH₃ representa un 8.8% p/p, y puede ser atribuida a la eliminación de los grupos metilo y aminopropilo superficiales (Szegedi, 2012; Kim, 2005; Hernández-Morales, 2012). Es importante mencionar que entre los 300 y 850°C no solamente ocurre la eliminación de los grupos funcionales -NH₂ y -CH₃, sino que también tiene lugar la condensación de los grupos silanoles (deshidroxilación). Sin embargo, considerando que la pérdida de masa experimentada por MCM-41 debida a este fenómeno es sumamente pequeña, es posible despreciarla sin cometer un error significativo para estimar el porcentaje de masa correspondiente a la presencia de los grupos orgánicos.

Tabla 24. Porcentajes de pérdida de agua y contenido de grupos funcionales estimado por TGA.

	% H ₂ O (p/p)	Contenido de grupos funcionales (%)(p/p)	Contenido de grupos -NH ₂ (mmol g ⁻¹)	Contenido de grupos -CH ₃ (mmol g ⁻¹)
MCM-41	≈30.0	-	-	-
MCM-41-NH ₂	≈3.3	12.7	2.1	-
MCM-41-NH ₂ -CH ₃	≈1.0	8.8	*	*

*No se pudo discriminar entre grupos -NH₂ y -CH₃ utilizando TGA.

Por otro lado, al comparar el contenido de grupos -NH₂ del sistema MCM-41-NH₂ (Tabla 24) con el de los grupos -NH₂ y -CH₃ del sistema bi-funcionalizado, se observa que la muestra bi-funcionalizada presenta un menor porcentaje de grupos funcionales sobre su superficie, aunque la cantidad de silanos puesta en el medio de reacción por gramo de muestra durante el proceso de funcionalización fue cinco veces superior al utilizado para MCM-41-NH₂. Esto puede ser entendido considerando que al hidrolizarse estos silanos (MTMS y APTES) pueden reaccionar entre sí formando estructuras poliméricas (Luechinger, 2005), lo que produce un bloqueo de los poros e impide en mayor medida que el funcionalizante difunda por el interior de los mismos, disminuyendo de esta manera la cantidad de grupos funcionales anclados a la superficie del sistema MCM-41-NH₂-CH₃. Este razonamiento está en concordancia con las variaciones observadas en la propiedades texturales para las muestras funcionalizadas con respecto a MCM-41, como se discutió recientemente.

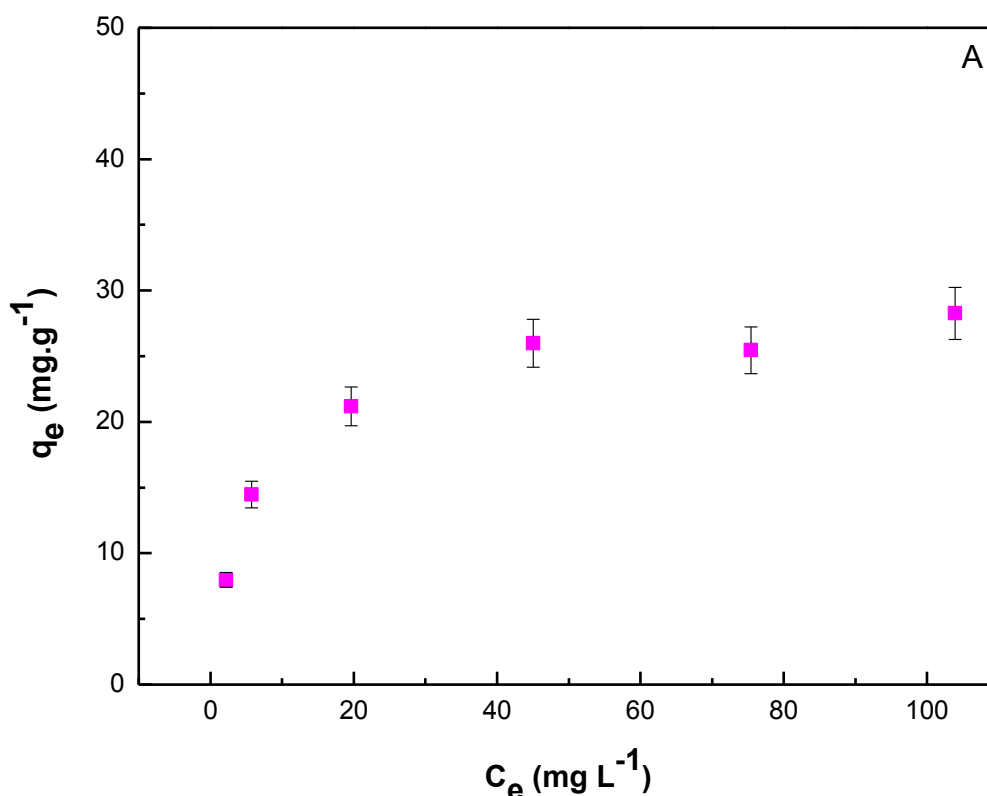
Por último, la pérdida de masa registrada por encima de los 150°C estaría indicando que tanto los grupos -CH₃ y -NH₂ presentes en MCM-41-NH₂-CH₃ y confirmados mediante FTIR,

se encuentran unidos en forma covalente a la superficie del material, ya que de existir grupos -CH₃ o -NH₂ fisisorbidos sobre el sólido, las pérdidas de masa deberían haberse registrado a temperaturas cercanas al punto de ebullición de los precursores silanos utilizados, 104°C y 226°C, respectivamente. De esta manera, los lavados exhaustivos realizados sobre el sólido luego del proceso de funcionalización fueron útiles para remover el exceso de funcionalizantes que pudiera haber quedado fisisorbido.

5.5 Isotermas de Adsorción de Cr(VI).

Con el objetivo de determinar la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) del sistema MCM-41-NH₂-CH₃, se realizó la isoterma de adsorción a 25°C. Para asegurar condiciones de equilibrio los ensayos se realizaron durante 24 horas bajo agitación mecánica a 500 rpm. El valor de pH seleccionado fue de 2.2 ± 0.2 de acuerdo a los datos obtenidos y discutidos en el apartado 3.2.1. La concentración inicial de cromo fue variada entre 10 y 130 mg L⁻¹.

Los resultados de este experimento se pueden observar en la Figura 69, junto con el ajuste realizado aplicando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich.



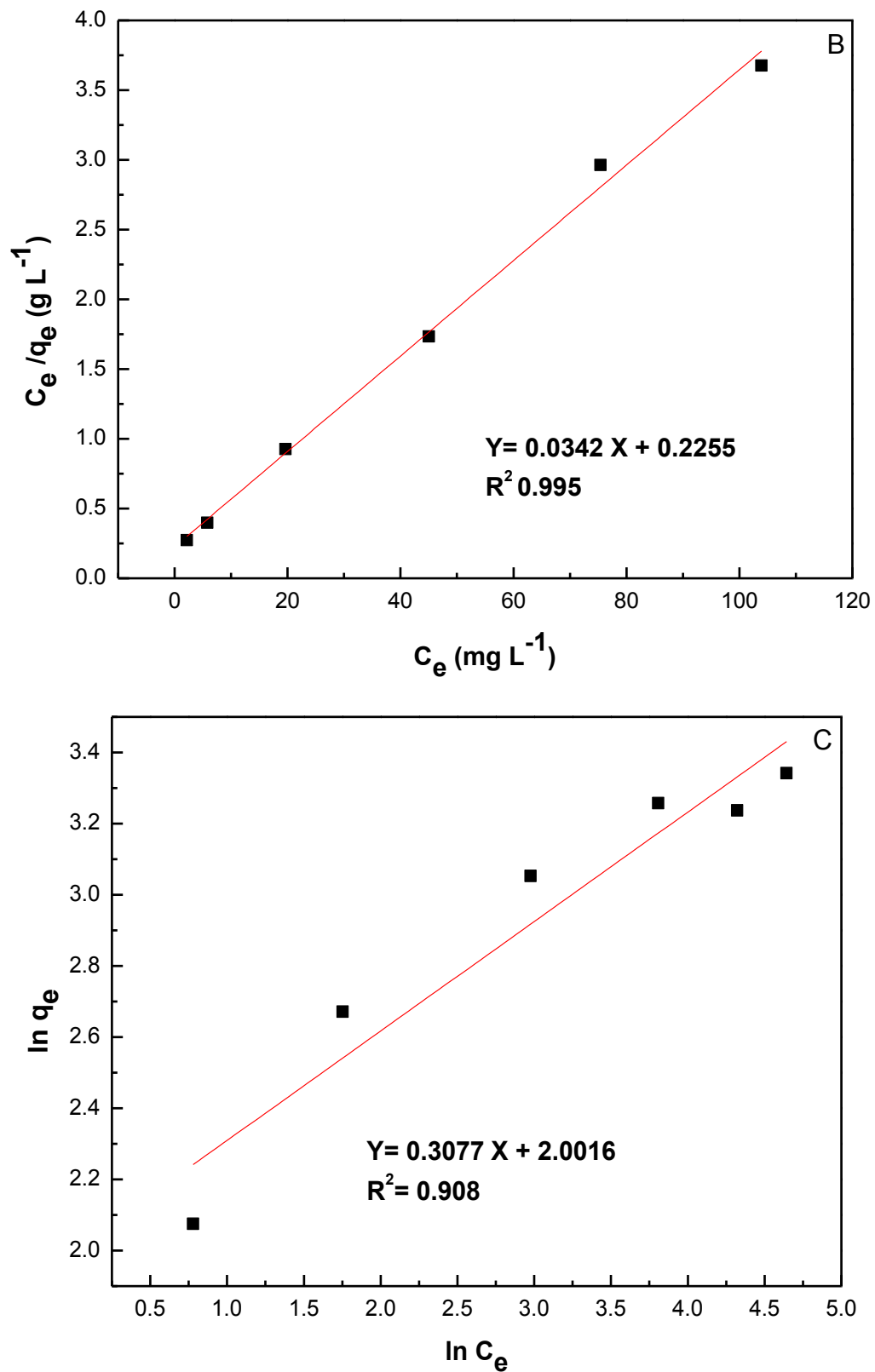


Figura 69. A-Isoterma de adsorción de Cr(VI) utilizando el sistema MCM-41-NH₂-CH₃. B-Ajuste realizado aplicando el modelo de Langmuir; C-Ajuste realizado aplicando el modelo de Freundlich.

Al igual que se observó para MCM-41-NH₂, la isoterma de adsorción de Cr(VI) utilizando MCM-41-NH₂-CH₃ fue mejor ajustada con el modelo de isoterma de Langmuir ($R^2=0.995$), por lo que este modelo fue utilizado para realizar el cálculo de la capacidad máxima de adsorción. De esta manera y utilizando la expresión lineal de la ecuación del modelo de Langmuir, se obtuvo el valor de la capacidad máxima de adsorción (q_m) de Cr(VI) para el sistema MCM-41-NH₂-CH₃:

$$q_m = \frac{1}{\text{pendiente}} \quad \Rightarrow \quad q_m = \frac{1}{0.0342} = 29.2 \text{ mg g}^{-1}$$

$q_m = 29.2 \text{ mg de Cr(VI) por gramo de MCM-41-NH}_2\text{-CH}_3$

Este valor de q_m resultó superior al reportado para otro tipo de materiales adsorbentes, tales como zeolitas modificadas con hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) ($q_m = 1.21 \text{ mg g}^{-1}$) trabajando a pH= 6 (Leyva-Ramos, 2008), partículas magnéticas de óxido de hierro con un $q_m = 4.72 \text{ mg g}^{-1}$ a pH= 2.0 (Meera Sheriffa Begum, 2009), carbones activados obtenidos a partir de fibras de coco a pH= 2.0 $q_m = 21.75 \text{ mg g}^{-1}$ (Mohan, 2005) y también para biomateriales como aserrín con un valor de $q_m = 9.55 \text{ mg g}^{-1}$ (pH= 4.5-6.5) (Baral, 2006).

Sin embargo, al comparar el valor de q_m de MCM-41-NH₂-CH₃ con el del sistema amino-funcionalizado (Capítulo III), se ve claramente que el sistema bi-funcionalizado presenta una disminución de aproximadamente tres veces su valor: 29.2 mg g^{-1} vs 87.7 mg g^{-1} . Esta disminución en la capacidad para remover Cr(VI) está vinculada con el mecanismo de adsorción de cromo, el cual guarda relación directa con las especies químicas superficiales presentes en cada uno de estos sólidos. A continuación se profundizará en alguno de estos aspectos.

5.5.1 Mecanismo de remoción de Cr(VI) utilizando MCM-41-NH₂-CH₃.

En función de la disminución observada en el valor de q_m para el sistema bifuncionalizado respecto del monofuncionalizado, se realizó un estudio para evaluar si este nuevo adsorbente posee la capacidad para reducir Cr(VI) a Cr(III). Se realizaron nuevos ensayos de adsorción de Cr(VI) y se evaluó la presencia de Cr(VI) y Cr(III) en las soluciones luego de dicho tratamiento.

Los ensayos de adsorción fueron realizados por duplicado aplicando la metodología mencionada en el apartado 3.1.1 (Capítulo III). Se trabajó con una solución de Cr(VI) de 130 mg L⁻¹, pH= 2.2 ± 0.2, 25°C con tiempo de agitación (500 rpm) de 24 horas. El pH fue monitoreado en el transcurso de todo el ensayo mediante el uso del pH-metro y se mantuvo constante a través del agregado de gotas de HCl o NaOH concentrado en los casos en los que fue necesario. Transcurridas 24 horas el adsorbente fue separado por centrifugación y se determinó la concentración de Cr(VI) y Cr(III) remanente en solución. La concentración de Cr(VI) se determinó aplicando el método de la 1.5 difenilcarbazida (sección 3.1.1, Capítulo III) mientras que la concentración de Cr(III) se determinó por diferencia entre el contenido de cromo total medido por ICP-OES y la concentración de Cr(VI).

Antes de realizar las mediciones por ICP-OES, se corroboró que los valores de q_m obtenidos a partir de los experimentos realizados con una concentración de 130 mg L⁻¹ de Cr(VI) mostraran valores de adsorción similares al obtenido mediante la isoterma de adsorción. Así, los valores calculados fueron obtenidos aplicando la siguiente ecuación:

$$q_m = \frac{(C_o - C_e)V}{M}$$

q_m = capacidad máxima del metal adsorbida, por unidad de masa del adsorbente (mg g⁻¹).

C_o = Concentración inicial del metal en la solución (mg L⁻¹).

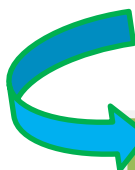
C_e = Concentración del metal en la solución una vez alcanzado el equilibrio (mg L⁻¹).

V = Volumen de solución que fue puesto en contacto con la masa de adsorbente (L).

M = Masa del adsorbente (g).

$$q_m = \frac{(132.3 - 101.6) * 0.015 \text{ L}}{0.0155 \text{ g}} = 29.7 \text{ mg g}^{-1}$$

$$q_m = \frac{(132.3 - 99.6) * 0.015 \text{ L}}{0.0156 \text{ g}} = 31.4 \text{ mg g}^{-1}$$



$q_{m, \text{promedio}}^*$: 30.6 mg de Cr(VI) por gramo de MCM-41-NH₂-CH₃

* $q_{m, \text{promedio}}$: capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) promedio obtenida luego de promediar los valores de q_m de los experimentos realizados con una concentración inicial de 130 mg L⁻¹ de Cr(VI).

La Tabla 25 muestra las concentraciones de Cr(VI) y Cr(III) presentes en el sobrenadante.

Tabla 25. Concentraciones en el sobrenadante en mg L⁻¹ ⁽¹⁾ y parámetros de eficiencia de la adsorción (mg g⁻¹) ⁽²⁾.

	Cromo total ¹	Cr(VI) ¹	Cr(III) ¹	Cromo removido ^{2,a}	Cr(VI) eliminado ^{2,b}
MCM-41-NH₂-CH₃	101.5	100.6	0.9	28.5	29.4

a- [miligramos de Cr(III) + miligramos de Cr(VI)] adsorbidos por gramo de MCM-41-NH₂-CH₃.

b- [Cr(VI)_{concentración inicial en solución} - Cr(VI)_{concentración final en solución}].

Se observa que el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ muestra una capacidad casi nula para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en comparación con el sistema MCM-41-NH₂, el cual presentó una reducción de la especie hexavalente a la trivalente de aproximadamente un 60% (Tabla 5, Capítulo III).

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos anteriores revelan que la eliminación de cromo hexavalente a través de un mecanismo mixto de adsorción-reducción de Cr(VI), estaría directamente relacionada con la presencia, al mismo tiempo, de grupos

aminopropilo y silanoles sobre la superficie del adsorbente. Cuando los grupos silanoles superficiales se encuentran interactuando con otras especies, como por ejemplo cationes, o cuando han sido reemplazados en su mayoría por otras especies químicas, como ser grupos -CH₃, en el sólido MCM-41-NH₂-CH₃, la capacidad para reducir Cr(VI) a Cr(III) resulta inhibida.

En el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ la situación esquematizada en la Figura 35-B (Capítulo III) con grupos silanoles protonados vecinos a los grupos (-NH₃⁺) (MCM-41-NH₂ en un medio acuoso de pH= 2.0), será reemplazada por grupos (-NH₃⁺) rodeados de grupos (-CH₃). En estas condiciones, la atracción electrostática entre el grupo -OH del HCrO₄⁻ y el silanol protonado será reemplazada por una repulsión entre grupos hidrofílico-hidrofóbico. Por lo tanto, la ruptura del enlace Cr-OH no ocurriría y el sistema perdería la capacidad de reducir el Cr(VI) a Cr(III) (Figura 70).

Además, como ya fue descrito para el sistema MCM-41-NH₂, el Cr(III) es liberado a la solución pero un porcentaje del mismo es recapturado formando una segunda capa adsorbida mediada por los iones HCrO₄⁻ que no se reducen. En MCM-41-NH₂-CH₃ la ausencia de reducción traerá como consecuencia que no se producirá dicha capa “extra” de adsorción y en consecuencia la cantidad total de cromo adsorbida resultará inferior.

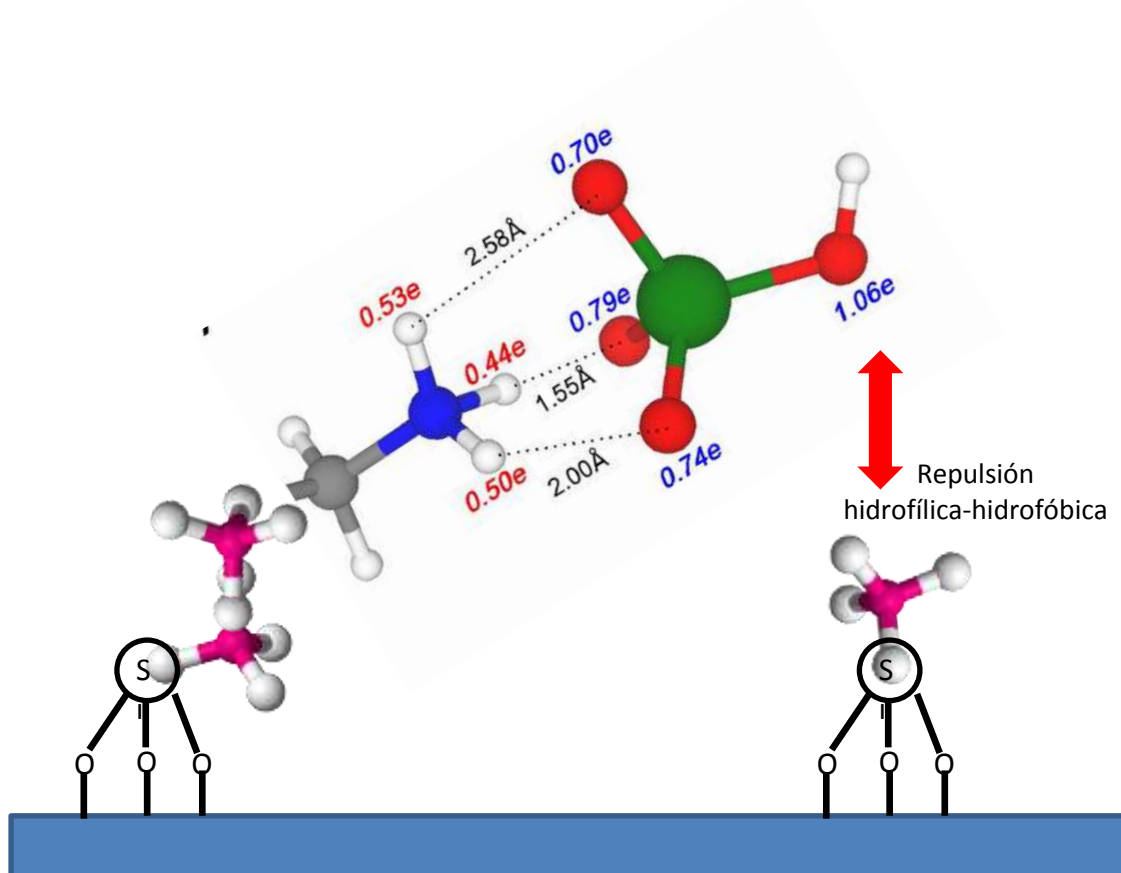


Figura 70. Esquema de la repulsión hidrofílica-hidrofóbica entre el HCrO₄⁻ y el grupo -CH₃.

5.6 Conclusiones.

Las técnicas de DRX y adsorción-desorción de N₂ permiten concluir que el sistema mesoporoso bi-funcionalizado, denominado MCM-41-NH₂-CH₃, posee las características estructurales típicas de un sólido mesoporoso tipo MCM-41, con diámetros de poro del orden de 2.8 nm, distribuciones de tamaño de poro monomodales y estrechas, con un ordenamiento hexagonal de los mismos y valores de superficie específicas del orden de 700 m² g⁻¹. Los análisis SEM mostraron que el sólido se encuentra constituido por partículas con morfología esférica y presentan un diámetro promedio de aproximadamente 500 nm.

Los valores de la constante C, FTIR, TGA y XPS permitieron confirmar que el tratamiento post-síntesis, realizado utilizando una mezcla APTES/MTMS en tolueno, conduce al anclado covalente de grupos -NH₂ y -CH₃.

Los ensayos de adsorción de Cr(VI) realizados utilizando MCM-41-NH₂-CH₃ mostraron valores de remoción en el orden de los 30.0 mg por gramo de adsorbente. La disminución en el valor de q_m en comparación con el sistema MCM-41-NH₂, está relacionada con la incorporación del grupo funcional -CH₃ y así con la inhibición de la capacidad para reducir Cr(VI) a Cr(III).

Por último, se concluye que el proceso de adsorción de Cr(VI) de una matriz acuosa utilizando el sistema bi-funcionalizado se produce mayoritariamente a través de interacciones electrostáticas entre los iones HCrO₄⁻ presentes en la solución y los grupos (-NH₃⁺) de la superficie de la MCM-41-NH₂-CH₃. Asimismo, el comportamiento mostrado por la MCM-41-NH₂-CH₃ pone de manifiesto que los silanoles protonados, vecinos a los (-NH₃⁺), ejercen un rol fundamental en el proceso de reducción de Cr(VI)/Cr(III), ya que cuando los mismos son reemplazados por grupos (-CH₃) la capacidad de reducción del adsorbente bi-funcionalizado resulta inhibida. Resulta interesante que, manteniendo la descripción propuesta para explicar el mecanismo de adsorción-reducción del Cr(VI) con el sistema MCM-41-NH₂, es posible justificar la ausencia de reducción con el sistema bifuncionalizado, MCM-41-NH₂-CH₃. Así, cuando las atracciones electrostáticas entre los aniones HCrO₄⁻ adsorbidos y los silanoles protonados son reemplazadas por una repulsión entre los grupos hidrofílicos (-OH del HCrO₄⁻) y los grupo hidrofóbicos generados por la metilación de los silanoles, el enlace Cr-OH no resultaría debilitado y la reducción del Cr(VI) sería impedida.

5.7 Referencias.

- **Anderson**, R.; Goff, J.; Imamura, A.; Kimble, Ed.; Lockwood, G.; Matisons, J.; Pan, Y.; Reinert, M. "Silicon Compounds: Silanes and Silicones. A Survey of Properties and Chemistry". 3rd Edition Edited by Barry Arkles & Gerald L. Larson Copyright© 2013 by Gelest, Inc., Morrisville, PA
- **Balbuena**, P.E.; Gubbins, K.E. Langm. 9 (1993) 1801.
- **Baral**, S. S.; Das, S. N.; Rath, P. Biochem. Eng. J. 31 (2006) 216.
- **Brau**, K.; Pochert, A.; Michaela Beck, M.; Fiedler, R.; Gruber, J.; Lindén, M. J. Sol-Gel Sci Technol. (2016) DOI 10.1007/s10971-016-4053-9.
- **Meera Sheriffa Begum**, K. M.; Anantharaman, N. Adsorption Science & Technology 27 (2009) 701.
- **Chen-Yang**. Electrochim. Acta. 50 (2005) 1. F1-F4.
- **Chiarakorn**, S.; Areerob, T.; Grisdanurak, N. Sci. Tech. Advanc. Mats 8 (2007) 110.
- **Calvo**, A.; Angelome, P.C.; Sanchez, V.M.; Scherlis, D.A.; Williams, F.J.; Soler-Illia, G.J.A.A. Chem. Mater. 20 (2008) 4661. +
- **Colthup**, Norman B.; Daly, Lawrence H.; Wiberley, Stephen E. "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 3th ed. (1990). Academic Press Inc. San Diego, CA, EEUU.
- **Giles**, C. H.; D'Silva, A. P.; Easton, I. A. J. Coll. Interf. Sc. 47 (1974) 766.
- **Groen**, J.C.; Peffer, L.A.A.; Perez-Ramirez, J. Micropor. Mesopor. Mat. 60 (2003) 1.
- **Grün**, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Microp. Mesop. Mat. 27 (1999) 207.
- **Leyva-Ramos**, R.; Jacobo-Azuara, A.; Diaz-Flores, P.E.; Guerrero-Coronado, R.M.; Mendoza-Barron, J.; Berber-Mendoza, M.S. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 330 (2008) 35.
- **Lombardo**, M. V.; Videla, M.; Calvo, A.; Requejo, F.G.; Soler-Illia, G.J.A.A. J. Hazard. Mater. 223– 224 (2012) 53.
- **Luechinger**, M.; Prins, R.; Pirngruber, G. D. Microp. Mesop. Mats. 85 (2005) 111.
- **Mercier**, L.; Pinnavaia, T.J. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2749.
- **Mokaya**, R. J. Phys. Chem. B 103 (1999) 10204.
- **Lombardo**, M. V.; Videla, M.; Calvo, A.; Requejo, F.G.; Soler-Illia, G.J.A.A. J. Hazard. Mater. 223 (2012) 53.
- **Mohan**, D.; Pittman Jr., C.H. J. Hazard. Mater. 137 (2006) 762.

- **Mercier**, L.; Pinnavaia, T.J. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2749.
- **Ojeda**, M., Pérez-Alonso, F.J., Terreros, P., Rojas, S., Herranz, T., López Granados, M., García Fierro, J.L. Langmuir 22 (2006) 3131.
- **Ryoo**, R.; Jun, S.; J. Phys. Chem. B 101 (1997) 317.
- **Sing**, K. S.W.; Everett, D. H.; Haul; R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603
- **Slowing**, I.I.; Vivero-Escoto, J.L.; Trewyn, B.G.; Lin, V.S. J. Mater. Chem. 20 (2010) 7924.
- **Thommes**, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051.
- **Vunain**, E.; Opembe, N. N.; Jalama, K.; Mishra, A. K.; Meijboom, R. J. Therm Anal Calorim (2014) 115 (2014) 1487.
- **Walcarius**, A.; Etienne, M.; Lebeau, B. Chem. Mater. 15 (2003) 2161.
- **Wang**, J.; Zheng, S.; Shao, Y.; Liu, J.; Xu, Z.; Zhu, D. J. Coll. Interf. Sc. 349 (2010) 293.
- **Wang**, L.; Shao, Y.; Zhang, J.; Anpo, M. Microp. Mesop. Mats. 100 (2007) 241.
- **Yang**, H.; Zhang, G.; Hong, X.; Zhu, Y. Microp. Mesop. Mats. 68 (2004) 119.
- **Yuan**, Q.; Chi, Y.; Yu, N.; Zhao, Y.; Yan, W.; Li, X.; Dong, B. Mats. Reser. Bullet. 49 (2014) 279.
- **Yoshitake**, H.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. Chem. Mater. 14 (2002) 4603.

Capítulo VI:

**Reutilización del sistema
MCM-41-NH₂-CH₃.
Estabilidad del sólido bi-
funcionalizado.**

Capítulo 6

Reutilización del sistema MCM-41-NH₂-CH₃. Estabilidad del sólido bi-funcionalizado.

6.1 Introducción.

En el Capítulo 5 se presentó la síntesis y caracterización del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ junto con los experimentos de adsorción de Cr(VI). En este capítulo se describen los ensayos de adsorción y posterior desorción de Cr(VI) con el objetivo de testear la capacidad del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ para ser utilizado repetidas veces. Asimismo, se evalúa la estabilidad química y estructural de este adsorbente en el transcurso de los sucesivos ciclos de uso-reuso. Se comparan los resultados obtenidos de estos ensayos con los del sistema MCM-41-NH₂, con el fin de determinar el impacto del grupo -CH₃ sobre la estabilidad de los adsorbentes basados en sílice.

6.2 Diseño experimental.

6.2.1 Ensayos de reutilización del sistema MCM-41-NH₂-CH₃.

Para realizar estos experimentos primero se realizó un ensayo de adsorción a pH= 2.2 ± 0.2, 25°C, con una concentración inicial de 10 mg L⁻¹ y durante 15 minutos, siguiendo la metodología detallada en el apartado 3.1.1 (Capítulo III). Transcurrido este período de tiempo se separó el sólido por centrifugación (esta muestra se denominó MCM-41-NH₂-CH₃-Cr) y se determinó la concentración de Cr(VI) remanente en el sobrenadante. Luego del ensayo de adsorción, el sólido MCM-41-NH₂-CH₃-Cr se puso en contacto con 15 mL de una solución de NaOH pH= 10.0 ± 0.2 y se agitaron los tubos con la MCM-41-NH₂-CH₃-Cr durante 120 minutos a 500 rpm. Al cabo de 120 minutos el adsorbente se separó nuevamente por centrifugación y se determinó el contenido de Cr(VI) liberado en la solución. Teniendo en cuenta que el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ no posee capacidad para reducir Cr(VI) a Cr(III), como se estableció en el Capítulo V, no se evaluó el contenido de Cr(III) presente en el sobrenadante.

Los ciclos de adsorción-desorción de Cr(VI) se repitieron tres veces, completando de esta manera un total de cuatro ciclos uso-desorción. Todos los ensayos fueron realizados por duplicado y los resultados promedio fueron expresados como porcentaje de adsorción o de desorción.

6.3 Reutilización de MCM-41-NH₂-CH₃: Ciclos de adsorción-desorción de Cr(VI).

La Figura 71 muestra los porcentajes de cromo hexavalente removido y desorvido para los cuatro ciclos de adsorción-desorción realizados con MCM-41-NH₂-CH₃. El porcentaje de adsorción de Cr(VI) disminuyó desde un 82% en el primer ciclo hasta un 75% al concluir el cuarto ciclo. Los porcentajes de desorción experimentaron una disminución desde 86% hasta 74% al concluir el último ciclo.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en la Figura 71, se evidencia que en el primer ciclo de desorción no se logra desorber completamente el Cr(VI) adsorbido, ya que se liberan únicamente 7.1 mg L⁻¹ de Cr(VI) del total del Cr(VI) adsorbido por el sólido (8.2 mg L⁻¹ de Cr(VI)), generando así un remanente de Cr(VI) sobre la superficie del adsorbente en los sucesivos ciclos de adsorción. Este remanente de Cr(VI) presente en la superficie de MCM-41-NH₂-CH₃ estaría disminuyendo la cantidad de sitios de adsorción disponibles o vacantes para interactuar con los iones HCrO₄⁻ en el siguiente ciclo de adsorción, disminuyendo de esta manera el porcentaje de adsorción.

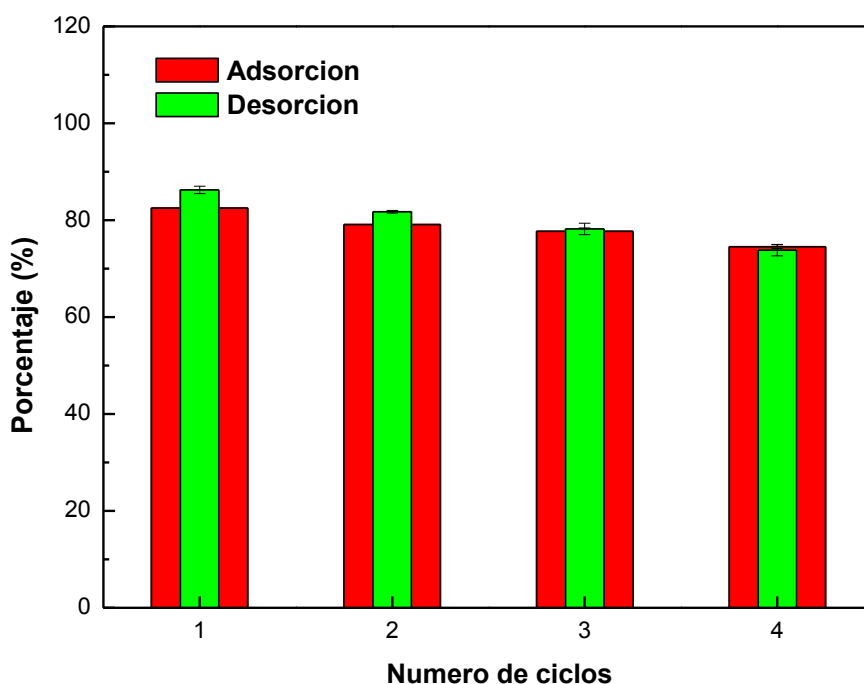


Figura 71. Ciclos de adsorción-desorción utilizando MCM-41-NH₂-CH₃ para Cr(VI).

Es importante mencionar que en las condiciones en las cuales fueron realizados los ensayos de desorción (120 minutos a pH= 10 ± 0.2 NaOH_(ac)), materiales aminopropil modificados a base de sílice experimentan disolución de su estructura mesoporosa como también “*leaching*” de grupos funcionales -NH₂. Esto quedó demostrado en el Capítulo 4 donde, por ejemplo, el sistema MCM-41-NH₂ mostró una pérdida en su capacidad de adsorción durante los sucesivos ciclos de regeneración. Sin embargo, al comparar los resultados de estos experimentos con los obtenidos para el sistema MCM-41-NH₂, se ve claramente que el sólido MCM-41-NH₂-CH₃ estaría sufriendo un menor deterioro. Así, los cambios registrados en los porcentajes de adsorción a lo largo de los 4 ciclos estudiados fueron del orden del 7% para MCM-41-NH₂-CH₃ frente a un 20% en la capacidad de adsorción para MCM-41-NH₂. Estos resultados indicarían que la incorporación del segundo grupo funcional, -CH₃, estaría ejerciendo un efecto protector sobre el proceso de hidrólisis Si-O-Si y sobre el *leaching* de grupos -NH₂. Una discusión más detallada sobre este comportamiento será estudiada en detalle en el siguiente apartado.

En conclusión, los resultados mostrados en la Figura 71 indican que el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ sintetizado en este trabajo de Tesis puede ser utilizado repetidas veces para la adsorción-desorción de Cr(VI) con mínimos cambios en su capacidad para remover este metal, manteniendo, aún después de 4 ciclos de uso-regeneración una capacidad para adsorber Cr(VI) en el orden del 92.7% respecto de la original.

6.4 Estabilidad del sistema MCM-41-NH₂-CH₃.

La incorporación de grupos amino sobre la superficie del sistema MCM-41 permite obtener un material híbrido orgánico-inorgánico, el cual posee la particularidad de que las especies químicas superficiales pueden ser moduladas a voluntad a través de cambios en el pH de las soluciones a tratar (Yokoi, 2012). En este sentido, estos sólidos híbridos presentan valores de pKa en el rango 9-10 (Saad, 2007) lo cual indica que el número de las especies -NH₃⁺ superficiales aumentan cuando el pH disminuye, alcanzando los mayores valores a pHs menores que 3.0. La presencia de grupos -NH₃⁺ permite que estos sólidos puedan interaccionar con aniones logrando retenerlos sobre su superficie. Un ejemplo de esto, es la adsorción HCrO₄⁻ por MCM-41-NH₂ a pH= 2.2 ± 0.2 .

Sin embargo, y como se mencionó en el Capítulo IV, los cambios de pH en las soluciones empleadas para remover cationes o desorber los aniones adsorbidos (pHs > 7.0), hacen disminuir la estabilidad química y estructural de materiales adsorbentes sintetizados a base de sílice. En función de esto, resulta necesario evaluar la estabilidad del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ para determinar posibles cambios a nivel estructural y químico que pudieran ocurrir durante un proceso de reutilización y encontrarle explicación a las diferencias que se observaron entre los ciclos de uso-regeneración-uso de los sistemas mono y bi-funcionalizado. Para ello, los resultados de caracterización del sólido bi-funcionalizado serán comparados con los de MCM-41-NH₂ (Capítulo IV) con el objetivo de determinar y comprender el rol del segundo agente funcionalizante (-CH₃) sobre la estabilidad de este tipo de adsorbentes.

6.4.1 Diseño experimental.

Con el objetivo de evaluar la estabilidad del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ se simularon las condiciones de regeneración necesarias para desorber aniones como el Cr(VI) (pH= 10.0) o para adsorber cationes como Zn(II) (pH= 7.0). Para ello, el sólido MCM-41-NH₂-CH₃ se mantuvo bajo agitación magnética en una solución acuosa de NaOH 1.10⁻⁴ M (pH= 10.0 ± 0.2) por un tiempo de 1 y 8 horas empleando una relación masa de adsorbente/volumen de solución de 1mg mL⁻¹ y utilizando 350 mg del sólido para cada ensayo. Los experimentos fueron realizados a 25°C y el pH de las soluciones se mantuvo constante en un valor de pH= 10.0 ± 0.2 mediante el agregado de gotas de NaOH 0.01 M cuando fue necesario.

Una vez concluidos los ensayos, los sólidos fueron recuperados por centrifugación y posteriormente se secaron en estufa a 80°C. Las muestras obtenidas se denominaron: MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH10 (tratamientos de 1 hora y 8 horas a pH= 10.0 ± 0.2 respectivamente). En ambos casos una porción de la muestra fue guardada para los ensayos de caracterización. La parte restante del sólido obtenido se utilizó en nuevos ensayos de remoción para evaluar la capacidad de adsorción de Cr(VI) de las muestras luego del tratamiento con NaOH, y de esta manera profundizar lo evaluado y discutido en el apartado 6.3. Es importante mencionar que al igual que para los experimentos con MCM-41-NH₂, el tiempo máximo del tratamiento de 8 horas fue establecido considerando los cuatro tratamientos de regeneración para las muestras que adsorbieron Cr(VI) (120 minutos para cada ensayo de desorción de Cr(VI)).

6.4.2 Caracterización de MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10.

La caracterización se realizó utilizando difracción de rayos X a bajos ángulos, isoterma de adsorción-desorción de N₂, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y ensayos termogravimétricos. Todas las determinaciones fueron realizadas en las mismas condiciones y empleando los mismos procedimientos descritos en el Capítulo II*.

6.4.2.1 Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX).

Con el objetivo de verificar si luego de los tratamientos de 1 y 8 horas a pH= 10.0 ± 0.2 la estructura de arreglo hexagonal de poros típica del sistema MCM-41 se mantenía, se obtuvieron los difractogramas de rayos-X a bajos ángulos.

En la Figura 72 se muestran los DRX de MCM-41-NH₂-CH₃ (repetición del mostrado en la Figura 62), MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10. Los sólidos tratados bajo condiciones alcalinas dieron lugar a un pico principal de difracción intenso a 2.5° al igual que MCM-41-NH₂-CH₃. Las señales de baja intensidad, entre 4° y 6°, de las dos muestras tratadas en medio alcalino fueron menos intensas que las de MCM-41-NH₂-CH₃ (Inserto- Figura 72).

La distancia promedio entre los centros de poros vecinos (a_0) y el espaciamiento interplanar (d) se muestran en la Tabla 26. Puede observarse que los valores son idénticos entre sí, tanto el ángulo de difracción del pico principal (plano d_{100}) como en los valores calculados de a_0 y d para MCM-41-NH₂-CH₃, MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10. Los resultados obtenidos por esta técnica (DRX) indican que luego de los tratamientos de 1 y 8 horas con una solución de NaOH (pH= 10.0 ± 0.2) la estructura mesoporosa característica de MCM-41 no se ve alterada significativamente en ambos sólidos.

*Nota: Se incluyen los datos de caracterización del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ con el objetivo de facilitar la comparación con las muestras tratadas en condiciones alcalinas.

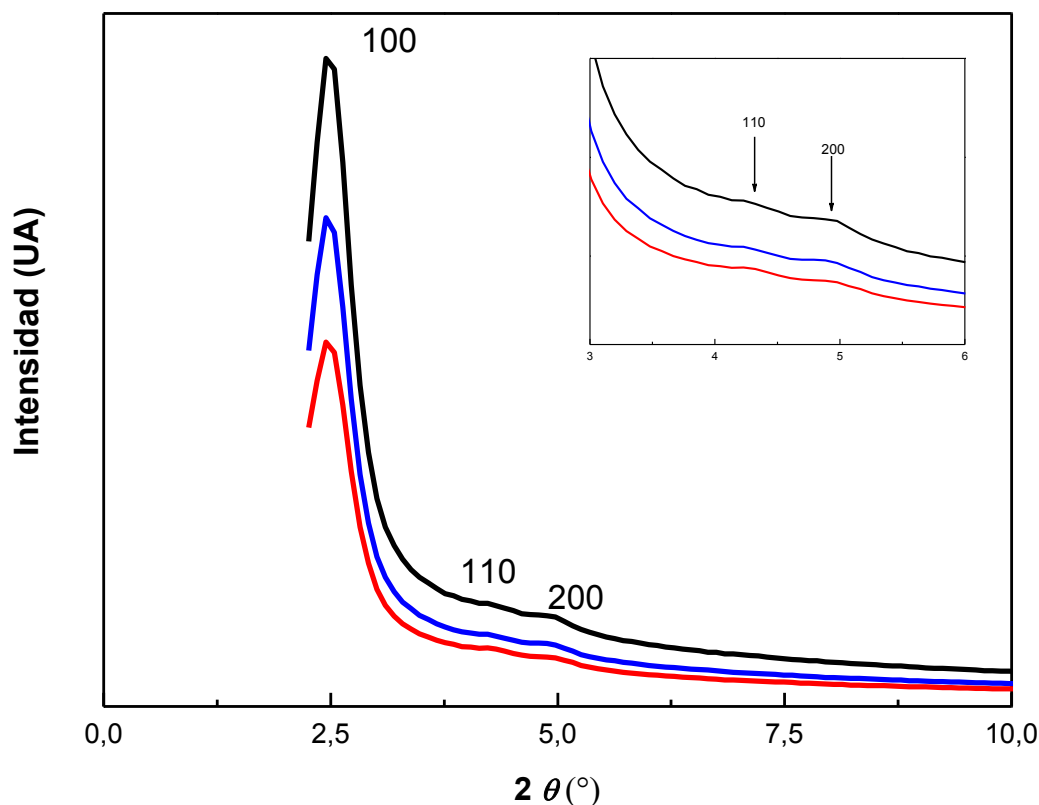


Figura 72. Patrones de DRX a bajos ángulos: MCM-41-NH₂-CH₃ (negro), MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 (azul) y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 (roja). El inserto corresponde a una ampliación de la zona de 2θ entre 3° y 6°.

Tabla 26. Parámetros estructurales obtenidos a partir de los difractogramas de DRX.

<i>Material</i>	<i>2θ</i>	<i>d₁₀₀ (nm)</i>	<i>a₀ (nm)</i>
MCM-41-NH ₂ -CH ₃	2.5°	3.5	4.0
MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -1h-pH 10	2.5°	3.5	4.0
MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -8h-pH 10	2.5°	3.5	4.0

6.4.2.2 Adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas para MCM-41-NH₂-CH₃, MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 pueden observarse en la Figura 73. En la Tabla 27 se muestran los valores de las propiedades texturales obtenidos para MCM-41-NH₂-CH₃, MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10.

Según la clasificación de IUPAC las tres isothermas obtenidas son tipo IV-b, las cuales son características de materiales mesoporosos (Thommes, 2015). La ausencia de “loop” de

histéresis está asociada con la ocurrencia de un proceso de adsorción-desorción reversible, lo cual indicaría la presencia de poros con diámetros inferiores a los 4 nm (Villarroel-Rocha, 2011; Groen, 2003; Thommes, 2015) como se mencionó en el Capítulo V.

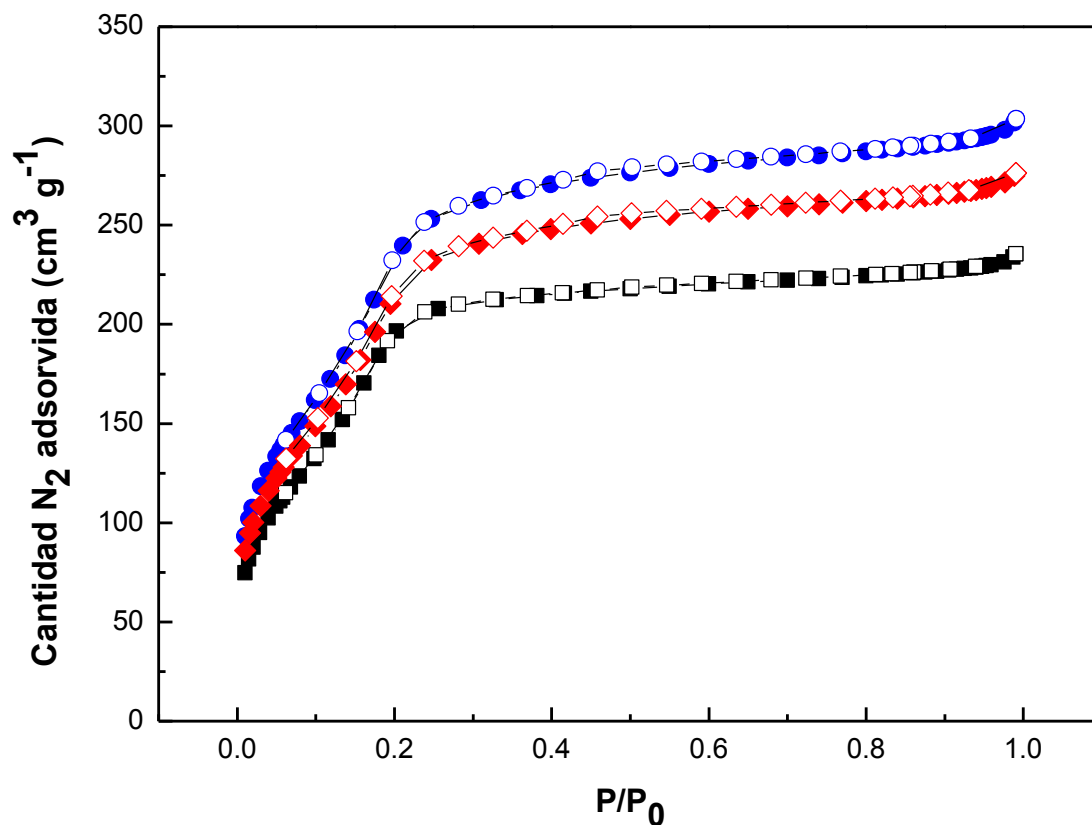


Figura 73. Isotherma de adsorción/desorción de N₂ para MCM-41-NH₂-CH₃ (negro), MCM-41-NH₂-CH₃ -1h- pH 10 (azul) y MCM-41-NH₂-CH₃ -8h- pH 10 (roja).

Tabla 27. Propiedades texturales de los sólidos tratados a pH= 10.0 ± 0.2, 1 y 8 horas.

	S_g (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	D_p (nm) BJH-KJS	Espesor de pared (nm)	C
MCM-41-NH ₂ -CH ₃	702	0.36	2.80	1.4	39
MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -1h- pH 10	827	0.47	2.80	1.4	43
MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -8h- pH 10	750	0.43	2.90	1.3	45

S_g : Área superficial específica (BET)

V_p : Volumen de poro calculado por el método de Gurvich

D_p : Diámetro de poro (BJH-KJS)

C: constante de la ecuación de BET

Las isotermas de los sólidos tratados en condiciones alcalinas (MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10) presentan una forma similar a la del sistema MCM-41-NH₂-CH₃. Sin embargo, se aprecian cambios en cuanto a los valores de superficie específica y volumen de poro. La superficie específica calculada mediante el modelo de BET mostró un incremento del orden del 18% para MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y del 7% para MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10, mientras que el volumen de poro aumentó un 30% para MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y un 19% para MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 en comparación con MCM-41-NH₂-CH₃. El mayor aumento registrado en el volumen de poro y superficie específica para MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 en comparación con la muestra tratada 8 horas en condiciones alcalinas, indicaría un proceso típico de desbloqueo de poro, dado que el mismo ocurre sin modificaciones significativas en cuanto a los valores de diámetro de poro (Tabla 27). Este proceso de desbloqueo de poro puede ser entendido considerando que las cantidades de agentes silano introducidos en el proceso de *post-grafting* fueron cinco veces las utilizadas en la obtención de MCM-41-NH₂. Como se mencionó anteriormente, cantidades crecientes de agentes funcionalizantes durante el proceso de modificación superficial pueden producir bloqueo de poros debido a la ocurrencia de polimerización o por medio de un proceso de oligomerización de los silanos que no reaccionaron con los -OH superficiales del material (Luechinger, 2015).

Por otra parte, el sistema MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH10 mostró un menor incremento en los dos parámetros mencionados anteriormente en comparación con el sólido MCM-41-NH₂-CH₃. Este menor aumento podría explicarse, además del mencionado proceso de desbloqueo de poros, teniendo en cuenta que hubo un pequeño incremento en la tortuosidad del sistema debido al deterioro parcial de la estructura porosa (Etienne, 2002). Este aumento en la tortuosidad del sólido poroso se debe al mayor tiempo de contacto entre el adsorbente y la solución alcalina, y debido también a la mayor presencia de grupos Si-OH producto del desbloqueo de poro, el cual deja expuesta una mayor superficie interna, antes inaccesible, con presencia exclusiva de grupos Si-OH, y por otro lado, debido al proceso de *leaching* de grupos -NH₂ y -CH₃. Este comportamiento se puede apreciar claramente en la Figura 74.

Todas estas consideraciones, que se esquematizan en la Figura 74, permitirían explicar las variaciones observadas en el volumen de poro y superficie específica de las dos muestras tratadas con NaOH_(ac).

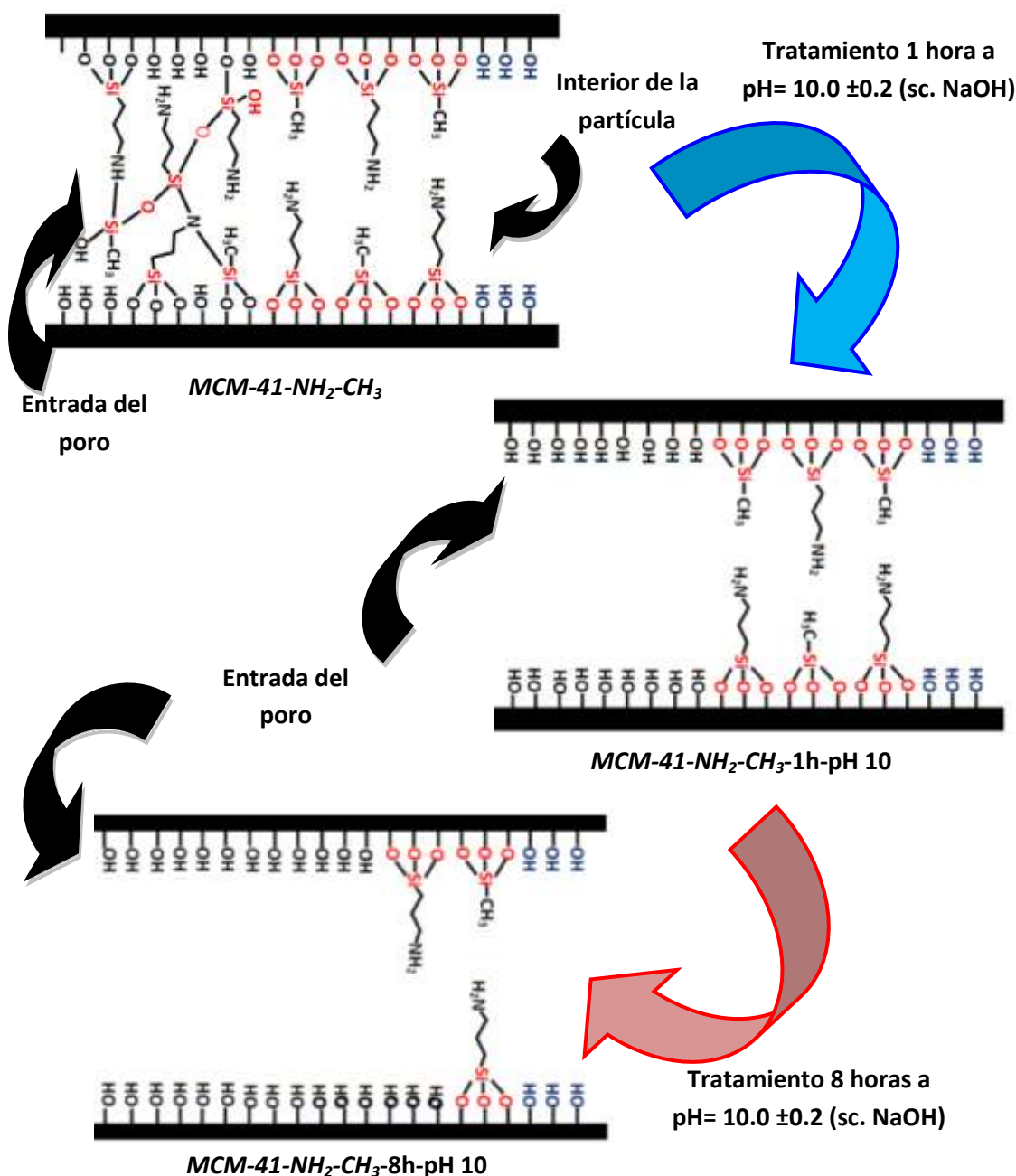


Figura 74. Esquema de los procesos que ocurren al poner en contacto el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ con una solución alcalina de NaOH pH= 10.0 ± 0.2 durante 1 y 8 horas.

Si analizamos los valores de la constante C reportados en la Tabla 27, podemos observar que las muestras tratadas en condiciones alcalinas presentan mayores valores que la muestra fresca. Así, el sistema MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH10 mostró un incremento del 10% mientras que MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH10 aumentó su valor en un 15%. Considerando que la

magnitud de la constante C, como ya se mencionó en capítulos anteriores, es indicativa de la hidrofiliidad-hidrofobicidad del sólido, este incremento indicaría que los tratamientos alcalinos realizados generaron un aumento de la hidrofiliidad superficial de estos materiales. Teniendo en cuenta que las especies químicas superficiales en el sistema en estudio son mayoritariamente Si-O-Si-(CH₂)₃-NH₂, Si-O-Si-CH₃ y un pequeño porcentaje de grupos Si-OH, debidos en parte al proceso de desbloqueo de poro mencionado anteriormente, este cambio sería un indicador de ocurrencia de *leaching* de grupos funcionales -NH₂ y -CH₃ sumado al fenómeno de apertura de poro antes mencionado y esquematizado en la Figura 74. Así, los sistemas MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 presentan una superficie interna más hidrofílica (Rosenholm, 2007) debido a la mayor cantidad de grupos Si-OH respecto de la muestra inicial. Estos incrementos mencionados se encuentran en plena concordancia con los procesos ocurridos durante el tratamiento alcalino los cuales fueron esquematizados en la Figura 74.

Si comparamos la variación en los valores C para este sistema con la registrada para MCM-41-NH₂ (Tabla 19, Capítulo 4), podemos concluir que el cambio aquí registrado es varias veces menor al observado para el sistema amino-funcionalizado, indicando, por un lado, que las muestras bi-funcionalizadas poseen una superficie más hidrofóbica y por el otro, y más importante en función del objetivo planteado al inicio del capítulo, que el sistema bi-funcionalizado tiene una superficie más estable. Este comportamiento pone de manifiesto que el contenido de grupos Si-OH en las muestras bi-funcionalizadas es menor, debido en parte al menor proceso de *leaching* de grupos funcionales. En este sentido, la presencia de un segundo grupo funcional -CH₃ sobre la superficie de MCM-41-NH₂ estaría ejerciendo un efecto protector sobre la hidrólisis de la sílice y la pérdida de grupos funcionales, ya que al poseer una superficie más hidrofóbica, el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ repele en mayor medida las moléculas de agua, las cuales actúan como catalizadores durante el proceso de hidrólisis Si-O-Si (Etienne, 2003). Un esquema de este proceso ha sido mencionado en el Capítulo 4, Figura 53.

Esta observación está en plena concordancia con los resultados registrados en los ensayos de adsorción por ciclos discutidos previamente, ya que de esta manera se evita en cierta medida la pérdida de los grupos amino que son los responsables de interactuar con el HCrO₄⁻ en solución y retenerlo sobre la superficie del adsorbente.

Utilizando los datos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se calculó la distribución de tamaño de poros utilizando el modelo BJH-KJS descrito en el Capítulo II. Como puede observarse en la Figura 75 ambas curvas muestran una distribución estrecha y monomodal al igual que MCM-41-NH₂-CH₃. El cálculo del diámetro de poro promedio fue de 2.8 nm para MCM-41-NH₂-CH₃, 2.8 nm para MCM-41-NH₂-CH₃-1h- pH 10 y 2.9 nm para MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 (Tabla 27).

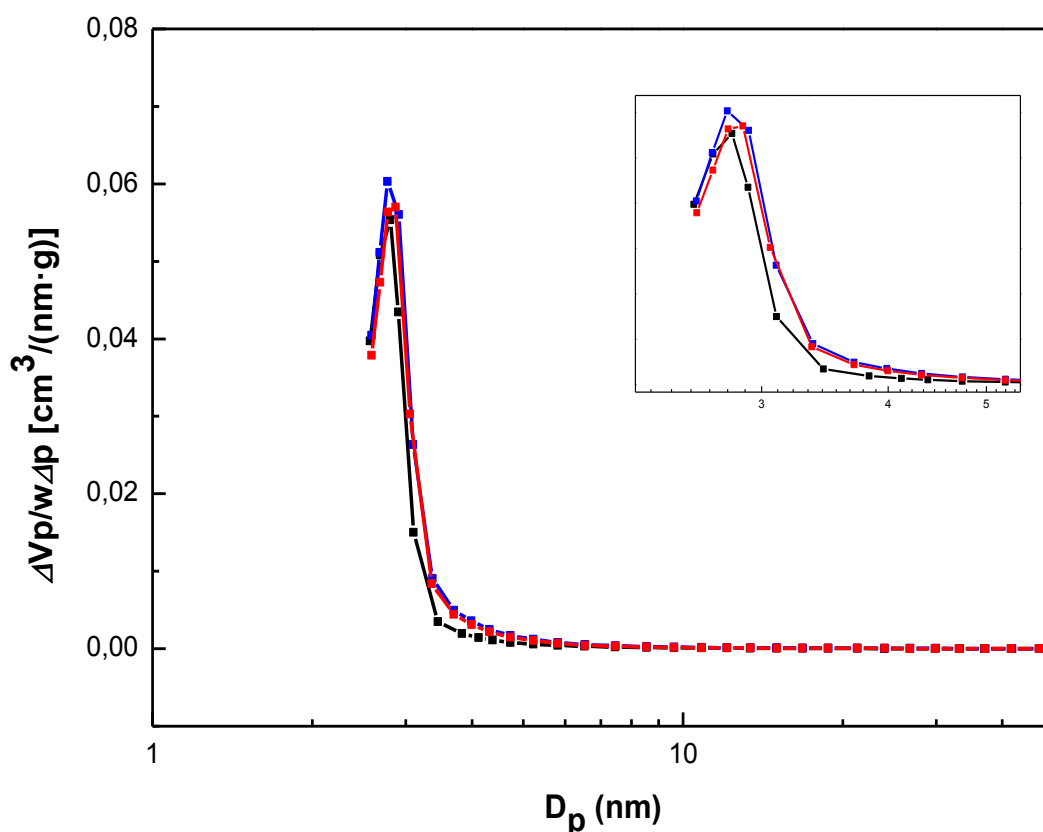


Figura 75. Distribución de diámetro de poro de MCM-41-NH₂-CH₃ (negro), MCM-41-NH₂-CH₃ - 1h-pH 10 (azul) y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 (roja) calculados empleando el modelo de BJH-KJS. El inserto corresponde a una ampliación de la zona 2 - 5 nm.

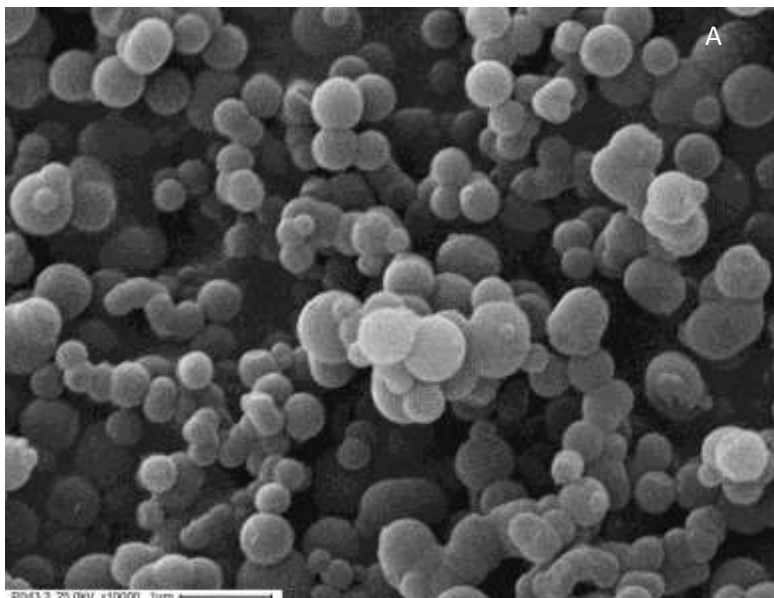
Si comparamos el inserto de la Figura 75 con el de la Figura 54 (Capítulo IV, sección 4.4.2.2) se puede observar que las muestras bi-funcionalizadas luego de los tratamientos con NaOH_(ac) no muestran un ensanchamiento en su distribución de tamaño, como sí ocurre para las MCM-41-NH₂ que fueron tratadas en las mismas condiciones. El comportamiento mostrado por los sólidos bi-funcionalizados indica que, en el caso de ocurrir, la hidrólisis de la estructura mesoporosa de estos sistemas es mínima en comparación de lo observado en MCM-41-NH₂.

Podemos afirmar que la incorporación del grupo funcional -CH₃ en adición al grupo -NH₂, le confiere al material una mayor estabilidad en las condiciones aquí estudiadas, debido a que genera una superficie más hidrofóbica y previene de esta manera tanto la hidrólisis de la red de sílice como el “*leaching*” de grupos -NH₂, manteniendo sin cambios significativos las propiedades químicas y estructurales del sistema MCM-41-NH₂-CH₃.

6.4.2.3 Caracterización por Imágenes.

Con el objetivo de evaluar la morfología de las partículas luego de los tratamientos en condiciones alcalinas y estimar su distribución de tamaño, se realizaron análisis de microscopía utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM). La Figura 76 muestra las microscopías de MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10. La Figura 77 muestra las distribuciones de tamaños de las dos muestras tratadas.

Ambas muestras presentaron morfología esférica al igual que MCM-41-NH₂-CH₃ y los valores de diámetro promedio de las partículas (media aritmética) fueron de 515 ± 5 y 519 ± 8 nm para MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 respectivamente. Los valores obtenidos ponen de manifiesto que los tratamientos alcalinos realizados sobre MCM-41-NH₂-CH₃ no afectan de manera considerable la morfología externa ni el tamaño de partícula, concluyendo que los mayores cambios ocurren a nivel del ordenamiento mesoporoso y sobre la química superficial del sólido.



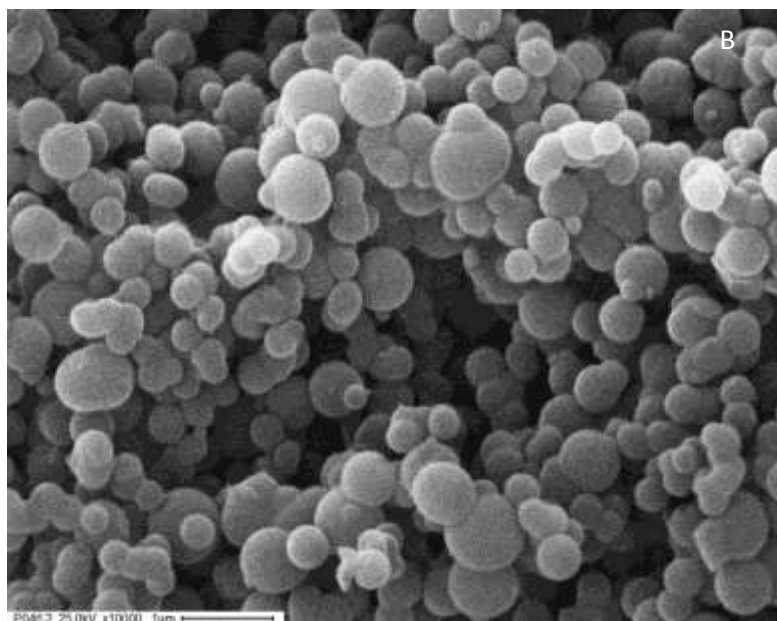
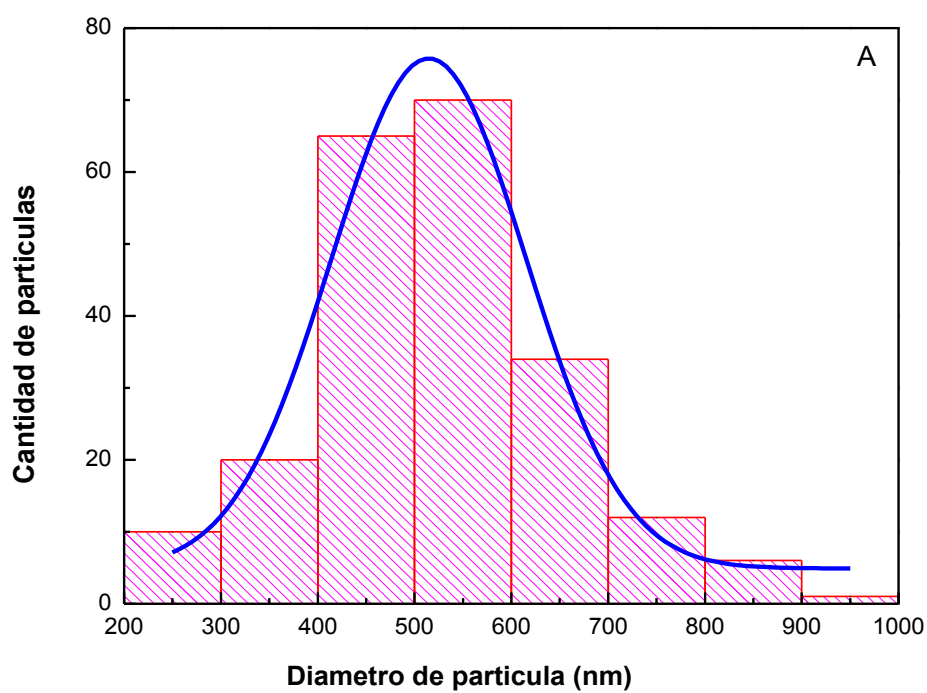


Figura 76. Micrografía SEM de **A)** MCM-41-NH₂-CH₃ -1h- pH 10 y **B)** MCM-41-NH₂-CH₃ -8h- pH 10.



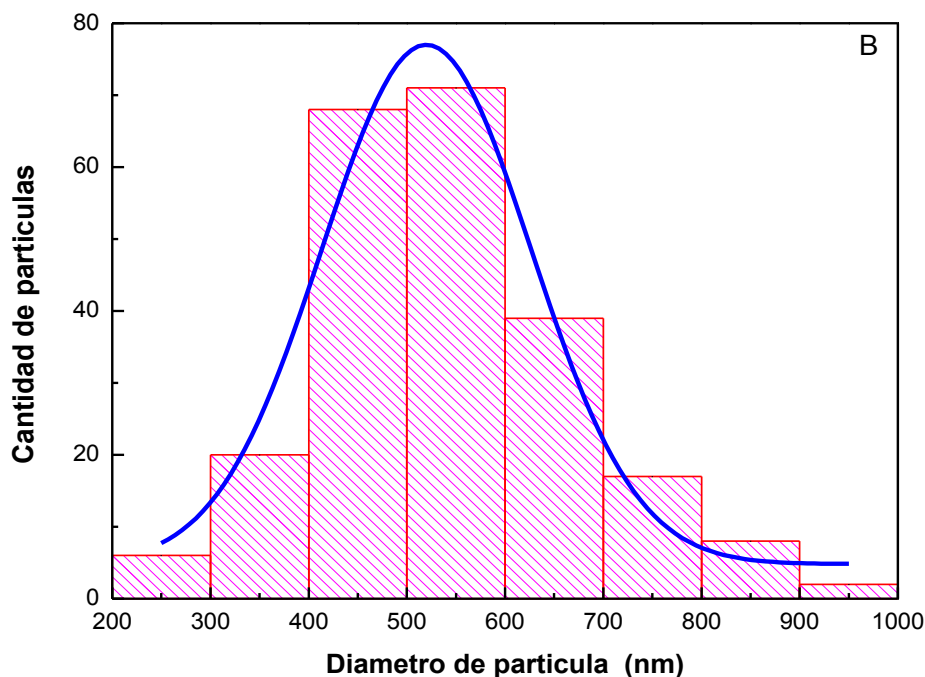


Figura 77. Ajuste de la distribución de tamaños de partícula **A)** MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y **B)** MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10.

6.4.2.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

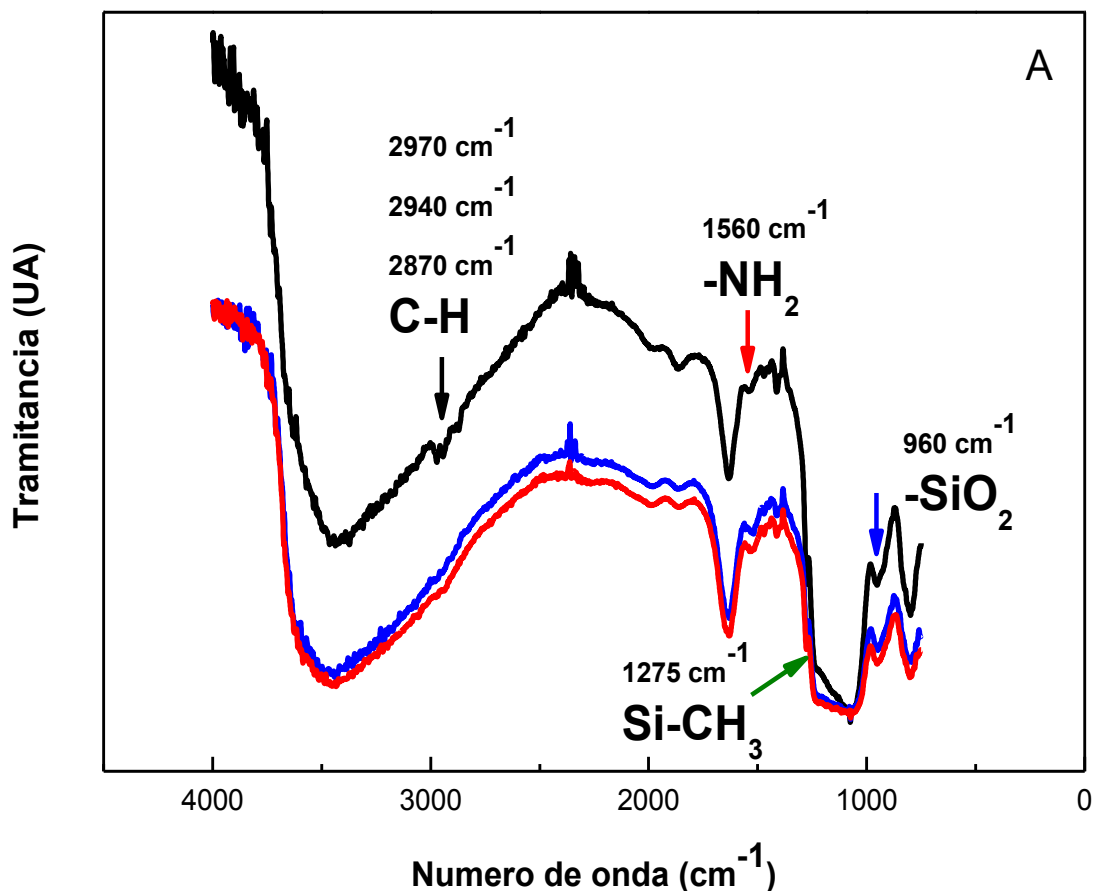
Para determinar la permanencia de los grupos -NH₂ y -CH₃ luego de los tratamientos alcalinos, se realizaron medidas de espectroscopia IR y se analizaron los espectros correspondientes. Los espectros FTIR de MCM-41-NH₂-CH₃, MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 se muestran en la Figura 78. Las dos muestras presentan un espectro muy similar al del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ tanto en intensidad como en presencia de bandas. En la región de 3000-3500 cm⁻¹ MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 experimentan el mismo ensanchamiento que MCM-41-NH₂-CH₃, el cual está relacionado con la superposición de bandas del agua adsorbida (*stretching* O-H) y las especies amino/amonio (Calvo, 2008). Además de esto se aprecia una banda a 1650 cm⁻¹ en los tres espectros FTIR, la cual se puede asignar a la flexión O-H correspondiente al agua adsorbida superficialmente. Esta banda presenta una intensidad similar para las muestras tratadas con NaOH_(ac) en comparación con MCM-41-NH₂-CH₃, lo cual indica que la cantidad de agua fisorbida sobre su superficie es equivalente para las tres muestras. Estas evidencias experimentales ponen de manifiesto que el deterioro de la estructura mesoporosa del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ producto del tratamiento alcalino es mínimo en comparación con el observado para el sistema MCM-41-NH₂ (sección 4.4.2.4 – Capítulo IV). Lo descripto

anteriormente se encuentra en concordancia con los valores de la constante C reportados en la Tabla 27.

La permanencia de las bandas a 1275 cm⁻¹ (grupos Si-CH₃) (Anderson, 2013; Colthup, 1990) y a 1411 cm⁻¹ (deformación C-H) (Luechinger, 2005) (Figura 78-B), confirman la presencia de los de grupos -CH₃ en MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10.

Por otra parte, los espectros de MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 presentan las bandas típicas de un material mesoporoso sobre el cual están unidos covalentemente funciones aminopropil, bandas a 2800-3000 cm⁻¹, 1470 y 1560 cm⁻¹ (Trindade, 2008; Golub, 1996; Calvo, 2008; Yuan, 2014; Wang, 2010). Además, todos los espectros mostrados en la Figura 73 presentan los modos vibracionales Si-O-Si en la región 1000-1300 cm⁻¹ cuya banda está asociada a la red inorgánica de SiO₂ (Calvo, 2008).

Por lo tanto, las medidas de FTIR nos permiten indicar que luego de los tratamientos alcalinos realizados sobre el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ no se observan cambios sustanciales en las especies químicas presentes en estas muestras.



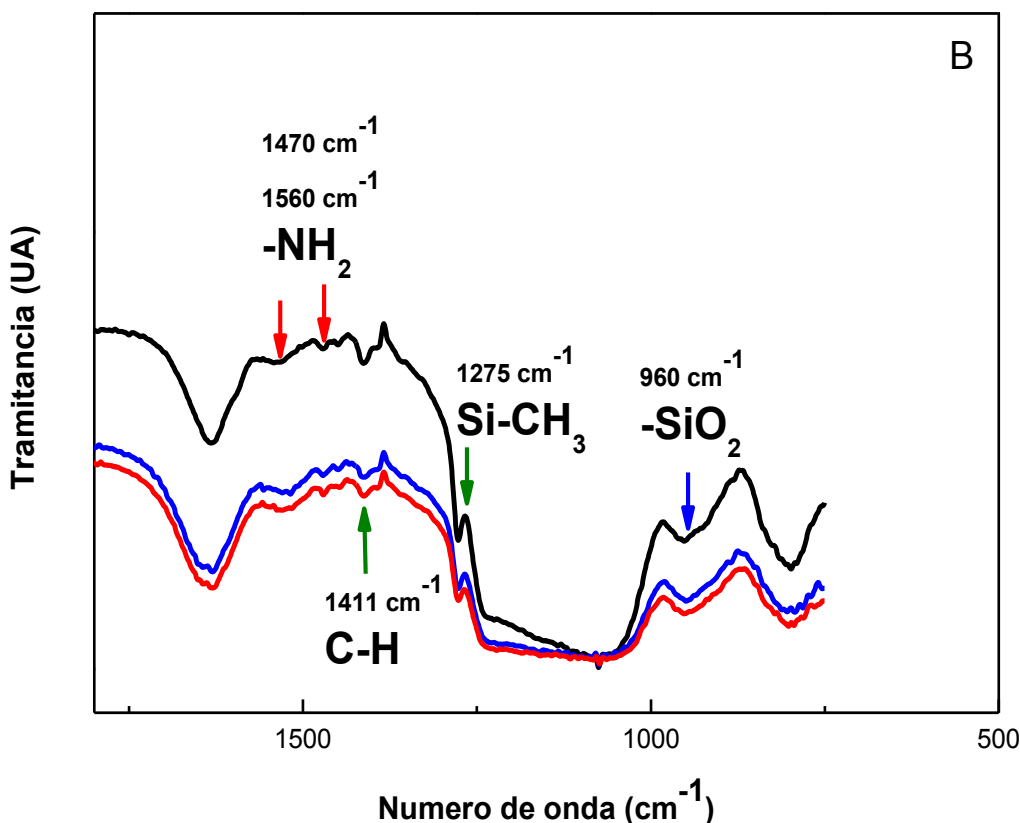


Figura 78. A- Espectros FTIR de MCM-41-NH₂-CH₃ (negro), MCM-41-NH₂-CH₃-1h- pH 10 (azul) y MCM-41-NH₂-CH₃-8h- pH 10 (roja). B- Ampliación de la región 1800 – 500 cm⁻¹.

6.4.2.5 Ensayos termogravimétricos (TGA).

Como se describió en los Capítulos II, IV y V, los ensayos termogravimétricos son útiles para estimar el contenido de grupos funcionales anclados a la superficie de las sílices mesoporosas ordenadas. Así, los ensayos TGA permiten determinar posibles variaciones en el contenido de grupos funcionales (-NH₂ y -CH₃) del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ luego de que este haya sido sometido a un proceso de regeneración en condiciones alcalinas y posterior reutilización como se detalló para los ciclos de uso-reuso para remover Cr(VI). Los ensayos TGA se realizaron siguiendo la metodología detallada en el Capítulo II con la única diferencia que en este ensayo se utilizó flujo de nitrógeno en vez de aire (20 cm³ min⁻¹ de N₂).

La Figura 79-A muestra las gráficas de los análisis TGA y la B presenta las curvas de la primera derivada (1ª DTG) para MCM-41-NH₂-CH₃ y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10. La Tabla 31 muestra el porcentaje de grupos funcionales orgánicos junto con los porcentajes de pérdida de masa correspondientes a agua fisisorbida.

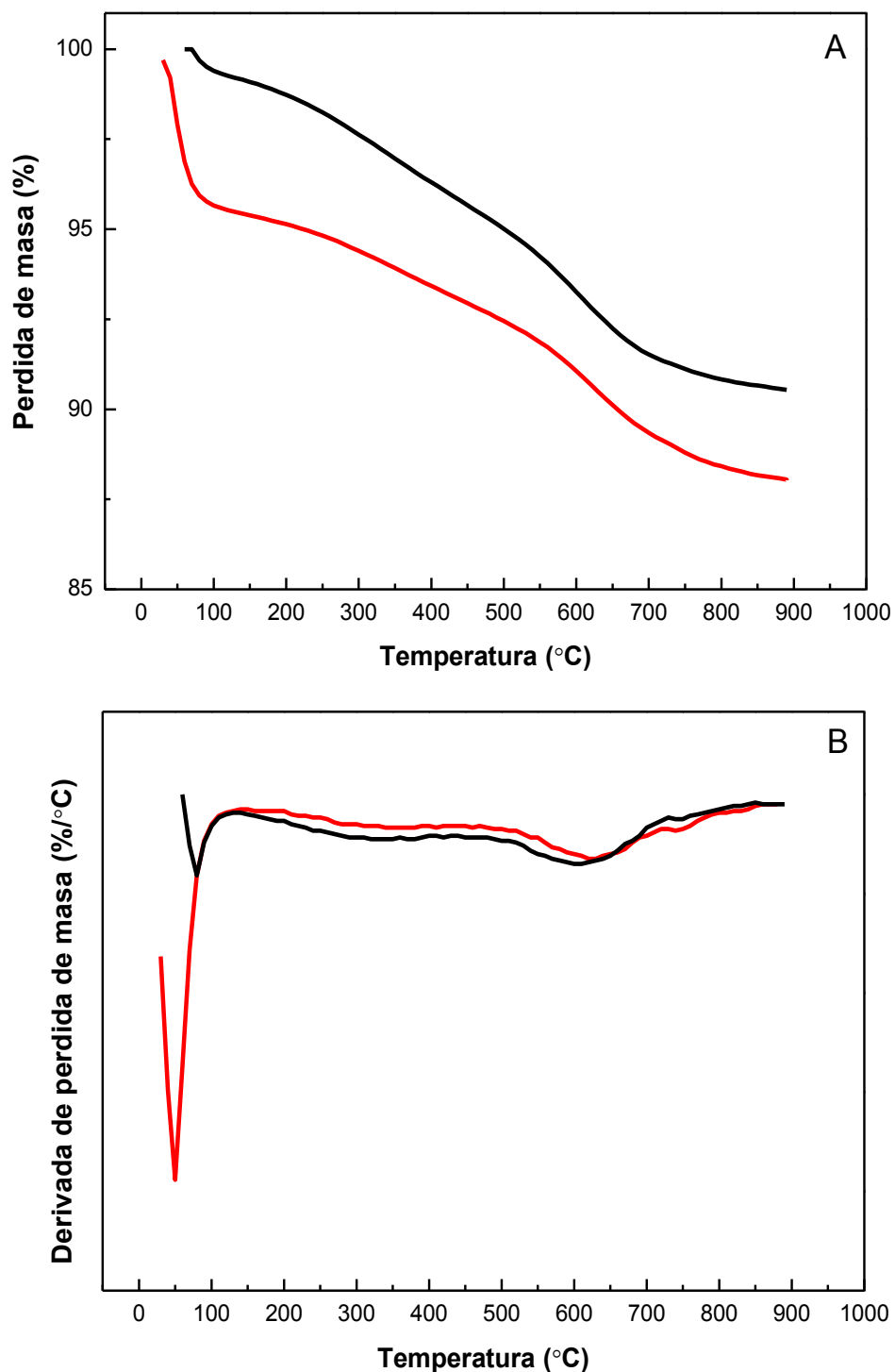


Figura 79. A) Análisis termogravimétrico de MCM-41-NH₂-CH₃ (negra) y MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 (rojo). **B)** 1^º Derivada.

Las dos muestras estudiadas presentan una primera pérdida de masa a bajas temperaturas, en el rango de 40-130 °C, la cual es producida por la desorción de moléculas de agua fisisorbidas. Considerando la hidrofobicidad/hidrofilicidad estimadas de las superficies a

través de los valores de C (Tabla 27), la muestra tratada 8 horas con NaOH_(ac) registró una pérdida de masa mayor en este rango de temperatura que MCM-41-NH₂-CH₃. La pérdida de agua registrada en MCM-41-NH₂-CH₃ fue de $\approx 1.0\%$ y de $\approx 3.7\%$ para MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10. El aumento en el contenido de agua fisisorbida por MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10, con respecto a la muestra fresca o inicial, puede explicarse considerando el fenómeno de desbloqueo de poros mencionado en el apartado 6.4.2.2, el cual que deja expuesta una mayor superficie interna con presencia exclusiva de grupos Si-OH y por otro lado, debido al proceso de *leaching* de grupos -NH₂ y -CH₃ los cuales son reemplazados por la especie Si-OH. Este comportamiento se puede apreciar claramente en la Figura 74.

Una segunda pérdida de masa comienza alrededor de los 150°C y finaliza cerca de los 850°C, la cual como se mencionó en el Capítulo V puede ser atribuida a la eliminación de los grupos aminopropilo y metilo (Szegedi, 2012; Kim, 2005). Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas en el Capítulo V apartado 5.4.5, es posible realizar una estimación del contenido de grupos aminopropilo y metilo anclados sobre la estructura mesoporosa. Así, el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ presentó un porcentaje de pérdida de masa del orden del 8.8%, mientras que en MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 el porcentaje de pérdida fue de 7.2%.

Tabla 28. Porcentajes de pérdida de agua y contenido de grupos funcionales estimado por TGA.

	% H ₂ O (p/p)	% grupos funcionales (-NH ₂ y -CH ₃)(p/p)
MCM-41-NH ₂ -CH ₃	≈ 1.0	8.8
MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -8h- pH 10	≈ 3.7	7.2

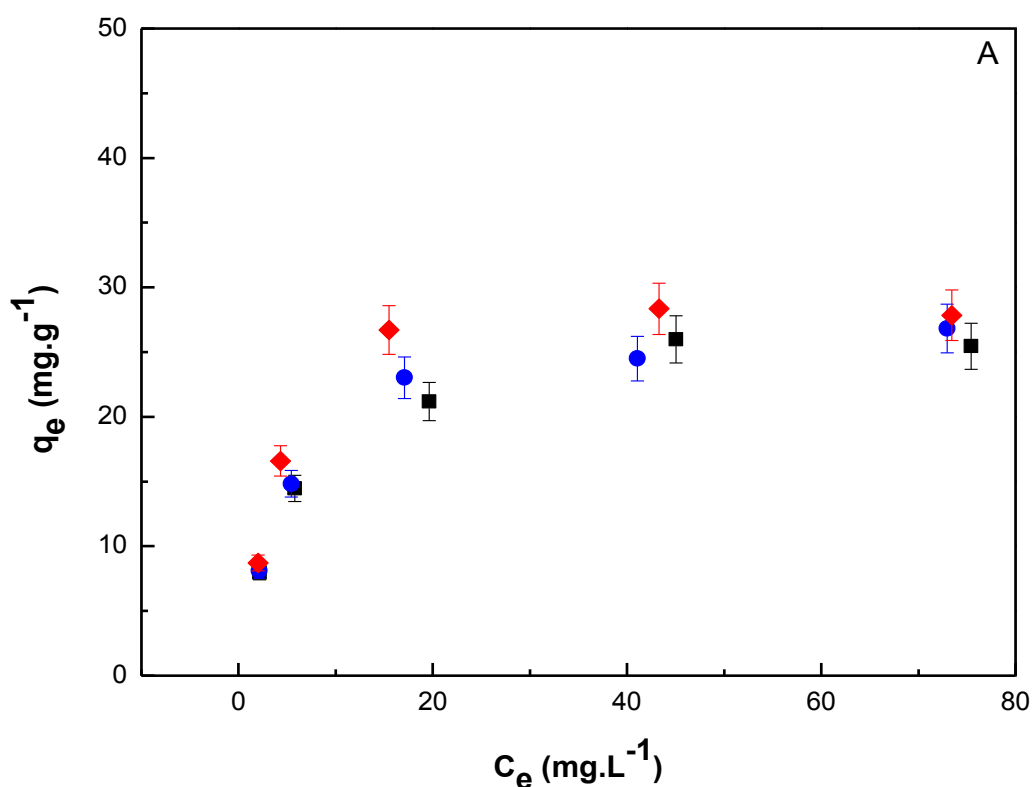
6.5 Ensayos de adsorción de Cr(VI).

Con el objetivo de determinar la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) del sistema MCM-41-NH₂-CH₃ luego de los tratamientos de 1 y 8 horas con NaOH_(ac) (pH= 10.0 \pm 0.2) se realizaron las isotermas de adsorción a 25°C. Para asegurar condiciones de equilibrio los ensayos se realizaron durante 24 horas bajo agitación mecánica a 500 rpm. El valor de pH seleccionado fue de 2.2 \pm 0.2 de acuerdo a los datos obtenidos y discutidos en el apartado

3.2.1 y la concentración inicial de cromo fue variada entre 10 y 130 mg L⁻¹. Los resultados de este experimento se pueden observar en la Figura 80 junto con el ajuste realizado aplicando el modelo de isoterma de Langmuir.

Al igual que se observó para MCM-41-NH₂-CH₃ las isotermas de adsorción de Cr(VI) utilizando las muestras tratadas con NaOH_(ac) fueron ajustadas mejor al utilizar el modelo de Isotherma de Langmuir ($R^2 > 0.98$), por lo que este fue utilizado para realizar el cálculo de las capacidades máximas de adsorción (q_m).

Los valores de q_m fueron de 29.5 mg g⁻¹ para MCM-41-NH₂-CH₃, 31.4 mg g⁻¹ para MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 y de 29.07 mg g⁻¹ para MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10, respectivamente. Los resultados reportados en la Tabla 29 muestran que la capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) de MCM-41-NH₂-CH₃ se mantuvo constante luego de someter al adsorbente a tratamientos alcalinos por tiempos prolongados.



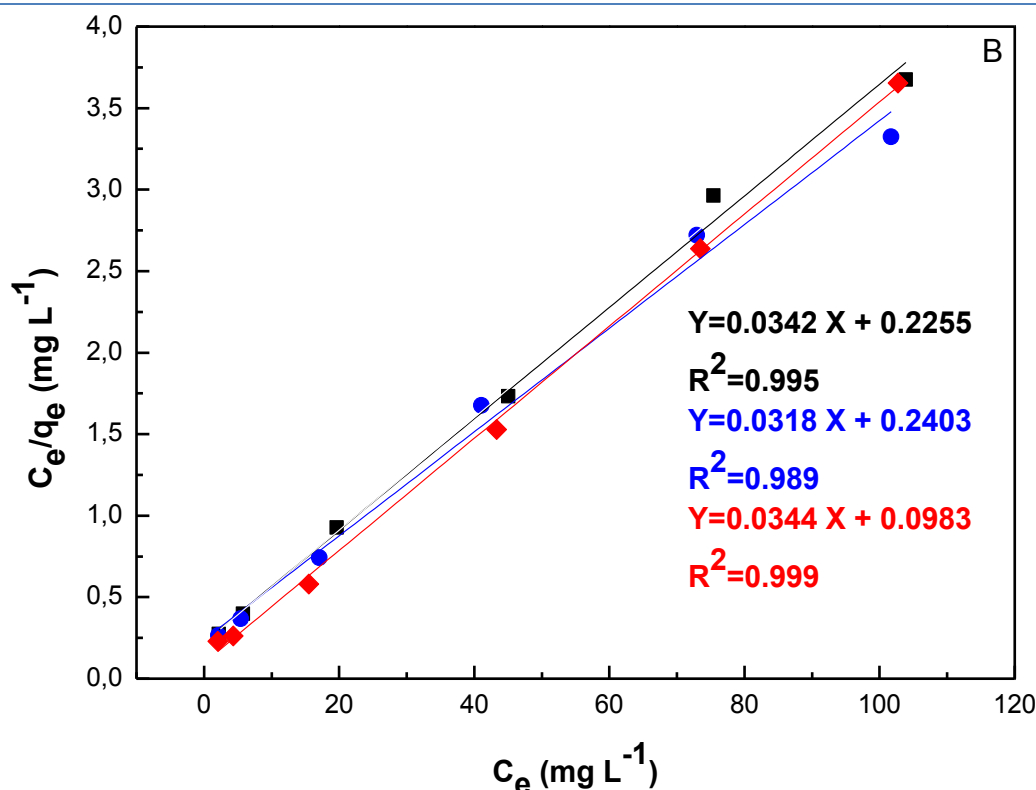


Figura 80. A) Isotermas de adsorción de Cr(VI) para MCM-41-NH₂-CH₃ (cuadrados negro), MCM-41-NH₂-CH₃-1h-pH 10 (círculos azules), MCM-41-NH₂-CH₃-8h-pH 10 (rombos rojos). **B)** Ajuste de los valores experimentales obtenidos con el modelo de isoterma de Langmuir.

Tabla 29. Parámetros calculados mediante el ajuste con el modelo de isoterma de Langmuir para los experimentos de adsorción de Cr(VI).

	$q_m(\text{mg g}^{-1})$	$K_L(\text{L mg}^{-1})$	R^2
MCM-41-NH ₂ -CH ₃	29.5±2	0.150	0.995
MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -1h- pH 10	31.4±2	0.133	0.989
MCM-41-NH ₂ -CH ₃ -8h- pH 10	29.07±2	0.35	0.999

Es importante remarcar que mantener constante la capacidad de adsorción de un adsorbente a base de sílice aún luego de un tratamiento de 8 horas con NaOH_(ac) a pH= 10 ± 0.2 se debe a que se produce un aumento de la estabilidad tanto química como estructural. Este aumento de estabilidad en comparación con el sólido MCM-41-NH₂ (Capítulo IV), se debe a la incorporación de grupos -CH₃ sobre la superficie interna de los poros, los cuales como se discutió anteriormente, producen un efecto protector sobre el *leaching* e hidrólisis de la estructura mesoporosa. Así, la mayor estabilidad presentada por el sistema MCM-41-NH₂-CH₃, permitiría utilizar este tipo de adsorbentes por tiempos más prolongados .

6.6 Conclusiones.

Los ensayos de reutilización con el sistema MCM-41-NH₂-CH₃ mostraron que es posible utilizar este adsorbente repetidas veces sin que se evidencien cambios significativos en los porcentajes de adsorción de Cr(VI) al trabajar con bajas concentraciones de este metal, ya que el adsorbente mantuvo su capacidad para remover Cr(VI) en valores superiores al 95%, respecto de su capacidad inicial, aún después de 4 ciclos de uso-regeneración.

Las propiedades del sistema bi-funcionalizado luego de ser contactado con una solución acuosa de NaOH a pH= 10.0 ± 0.2 mostraron un comportamiento diferente al observado para MCM41-NH₂ en las mismas condiciones (Capítulo 4). Se observó un fenómeno de desbloqueo de poro, el cual se produjo debido a la liberación de las estructuras poliméricas presentes en la boca de los poros, producto del contacto entre el sólido y la solución alcalina. Este bloqueo de poros se debe al mayor contenido de agentes silanos utilizados en el proceso de funcionalización del sistema MCM-41-NH₂-CH₃. Por otro lado, el valor de la constante C registró una variación mucho menor que la observada en MCM-41-NH₂ indicando, por un lado, que las muestras bi-funcionalizadas poseen una superficie más hidrofóbica y por otro, que este sistema tiene una superficie más estable. Este comportamiento indicaría además, un menor proceso de *leaching* de grupos funcionales.

La mayor estabilidad mostrada por el sólido bi-funcionalizado, se observa claramente en los valores de adsorción de Cr(VI) reportados, los cuales no evidenciaron cambios significativos manteniendo constante los valores de q_m aún después de los tratamientos con NaOH.

Todos los resultados obtenidos indican que la incorporación de un segundo agente funcionalizante (-CH₃) sobre la superficie de MCM-41-NH₂ produce un efecto protector en cuanto a la hidrólisis de las paredes de sílice de la MCM-41, como así también sobre el "*leaching*" de grupos funcionales -NH₂. De esta manera, la mayor estabilidad mostrada por MCM-41-NH₂-CH₃ permitiría poder utilizar este tipo de adsorbentes por tiempos más prolongados en ciclos de uso-reuso sin que se vea afectada su capacidad de adsorción.

6.7 Referencias.

- **Anderson**, R.; Goff, J.; Imamura, A.; Kimble, Ed.; Lockwood, G.; Matisons, J.; Pan, Y.; Reinert, M. "Silicon Compounds: Silanes and Silicones. A Survey of Properties and Chemistry". 3rd Edition Edited by Barry Arkles & Gerald L. Larson Copyright© 2013 by Gelest, Inc., Morrisville, PA
- **Baral**, Saroj, S.; Das, Surendra N.; Rath, Pradip. Biochem. Eng. J. (2006) doi: 10.1016/j.bej.2006.08.003
- **Chen-Yang**. Electrochim. Acta. 50 (2005) 1. F1-F4.
- **Calvo**, A.; Angelome, P.C.; Sanchez, V.M.; Scherlis, D.A.; Williams, F.J.; Soler-Illia, G.J.A.A. Chem. Mater. 20 (2008) 4661.
- **Colthup**, Norman B.; Daly, Lawrence H.; Wiberley, Stephen E. "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 3th ed. (1990). Academic Press Inc. San Diego, CA, EEUU.
- **Egodawatte**, S.; Datt, A.; Burns, E.A.; Larsen, S.C. Langmuir 31 (2015) 7553.
- **Etienne**, M.; Walcarius, A. Talanta 59 (2003) 1173.
- **Kim**, S.; Ida J.; Gulians, V.V.; Lin, J.Y.S. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 6287.
- **Groen**, J.C.; Peffer, L.A.A.; Perez-Ramirez, J. Micropor. Mesopor. Mat. 60 (2003) 1.
- **Leyva-Ramos**, R.; Jacobo-Azuara, A.; Diaz-Flores, P.E.; Guerrero-Coronado, R.M.; Mendoza-Barron, J.; Berber-Mendoza, M.S. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 330 (2008) 35.
- **Luechinger**, M.; Prins, R.; Pirngruber, G. D. Microp. Mesop. Mats. 85 (2005) 111.
- **Meera Sheriffa Begum**, K.M.; Anantharaman, N. Adsorp. Sc.& Tech. 27 (2009) 701.
- **Mohan**, Dinesh; Singh, Kunwar P.; Singh, Vinod K. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 1027.
- **Rosenholm**, J. M.; Lind, M. Chem. Mater. 19 (2007) 5023.
- **Saad**, R.; Belkacemi, K.; Hamoudi, S. J. Colloid Interface Sci. 311 (2007) 375.
- **Szegedi**, A.; Popova, M.; Goshev, I.; Klébert, S.; Mihály, J. J. Solid State Chem. 194, (2012) 257.
- **Sing**, K. S.W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603
- **Slowing**, I.I.; Vivero-Escoto, J.L.; Trewyn, B.G.; Lin, V.S. J. Mater. Chem. 20 (2010) 7924.
- **Thommes**, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 2015; 87(9-10): 1051.

- **Villarroel-Rocha**, J.; Barrera, D.; Sapag, K. Top. Catal. 54 (2011) 121.
- **Wang**, L.; Shao, Y.; Zhang, J.; Anpo, M. Microp.Mesop. Mats. 100 (2007) 241.
- **Wang**, J.; Zheng, S.; Shao, Y.; Liu, J.; Xu, Z.; Zhu, D. J. Coll. Interf. Sc. 349 (2010) 293.
- **Yokoi**, Kubotab, Y.; Tatsumi, T. App. Catal. A: Gen. 421–422 (2012) 14.
- **Yuan**, Q.; Chi, Y.; Yu, N.; Zhao, Y.; Yan, W.; Li, X.; Dong, B. Mats. Reser. Bullet. 49 (2014) 279.

Capítulo VII:

Conclusiones generales

7.1 Conclusiones generales.

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se ha demostrado que es posible sintetizar un material con morfología esférica a base de sílice y que el mismo posee características estructurales típicas de un sólido mesoporoso tipo MCM-41: ordenamiento hexagonal de poros de diámetros del orden de 3 nm, distribuciones de tamaño de poro monomodales y estrechas, como así también valores de superficie específicas del orden de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Posteriormente, se logró modificar químicamente la superficie del sistema sintetizado a través del anclado covalente de grupos amino, obteniéndose de esta manera un sólido denominado MCM-41-NH₂, sin que se produjeran alteraciones significativas en cuanto a la estructura y ordenamiento de poros, lográndose así un sistema híbrido orgánico-inorgánico capaz de interactuar con diferentes iones presentes en una matriz acuosa. La metodología de preparación de estos sistemas resultó reproducible tanto a nivel estructural como en la cantidad y tipo de las funciones químicas incorporadas sobre la superficie.

El sistema MCM-41-NH₂ mostró excelentes propiedades adsorbentes alcanzando capacidades máximas de adsorción elevadas tanto para Cr(VI) como para Zn(II) en cortos tiempos de contacto, debido a la ausencia de impedimentos difusionales como consecuencia de las propiedades estructurales de las esferas de MCM-41-NH₂ utilizadas. El sólido con los iones adsorbidos pudo ser regenerado y reutilizado 4 veces conservando $\approx 80\%$ de su capacidad inicial de remoción para los dos iones antes mencionados. Además, presentó elevada selectividad para cada uno de los metales estudiados, incluso cuando el mismo fue probado como adsorbente en una muestra de agua real (procedente del río Negro), demostrando así que aún en presencia de una importante cantidad de diversos aniones y cationes típicos de un curso de agua dulce, es posible mantener las excelentes capacidades de adsorción del sólido.

Por otro lado, el sistema MCM-41-NH₂ no sólo mostró capacidad para adsorber Cr(VI) a pHs ácidos, sino que al mismo tiempo este adsorbente es capaz de reducir en forma parcial el Cr(VI) a Cr(III). Considerando que la toxicidad del Cr(III) es significativamente menor que la del Cr(VI) (entre 500 y 1000 veces menor), el efecto de-contaminante de la MCM-41-NH₂ ocurre por una vía doble: por un lado se retienen en la superficie del sólido iones Cr(VI) y parte de Cr(III) y por otro, parte del metal se devuelve a la solución en un estado de oxidación menos tóxico. Resulta importante destacar que este es el primer reporte en bibliografía de un sistema mesoporoso ordenado a base de sílice modificado con grupos -NH₂, en el cual el Cr(VI) es removido a través de un proceso mixto de adsorción-reducción. En el caso del Zn(II) la

eliminación de este metal de la solución acuosa ocurre únicamente a través de un proceso de adsorción.

Con el objetivo de mejorar la estabilidad de MCM-41-NH₂, se incorporó un segundo grupo funcional: -CH₃. El mayor grado de hidrofobicidad del sólido bi-funcionalizado así obtenido, denominado MCM-41-NH₂-CH₃, condujo a una mayor repulsión de las moléculas de agua presentes en su superficie y como consecuencia de este fenómeno se disminuyó el “*leaching*” de grupos funcionales y la hidrólisis de la red Si-O-Si, aumentando de esta manera la estabilidad tanto química como estructural del adsorbente. Debido a esto, el sistema bi-funcionalizado mantuvo constante su capacidad de adsorción aún después de un tratamiento alcalino prolongado. Por otro lado, la incorporación del segundo funcionalizante (-CH₃) inhibió completamente la reducción de Cr(VI) a Cr(III).

Las conclusiones obtenidas en esta Tesis permiten proponer que resultaría interesante llevar adelante estudios de remoción de Cr(VI), Zn(II) y otros iones de interés en un reactor de lecho fijo continuo, con el objetivo de estudiar la capacidad de este tipo de adsorbentes en un proceso similar al real y lograr así recuperar los efluentes industriales tratados, reduciendo al mínimo las concentraciones de estos metales pesados. Además, la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por parte de la MCM-41-NH₂ abre un nuevo panorama respecto a la utilización de estos sistemas para lograr reducir otros compuestos de interés. También resultaría interesante continuar estudiando en profundidad el proceso de adsorción-reducción, con el fin de profundizar y verificar con certeza el mecanismo propuesto y el papel de las diferentes especies intervinientes en dicho proceso. Además, sería conveniente evaluar si la incorporación de nuevos funcionalizantes, del tipo di o tri aminos, poseen la capacidad para reducir el cromo hexavalente presente en una solución acuosa.