

MATERIAL MESOPOROSO CON ARREGLO CÚBICO DE POROS SBA-16 FUNCIONALIZADO CON GRUPOS AMINO PARA LA ADSORCIÓN DE IONES DE CR (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS

SBA-16 cage-like mesoporous material functionalized by amino groups as an adsorbent for Cr (VI) ions removal from aqueous solution

Ileri Segura^{1*}, Rufino Nava¹

¹Universidad Autónoma de Querétaro

*Autora de correspondencia
irerisegura@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presentan y analizan los primeros resultados de la síntesis y funcionalización de los materiales mesoporosos del tipo SBA-16 con grupos amino y su capacidad de adsorción de iones de Cr (VI) en medios acuosos. La capacidad de adsorción de los materiales funcionalizados fue analizada variando el pH de la solución de dicromato de potasio disuelto en agua desionizada a una concentración de 100 ppm de cromo hexavalente. Las propiedades texturales y la presencia de los grupos amino en los materiales adsorbentes fueron evaluadas mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂ (SBET), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y para determinar el cromo en el adsorbente después de la adsorción se utilizó espectroscopia de reflectancia difusa en el rango UV-vis. Los resultados de esta caracterización indicaron que la adsorción de los iones de Cr⁶⁺ ocurre entre la interacción del ion Cr⁶⁺ y los grupos amino. La SBA-16 pura (sin funcionalizar) no presenta adsorción de iones de Cr (VI).

Palabras clave: materiales mesoporosos, funcionalización, SBA-16, adsorción, iones de Cr (VI).

ABSTRACT

In the present work, the first results of the synthesis and functionalization of mesoporous materials of type SBA-16 functionalized with amino groups and their ability to adsorption of Cr (VI) ions in aqueous media are presented and analyzed. The adsorption capacity of the functionalized materials was analyzed by varying the pH of the solution of potassium dichromate dissolved in deionized water at a concentration of 100 ppm of hexavalent chromium. The textural properties and the presence of the amino groups in the adsorbent materials were evaluated by the N₂ adsorption-desorption isotherms (SBET), Fourier transform infrared spectros-

copy (FT-IR) and to determine the presence of chromium in the adsorbent after adsorption, diffuse reflectance spectroscopy was used in the UV-vis range. The results of this characterization indicated that the adsorption of the Cr⁶⁺ ions occurs between the interaction of the Cr⁶⁺ ion and the amino groups. The pure SBA-16 (non-functionalized) does not present adsorption of Cr (VI) ions.

Keywords: mesoporous materials, functionalization, SBA-16, adsorption, Cr (VI) ions.

INTRODUCCIÓN

Las descargas de metales pesados en ecosistemas acuáticos se han convertido en un tema de preocupación por varios años. Los contaminantes que más se descargan a dichos ecosistemas incluyen cromo, mercurio, uranio, zinc, arsénico, cadmio, oro, plata, cobre, níquel, entre otros, los cuales son carcinógenos y mutagénicos [1]. Existen diversas actividades industriales que son asociadas con los desechos tóxicos con altos contenidos de compuestos de cromo como lo son el curtido de pieles, manufactura de aleaciones, síntesis de pigmentos y colorantes, entre otros. Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA), el cromo es considerado uno de los elementos principales de los contaminantes inorgánicos tóxicos, debido a sus propiedades mutagénicas y carcinogénicas contra las especies biológicas [2].

En ambientes acuosos el cromo se puede encontrar en dos estados de valencia como puede ser el cromo hexavalente (Cr VI), o bien el cromo trivalente (Cr III). El consumo de agua contaminada por cromo puede ser de alto riesgo para la salud de las personas, lo que se debe a los dos estados de oxidación del cromo [3]. A pesar de que el cromo trivalente es elemento esencial como nutriente para los seres vivos, en exceso pueden ocasionar problemas de salud ya que dificulta la absorción de zinc y hierro por lo que los niveles de glucosa disminuyen [4]. El cromo



hexavalente puede ser dañino para la salud al ser ingerido, ya que puede causar desde irritaciones y úlceras, en las vías respiratorias y sistema digestivo, hasta causar anemia y cáncer a los humanos [3]. Por lo que, se han propuesto diversos métodos para eliminar este contaminante de los medios acuosos en los cuales involucran adsorción y reducción de Cr (VI) al estado trivalente que es menos tóxico. Dentro de estos métodos se han propuesto una vasta variedad de sólidos como adsorbentes eficientes para la eliminación de Cr [5, 6]. Las sílices mesoporosas ordenadas son otro tipo de materiales que se han utilizado de manera exitosa en la eliminación y recuperación de metales pesados. Las más estudiadas, para la separación de algunos contaminantes inorgánicos acuosos como Cu, Zn y Hg, son la MCM-41 y la SBA-15 con diferentes grupos enlazados en su superficie [7, 8, 9, 10]. Otro material mesoporoso es el sustrato de SBA-16 que posee interesantes propiedades texturales como son arreglo cúbico de poros tridimensional con micro- y meso-poros interconectados, alta área superficial y adecuado diámetro de poro para funcionalizarlo y mejorar los procesos difusionales a través de sus poros [11].

Es así que el objetivo de la presente investigación es desarrollar matrices nanoestructuradas en base a la sílice mesoporosa SBA-16 funcionalizadas con grupos amino con una alta capacidad de adsorción para disminuir la concentración de cromo total disuelto en medios acuosos. Por el cual se desarrolló la metodología experimental para la síntesis de los materiales mesoporosos SBA-16 puros y materiales SBA-16 funcionalizados con grupos amino. Además, se determinó la eficiencia de los materiales mesoporosos del tipo SBA-16 funcionalizados con grupos amino en la remoción del cromo total disuelto en agua. Para la síntesis de los materiales mesoporosos se empleó el método sol-gel, el cual es utilizado desde 1800, ya que permite obtener materiales de alta dureza y ho-

mogeneidad a temperaturas no elevadas. La síntesis por medio de este método permite un mejor control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales. Los sólidos obtenidos usualmente cuentan con alta porosidad y por tanto una alta área superficial [12, 13]. Para funcionalizar los materiales mesoporosos se utiliza una sustancia llamada dopante que es capaz de cambiar una característica de un material y con lo cual se pretende mejorar la afinidad del material para formar ligandos o compuestos de coordinación con el metal de interés [13]. Para este trabajo se utilizó como sustancia dopante grupos amino. Cabe mencionar que los límites máximos permisibles para la descarga de cromo hexavalente al alcantarillado público están establecidos por la norma oficial mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 que determina una concentración promedio mensual de Cr VI en 0.5 mg/L [14]. Además la NOM-001-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles para las descargas de contaminantes en aguas y bienes nacionales [15]. En la Tabla 1 se muestran los límites para diferentes bienes nacionales.

Tabla 1. Concentración promedio mensual de cromo [15]

	Ríos			Embalses naturales y artificiales	
	Uso en riego agrícola	Uso público urbano	Protección de vida acuática	Uso en riego agrícola	Uso público urbano
Límite máximo permisible (mg/L)	1	0.5	0.5	1	0.5
	Aguas costeras			Suelo	
	Explotación pesquera, navegación y otros usos	Recreación	Estuarios	Uso en riego agrícola	Humedales naturales
Límite máximo permisible (mg/L)	.05	1	.05	0.5	0.5

METODOLOGÍA

Síntesis de la matriz mesoporosa SBA-16

Para la síntesis de los materiales mesoporosos se utilizó el método sol-gel [16], para el cual fueron necesarios 8 g de un surfactante neutro como director de la estructura cúbica, que es Pluronic F127 (BASF). El surfactante se disolvió en 240 ml de una solución de 2M de ácido clorhídrico y 60 ml de agua destilada, y se mantuvo en agitación constante a una temperatura ambiente (28 °C-30 °C) durante una hora. Una vez disuelto el surfactante, se inició el proceso de sol-gel por lo que fueron añadidos 26 ml del precursor de sílice (TEOS). Al añadir el TEOS se mantuvo en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizada la reacción, la solución se pasó a un madurado por 48 horas a 80 °C en una estufa sin agitación. Pasadas las 48 horas de madurado se dejó enfriar y se recuperó el sólido por filtración, se secó a temperatura ambiente y posteriormente se puso en la mufla a 110 °C por 18 horas. Finalmente, se calcinó a 500 °C por 6 horas con una rampa de velocidad de 1 °C por minuto (véase Figura 1).

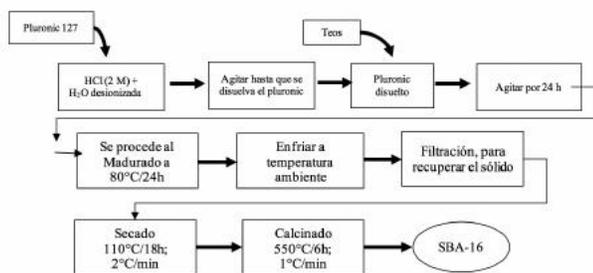


Figura 1. Esquema del procedimiento de síntesis de la SBA-16 [16].

Funcionalización de la matriz mesoporosa SBA-16

La funcionalización del material mesoporoso del tipo SBA-16 se realizó por el método postsíntesis (exsitu) a partir de la SBA-16 pre-

viamente sintetizada y descrita por [10] (véase Figura 2.). La SBA-16 fue dispersada en una solución de 3-aminopropil trietóxilisano (APTES), que es el precursor de los grupos funcionales -NH₂, en etanol. La cantidad de APTES se calculó para obtener 0.2 moles, 0.3 moles y 0.4 moles de APTES por cada mol de TEOS. La reacción se realizó a temperatura ambiente por 60 minutos. Posteriormente, se recuperó el sólido por filtración y se dejó secar a temperatura ambiente y posteriormente a 110 °C por 18 horas.

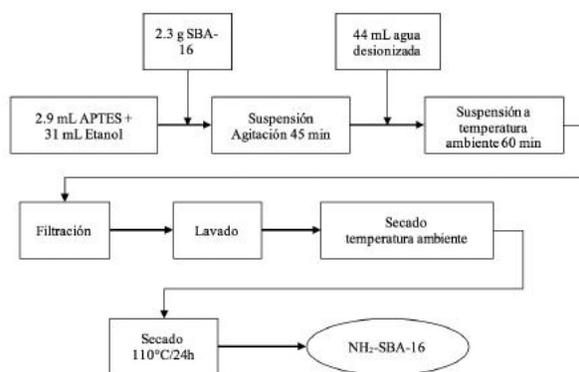


Figura 2. Esquema del procedimiento de funcionalización de la SBA-16 con grupos amino [10].

Experimento de adsorción de Cr.

El experimento de adsorción se llevó a cabo de la siguiente manera. En 55 ml de una solución de dicromato de potasio en agua desionizada (100 ppm de Cr) se dispersó 0.275 g del material adsorbente y se mantuvo en agitación y a una temperatura ambiente (27 °C), con un tiempo de contacto de una hora. Se realizaron dos experimentos a condiciones de pH diferentes; uno a pH 4.7, que es el pH al que la solución de dicromato de potasio se encuentra, y el otro a pH 3, en el que se utilizó ácido nítrico (HNO₃) a 0.1 M para ajustar dicho pH. En los experimentos de adsorción se utilizaron la SBA-16 sin funcionalizar y las tres NH₂SBA-16 con diferentes concentraciones de APTES (0.2, 0.3 y 0.4 moles).



Caracterización del material

Las características fisicoquímicas de los adsorbentes del tipo SBA-16 modificados con grupos amino, antes y después de la adsorción de Cr^{6+} , fueron investigados a través de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K (SBET), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de reflectancia difusa en el rango DRS-UV-vis.

Técnicas de Caracterización

a) Isothermas de Adsorción-desorción

Las propiedades texturales de los adsorbentes fueron evaluadas usando un equipo de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K el Micromeritics TriStar 3000. Antes de la medición, las muestras fueron desgasificadas a 423 K por 24 h a vacío (10⁻⁴ mbar). El área total superficial fue calculada con el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [17] y los datos de adsorción recogidos en el intervalo de presión relativa 0.03-0.3.

b) Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de transformada-IR de Fourier (FT-IR) de la vibración del entramado (rango de 400-1800 cm^{-1}) se registraron en un espectrofotómetro Bruker Vector 3.3 a partir de la técnica de obleas de KBr.

c) Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los materiales mesoporosos que contienen cromo adsorbido se registraron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro CARY 5000 UV-Vis-NIR VARIAN.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K de la SBA-16 y 3NH₂-SBA-16 se muestran en la Figura 3. Ambas muestras presentan isothermas irreversibles de adsorción-desorción de tipo IV con un ciclo de histéresis

H_2 en el rango de presión parcial de 0.4 a 0.6 P/P_0 , característica de materiales porosos con poros de 3-6 nm de diámetro [18, 19]. Estos resultados son típicos para los materiales con estructura cúbica de poros como lo son para la SBA-16, lo que revela en primera instancia que se ha obtenido la SBA-16 y en segunda la naturaleza mesoporosa se conserva en los materiales funcionalizados con grupos amino como lo es 3NH₂-SBA-16. En el interior de la Figura 3 (A y B) se incluyen las distribuciones del diámetro de poro para la SBA-16 y 3NH₂-SBA-16, en las que se observa una distribución uniforme en el diámetro de poro y que la presencia de los grupos amino no afecta al diámetro promedio de poro de la SBA-16.

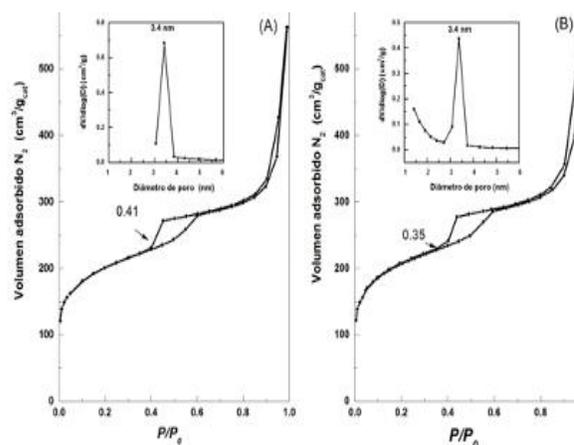


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción y distribución de tamaño de poro para SBA-16 pura (A) y 3NH₂-SBA-16 (B).

La Tabla 2 muestra los valores de algunos parámetros texturales como área, volumen y diámetro de poro para la muestra SBA-16 pura y su contraparte modificada con grupos amino. Como se esperaba, el área y el volumen mesoporo de la SBA-16 disminuyen después de la funcionalización con grupos amino, SBA-16 (650 m^2/g) \gg 3NH₂-SBA-16 (494 m^2/g), lo que sugiere que las especies injertadas parecen estar concentradas no sólo en la superficie externa sino también dentro de la superficie interna de los mesoporos del sustrato SBA-16.

Tabla 2. Propiedades texturales de los materiales adsorbentes antes y después de su funcionalización con grupos NH₂.

Muestras	SBET (m ² /g)	Perdida de Área SBET (%)	V _{total} (cm ³ /g)	dp (nm)
SBA-16	650	-	0.64	3.4
3NH ₂ -SBA-16	494	24.0	0.43	3.1

Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Para una mayor información acerca de la evidencia de la funcionalización de la SBA-16 con los grupos amino, se midieron los espectros de infrarrojo de los materiales en un rango de número de onda 300-4000 cm⁻¹. Para la SBA-16 funcionalizada con grupos amino, se espera que la vibración de estiramiento N-H ocurra en 3300 cm⁻¹ [20]. La Figura 4 muestra el espectro IR de los materiales mesoporosos SBA-16 y NH₂SBA-16, donde se observa el espectro típico de la sílice (SiO₂). A las bandas 811 y 1087 cm⁻¹ pertenecen las vibraciones simétricas y antisimétricas de los enlaces Si-O-Si. Las bandas 463 y 967 cm⁻¹ han sido asignadas a la vibración de torsión del enlace Si-O-Si y el grupo silano (Si-OH) respectivamente. Por lo que las bandas 1087, 811 y 402 cm⁻¹ son asignadas a la SBA-16 [21]. Finalmente, con el espectro de la NH₂SBA-16, podemos observar que las bandas características corresponden a las vibraciones de los enlaces N-H (1558, 950 y 3270 cm⁻¹) y los enlaces C-H (1927 y 1882 cm⁻¹) para los grupos metileno. Por lo tanto, estos resultados confirman que la funcionalización de la SBA-16 con grupo amino fue exitosa.

Espectroscopia UV-vis

Después de los experimentos de adsorción con el material adsorbente (SBA-16 y NH₂-SBA-16) se efectuó la caracterización del material por espectroscopia UV-vis, la cual nos permite observar la presencia del ion Cr adsorbido por el material.

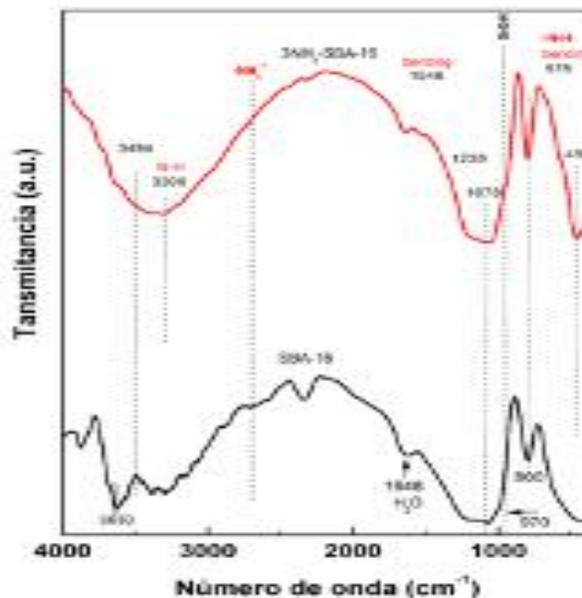


Figura 4. Espectro FT-IR del sustrato de la SBA-6 antes y después de la funcionalización con grupos amino.

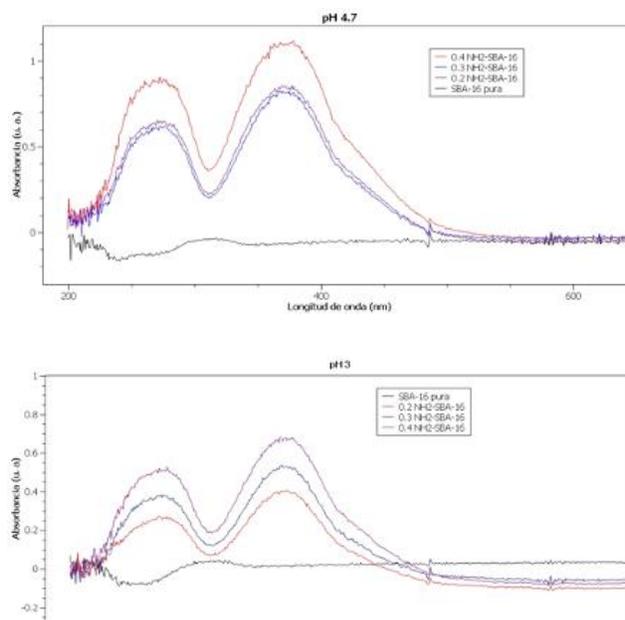


Figura 5. Espectros UV-vis de adsorción de Cr en el material adsorbente, a) experimento a pH 4.7 y b) experimento a pH 3.

Como se observa en la Figura 3, los espectros de los adsorbentes con diferentes cantidades de grupos amino (0.4, 0.3 y 0.2 NH₂-SBA-16) presentan bandas centradas en aproximadamente 275 y 375 nm que carac-



terizan a los iones de Cr (VI) adsorbido en los materiales mesoporosos [22, 23]. En cambio, el espectro del material adsorbente SBA-16 puro no presenta los picos característicos del ion Cr^{6+} , lo que nos indica que la SBA-16 pura no contiene sitios activos para la adsorción de los iones de Cr (VI).

CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación demostró que el material de sílice mesoporoso SBA-16 funcionalizado con grupos aminos es eficiente para la adsorción del ion de cromo hexavalente. El adsorbente SBA-16 puro sin grupos amino no mostró adsorción de iones de cromo (VI). En el caso de los adsorbentes basados en SBA-16, la accesibilidad más fácil de los iones de cromo a los grupos amino favorece la adsorción. Sin embargo, es necesario realizar estudios de cuantificación de la adsorción de cromo hexavalente para determinar la eficiencia de adsorción de los materiales mesoporosos SBA-16 funcionalizados con grupos amino.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo durante toda esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] N. Ahalya, R. D. Kanamadi y T. V. Ramachandra, "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*)," *Electronic Journal of Biotechnology*, vol. 8, n° 3.
- [2] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality-health criteria and other supporting information, 2nd ed., vol. II.
- [3] ASTDR, Cromo. cas #7440-47-3, 2012.
- [4] M. Granados Silvestre, M. G. Ortiz López, I. Montúfar Robles y M. Iraheta, "Micronutrientes y diabetes, el caso de los minerales," *Journal de Medicina y Cirujanos*, pp. 119-125, 2014.
- [5] Y. Li, S. Zhu, Q. Liu, Z. Chen, J. Gu y J. Ma, "N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr (VI) removal," *Water Res.*, n° 47, pp. 4188-4197, 2013.
- [6] P. Misaelides, "Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review," *Microporous and Mesoporous Materials*, n° 144, pp. 15-18, 2011.
- [7] H. Yoshitake, "Design of functionalization and structural analysis of organically modified siliceous oxides with periodic structures for development of sorbents for hazardous substances," *J. Mater. Chem.*, pp. 4537-4550, 2010.
- [8] D. Pérez Quintanilla y I. Sierra, "Factors affecting Hg (II) adsorption on hybrid nanostructured silicas: influence of the synthesis conditions," *J. Porous Mater.*, pp. 71-80, 2014.
- [9] A. Walcarius y L. Mercier, "Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal organic and inorganic pollutants," *J. Mater. Chem.*, pp. 4478-4511, 2010.
- [10] V. Hernández Morales, R. Nava, Y. J. Acosta Silva, S. A. Macías Sánchez, J. L. Pérez Bueno y B. Pawelec, "Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups," *Microporous and Mesoporous Materials*, n° 160, pp. 133-142, 2012.
- [11] R. M. Grudzien, B. E. Grabicka y M. Jaroniec, *Adsorption*, n° 12, p. 293, 2006.
- [12] K. Flodström y V. Alfredsson, "Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica," *Microporous and Mesoporous Materials*, n° 59, pp. 167-176, 2003.
- [13] A. Feliczak Guzik, B. Jadach, H. Piotrowska, M. Murias, J. Lulek y I. Nowak, "Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups," *Microporous and Mesoporous Materials*, n° 220, pp. 231-238, 2016.

[14] Norma Oficial Mexicana NOM-002-SE-MARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, 1996.

[15] Norma Oficial Mexicana NOM-001-SE-MARNAT-1996 Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, 1996.

[16] D. Zhao, P. Yang, D. I. Margolese, B. F. Chemelka y G. D. Stucky, "Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures," *Chemical Communications*, n° 22, pp. 2499-2500, 1998.

[17] S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, n° 60, p. 309, 1938.

[18] A. Walcarius, M. Etienne y J. Bessiere, *J. Am. Chem. Mater.*, n° 14, p. 2757, 2002.

[19] P. I. Ravikovitch y A. V. Neimark, *Langmuir*, n° 18, p. 9830, 2002.

[20] L. D. White y C. P. Tripp, *J. Colloid Interface Sci.*, n° 13, p. 2605, 1978.

[21] G. S. Balangero Bottazzi, M. L. Martínez, M. B. Gómez Acosta, O. A. Anunziata y A. R. Beltramone, *Appl. Catal.*, n° 404, p. 30, 2011.

[22] Z. Yu-Ting, Z. Ting-Ting, R. Man, Y. Yong-Liang y W. Jian-Hua, "A 2D porous Fe₂O₃/graphitic-C₃N₄/graphene ternary nanocomposite with multifunction of catalytic hydrogenation, chromium(VI) adsorption and detoxification," *Journal of Materials Chemistry A*, n° 5, pp. 3447-3455, 2017.

[23] J. Zhao, Z. Li, J. Wang, Q. Li y X. Wang, "Capsular polypyrrole hollow nanofibers: an efficient recyclable adsorbent of hexavalent chromium removal," *Journal of Materials Chemistry A*, n° 3, pp. 15124-15132, 2015.