



V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental
Argentina y Ambiente 2023



4º Simposio Iberoamericano de Adsorción

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

Remoción de azul de metileno utilizando adsorbentes basados en MCM-41

P. Martín^a y N. Fellenz^{a*}

^a *Laboratorio de Materiales Nanoestructurados (LMN), CIT-Río Negro/CONICET, Universidad Nacional de Río Negro, Rotonda Cooperación y Ruta provincial N° 1, Viedma, Río Negro, Argentina.*
nfellenz@unrn.edu.ar

Resumen

Utilizando el proceso sol-gel se sintetizaron tres adsorbentes con estructura de MCM-41 con diferente química superficial. El primero de ellos muestra una superficie compuesta mayoritariamente por grupos Si-OH, mientras que los otros dos poseen además grupos NH₂ y CH₃. Las muestras fueron caracterizadas utilizando DRX a bajos ángulos, sorción de nitrógeno a 77 K, FTIR y su carga superficial en función del pH se evaluó con el método de agregado de sal. Los sistemas sólidos obtenidos se utilizaron para remover azul de metileno de una solución acuosa a pH = 7. Las capacidades máximas de remoción de AM obtenidas con el modelo de Langmuir fueron 370.4, 303.0 y 19.5 mg.g⁻¹, para MCM-41, MCM-41-CH₃ y MCM-41-NH₂, respectivamente. La diferencia de desempeño registrada en los ensayos tipo batch es consecuencia de la química superficial de cada sistema, que genera cargas netas positivas o negativas al pH utilizado en los ensayos de adsorción, y así se favorece o no las interacciones de tipo electrostático entre el adsorbente y el adsorbato.

Palabras clave: MCM-41, azul de metileno, adsorción, ambiente.

Introducción

El azul de metileno (AM) se sintetizó originalmente como un tinte a base de anilina para la industria textil. Sin embargo, debido a su capacidad para inactivar especies microbianas, rápidamente se lo utilizó en la terapia clínica para humanos, siendo el primer colorante antiséptico que se usó terapéuticamente para el tratamiento de la malaria. En la actualidad es ampliamente utilizado para tratamientos y diagnósticos en medicina humana y animal como así también en la industria cosmética y textil¹. Debido a esto se generan grandes cantidades de efluentes acuosos con variadas concentraciones de esta sustancia, la cual es también conocida como cloruro de tetrametilitionina o cloruro de metilitionina, siendo su fórmula química C₁₆H₁₈ClN₃S. Por lo tanto, es necesario la implementación de diversos tratamientos o procesos que tienen como objetivo reducir la concentración de esta sustancia, para adecuarse a las diferentes normativas que regulan la disposición final de los residuos acuosos.

De su descubrimiento a la fecha las sílices mesoporosas ordenadas (SMO) han demostrado ser útiles para diversas aplicaciones, contribuyendo, debido a sus propiedades químicas y estructurales, a la mejora en el diseño de catalizadores, adsorbentes, medicamentos, etc. Entre las OMS, la denominada MCM-41 es un sólido constituido por paredes de SiO₂ amorfo las cuales dan lugar a un arreglo hexagonal de poros, cuyos diámetros poseen una muy estrecha distribución de tamaños entre 1 y 4 nm y generan superficies específicas que superan los 1000 m².g⁻¹. Debido a que las paredes de los poros son ricas en silanoles (Si-OH), se pueden anclar covalentemente distintas funciones químicas, dando lugar así a sistemas estructuralmente idénticos pero que difieren en sus propiedades superficiales. Por ejemplo, se pueden obtener sólidos basados en MCM-41 cuyas superficies posean comportamiento ácido, básico, hidrofóbico o hidrofílico. Estas variaciones posibilitan regular la afinidad de las MCM-41 hacia diferentes moléculas o iones en solución acuosa².

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

El objetivo del presente trabajo fue determinar la capacidad de distintos adsorbentes basados en MCM-41 para remover AM de una matriz acuosa. Utilizando el proceso sol-gel y tratamientos post-síntesis con silanos, se sintetizaron tres sólidos denominados MCM-41, MCM-41-NH₂ y MCM-41-CH₃, estos sistemas fueron utilizados como adsorbentes de AM presente en soluciones acuosas con distinto pH.

Materiales y métodos

Los distintos adsorbentes fueron sintetizados mediante el proceso sol-gel utilizando tetraetil-ortosilicato como fuente de silicio y CTAB como agente directriz de la estructura. El surfactante se removió calcinando la muestra original a 550 °C en aire. Luego las modificaciones superficiales se llevaron adelante utilizando soluciones en tolueno de los silanos 3-aminopropil-trietoxisilano y metil-trimetoxisilano. Las muestras fueron caracterizadas con diversas técnicas, entre ellas DRX a bajos ángulos, FTIR y adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición. Detalles de las síntesis y caracterizaciones pueden encontrarse en la referencia 2.

Resultados y discusión

Todos los DRX obtenidos (no mostrados) presentan un pico intenso a 2θ igual a 2.1° más dos picos de menor intensidad y ensanchados a 3.4° y 5.1°. Estos difractogramas son característicos de la estructura de arreglo hexagonal de poros de la MCM-41. En la Figura 1 se observan los espectros en el rango infrarrojo de las muestras. En todos están presentes las bandas típicas de una red Si-O-Si (800 y 950-1300 cm⁻¹). La presencia de grupos metilo en MCM-41-CH₃ se confirma por la banda adicional a 1273 cm⁻¹. En el caso de MCM-41-NH₂, la banda a 1472 cm⁻¹ indica la presencia de grupos amino en esa muestra.

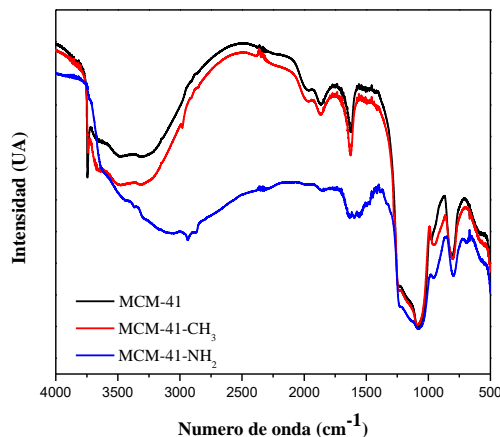


Figura 1. Espectros FTIR de MCM-41, MCM-41-NH₂ y MCM-41-CH₃

La Tabla 1 muestra los valores de las propiedades texturales obtenidos. Todos ellos son típicos de sólidos basados en MCM-41, y las diferencias observadas consecuencia de la funcionalización post-síntesis son las esperadas, esto es disminución en S_g y D_p. Estas diferencias indican una funcionalización más efectiva cuando se incorporan grupos amino frente a metilo. Los valores de PZC determinados indican que MCM-41 presenta superficie negativa para valores de pH superiores a 3.1. El anclado de grupos metilo y amino genera importantes cambios en la carga neta superficial. La muestra MCM-41-NH₂ posee superficie con carga neta

Ambiente y Adsorción integrados para la comprensión y solución de problemas específicos

positiva hasta pH 8.6, mientras que MCM-41-CH₃ presenta superficie positiva hasta 5.2 y negativa para pH superiores.

Tabla 1. Propiedades texturales de las sílices mesoporosas ordenadas

<i>Muestra</i>	<i>S_{BET}</i> (<i>m²/g</i>)	<i>D_p</i> (<i>nm</i>)	<i>C</i>	<i>PZC</i>
MCM-41	991	3.3	101	3.1
MCM-41-CH₃	888	2.9	105	5.2
MCM-41-NH₂	793	2.7	41	8.6

La Figura 2 muestra los datos experimentales de los ensayos de adsorción de AM a pH=7. Este valor de pH se estableció previamente como el que genera los mayores porcentajes de remoción para las muestras MCM-41 y MCM-41-CH₃. Para el caso de la muestra amino-funcionalizada, al tener carga neta positiva a ese pH se registró un muy bajo porcentaje de remoción. Los datos experimentales se ajustaron con el modelo de isoterma de Langmuir, obteniendo valores de q_{max} de 370.4, 303.0 y 19.5 mg.g⁻¹, para MCM-41, MCM-41-CH₃ y MCM-41-NH₂, respectivamente.

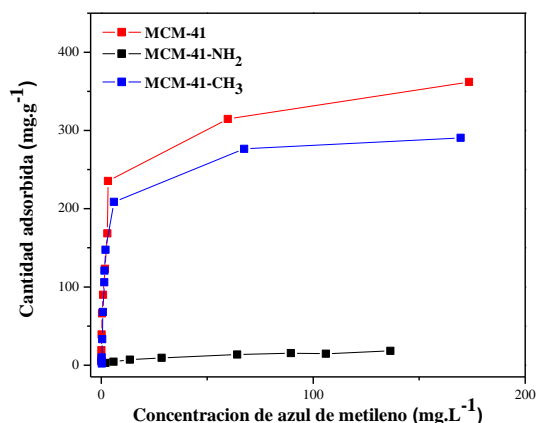


Figura 2. Isothermas de adsorción de azul de metileno a pH=7 a 20 °C:

Conclusiones

Se sintetizaron tres adsorbentes basados en MCM-41, cuya diferencia más importante es su composición química superficial. Debido a esto presentaron diferente desempeño para adsorber AM de una solución acuosa. Si bien la MCM-41-CH₃ registró un q_{max} levemente inferior al material sin funcionalizar, resulta importante destacar que la vida útil de los adsorbentes basados en MCM-41 disminuye cuando se los utiliza a pH neutro o alcalino². Por otro lado, los cambios en PZC consecuencia de la incorporación de metilos generan una muestra que debería regenerarse introduciendo menores cambios de pH que lo necesario para la MCM-41.

Referencias

- 1- Tang X., Ran G., Li J., Zhang Z., Xiang C., *Extremely efficient and rapidly adsorb methylene blue using porous adsorbent prepared from waste paper*, Journal of Hazardous Materials 402, 123579 (2021).
- 2- Martin P., Rafti M., Marchetti S. and Fellenz N., *MCM-41-based composite with enhanced stability for Cr(VI) removal from aqueous media*. Solid States Sciences 106, 106300 (2020).