

Adsorción de Ag(I) con Fe₃O₄ sintética

Silver Remove with Magnetite from Aqueous System

Lluvia Y. Navarro-Romo¹, Roberto Murrieta Zamarripa¹, Juan Y. Ramírez Rosas¹, Jabnel Denisse Campos-Olvera², Clara P. Marquez-Valdes¹; Mercedes Salazar-Hernández^{1*}.

¹Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología; División de Ingenierías Campus Guanajuato; Universidad de Guanajuato.

²Departamento de Química; DCNyE; Universidad de Guanajuato.

merce@ugto.mx^{1*}

Resumen

Una de las principales metodologías utilizada en la industria para recuperación del oro y plata de las soluciones ricas de cianuración, es la adsorción en carbón activado, proceso que presenta como principal desventaja la formación de finos en las cribas clasificadoras que es en donde se recupera, dichos finos representan una considerable pérdida de valores en el proceso, es por ello que la búsqueda de alternativas que permitan la recuperación del oro y la plata de las soluciones ricas de cianuración es de interés para la hidrometalurgia, en este sentido la pre-concentración magnética podría ser una alternativa para dicho proceso; el presente trabajo muestra el estudio de la remoción de AgNO₃ y [Ag(CN)₂]⁻ en sistemas acuosos sintéticos con sílices mesoporosas aminadas modificadas con magnetita (MS-NH₂-Fe₃O₄ y MS-N₂-Fe₃O₄). Se observa que la presencia de ligandos de naturaleza más blanda favorece la remoción de la Ag en los sistemas Ag-CN, mostrando baja capacidad de remoción los materiales aminados.

Palabras clave: Adsorción Ag(I), Magnetita, Silica, efecto pH.

Introducción

Recientemente en los últimos años se han estudiado los nano-materiales híbridos magnéticos como adsorbentes en la recuperación de iones metálicos, estos se han propuesto como una alternativa en la hidrometalurgia para la recuperación de metales preciosos principalmente (Pd, Pt, Rh, Ag y Au) y tierras raras de *procesos de recuperación de desechos electrónicos* [1-10]. Estas propuestas implican el uso de un material nano-estructurado magnético como Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄ entre otros; estos materiales suelen ser recubiertos con una película de un surfactante, polímero o silica como una película protectora y que favorezca la modificación de la superficie del magneto con diversos grupos funcionales que otorgan la selectividad al ion metálico de interés [1]. El principio de estos materiales es la adsorción del ion metálico con el grupo funcionalizante, que puede realizarse mediante una adsorción física o una inmovilización covalente [1-10].

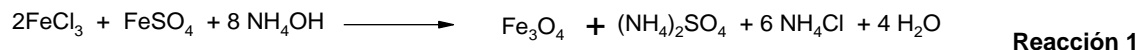
Una de las ventajas que muestran los recubrimientos con sílice, es la facilidad del anclaje de una gran diversidad de grupos funcionales mediante la condensación de diversos alquil-arilsilanos. [1-10]. Recientemente se ha planteado el uso de sílices mesoporosas (MS) tipo SBA-15, modificada con magnetita y grupos quelantes N,N,O donadores para la recuperación de trazas de Cd(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II) en disoluciones acuosas [6-13].

Recientemente, se ha reportado el uso de composites de magnética con redes metálicas, polímeros y matrices mesoporosas de sílica, carbón activado y otros cerámicos, para la remoción de diversos contaminantes en medios acuosos y en suelo, como por ejemplo U(VI), Cd, Ni, Pb y diversos contaminantes orgánicos como aceites y colorantes [14-19]. El presente trabajo muestra el estudio de la remoción de Ag(I) de sistemas acuosos con materiales mesoporosos de sílice modificados con magnética y grupos amino y mercapto.

Sección Experimental

Síntesis y Caracterización de la Fe₃O₄

La síntesis de la magnetita, se realizó mediante técnicas de precipitación de acuerdo a la ecuación 1, en una relación 2Fe³⁺:Fe²⁺ [20-22]. En un matraz de 250 mL son disueltos en 200 mL de agua 5.27 g de FeSO₄ y 2.7 g de FeCl₃ bajo agitación constante, posteriormente se ajusta el pH a 10-11 con NH₄OH y el sistema es colocado a reflujo por 24h, al término de este tiempo, es recuperada la magnetita por filtración y secada a 75°C por 12 h.

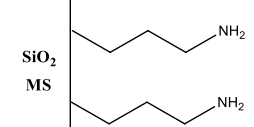
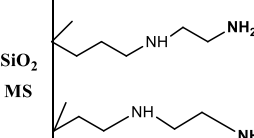


La magnetita, fue caracterizada por DRX en polvo, la cual se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X modelo ULTIMA IV de RIGAKU.

Síntesis y Caracterización de MS-Nx-Fe₃O₄

La síntesis de los materiales mesoporosos de sílice, se realizó a partir de silicato de sodio utilizando como tamiz molecular el P-123 de acuerdo a Salazar y col. [23]. Los grupos orgánicos modificantes utilizados se resumen en la Tabla 1. El anclaje de la magnetita en las sílices modificadas se realizó colocando bajo reflujo 1g de la Fe₃O₄ sintetizadas con 10 g de la MS-Nx por 12 h, posteriormente, el material es recuperado por filtración y secado a 70°C por 12 h.

Tabla 1. Precursores de los grupos funcionalizantes para la obtención de las sílices modificadas

Material	Estructura del Material	Precursor
MS-NH ₂		3-(aminopropil)trimetoxisilano
MS-N ₂		3-(diaminopropil)metildimetoxisilano

Estudios de Adsorción de Ag(I) de sistemas acuosos

La evaluación de la capacidad de adsorción de plata (I) fue realizada determinando las cinéticas de adsorción en intervalos de 10 minutos por 1 hora con soluciones estándares de AgNO₃ a diferentes concentraciones (100-500 ppm). Se colocaron 0.1 g del material con 10 mL de una solución a 57, 123, 192, 319 y 694 mgL⁻¹ de Ag y se determinó a los tiempos antes mencionados la concentración residual de plata en la disolución mediante espectrometría de absorción atómica.

La capacidad de adsorción de la plata fue determinada mediante la ecuación 1, en donde q_t es la carga al tiempo t, C_o y C_t, son las concentraciones de plata en la disolución iniciales y al tiempo t en mgL⁻¹, V el volumen de muestra utilizada (L) y m la masa de material utilizado en g.

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

Efecto del pH en la Adsorción de Ag(I)

El Efecto del pH en la capacidad de adsorción de la magnetita, se evaluó determinando la capacidad de adsorción de la magnetita a pH de 3, 4.5, 6 y 10. Se colocaron 0.1 g del material con 10 mL de una solución de Ag(I) al pH en estudio por 20 minutos y se determinó la concentración de la Ag residual en la disolución.

Resultados y Discusión

La caracterización por FTIR de las sílices modificadas con los diversos grupos amino, muestra la presencia de la materia orgánica en el rango de los 3000-2500 cm^{-1} y de 1600-1200 cm^{-1} , en la Tabla 2, resume la caracterización por FTIR de dichas muestras, en todos los casos se observa un desplazamiento de la vibración de δ C-N que sugiere la interacción $\text{N} \rightarrow \text{Fe}$ en los materiales, la asignación de las principales vibraciones en estos materiales es resumida en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización por FTIR

Caracterización (cm^{-1})			
MS-NH ₂		MS-NH ₂ -Fe ₃ O ₄	
vC-H	2938-2847	vC-H	2938-2847
δ C-H	1534	δ C-H	1534
vN-H, O-H(H ₂ O)	3013-3015	vN-H, O-H(H ₂ O)	3013-3015
δ N-H, O-H(H ₂ O)	1646	δ N-H, O-H(H ₂ O)	1660
vSi-O-Si	1065	vSi-O-Si	1065
δ Si-OH	960,793	δ Si-OH	793
δ Si-O	464	δ Si-O	464
MS-N ₂		MS-N ₂ -Fe ₃ O ₄	
vC-H	2959-286	vC-H	2959-286
δ C-H	1480-1367	δ C-H	1480-
vN-H, O-H(H ₂ O)	3434	1367	
δ N-H, O-H(H ₂ O)	1639	vN-H, O-H(H ₂ O)	3434
vSi-O-Si	1079	δ N-H, O-H(H ₂ O)	1631
δ Si-OH	791	vSi-O-Si	1079
δ Si-O	456	δ Si-OH	791
		δ Si-O	456

La Figura 1, muestra el difractograma de la magnetita sintetizada corroborándose la obtención de dicha fase. Se observaron los planos a 2θ a 30.1, 35.4, 43.1, 54.5, 57.6, 62°, que corresponden a la magnetita de acuerdo a Mohammadi y col. [22].

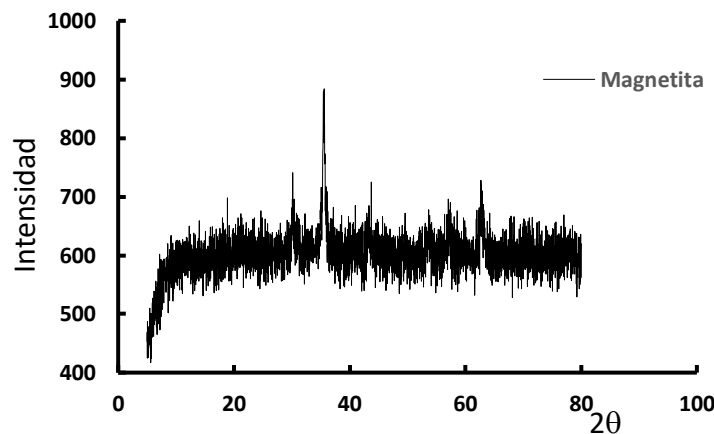


Figura 1. DRX Magnetita Sintetizada

Estudios de Adsorción de Ag(I) de sistemas acuosos.

Los materiales MS-NH₂-Fe₃O₄ y MS-N₂-Fe₃O₄, mostraron una remoción del 99% a concentraciones bajas de 100 y 200 ppm, disminuyendo su capacidad de remoción a concentraciones moderadas de 300 y 500 ppm, removiendo entre el 80-75 % de la plata únicamente (Figura 2). Todos los materiales mostraron un equilibrio de adsorción a los 20 minutos de contacto, en la Tabla 2, se resume los parámetros de adsorción observados de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir, el cual presume una adsorción en monocapa y nula interacción entre sorbato-adsorbente y sorbato-sorbato, la ecuación 1, muestra dicho modelo.

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

Donde:

Q₀ es la carga al equilibrio en mgg⁻¹, K_L la constante de Langmuir y C_e la concentración de la Ag(I) al equilibrio en mgL⁻¹.

Un parámetro que permite identificar el tipo de adsorción en este modelo es el coeficiente de reparto (R_L), que fue descrito por Webber and Chakkravorti en 1974 [24], este parámetro es función de la K_L (constante de Langmuir) y la concentración inicial del sorbato y se define por la Ec. 2 Como ya se mencionó el valor de la R_L define el tipo de adsorción, de tal forma que si R_L>1 la adsorción del sistema es des-favorable; si R_L=1 la adsorción es favorable y lineal; valores de 0<R_L<1 indican una adsorción favorable; mientras que valores de R_L=0 indican una adsorción irreversible [24].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde: K_L es constante la Langmuir y C₀ es la concentración inicial del sorbato.

Tabla 2. Parámetros experimentales del ajuste de los datos de adsorción de Ag(I) a los modelos de adsorción de Langmuir.

Modelo	Parámetros	MS-N ₂ -Fe ₃ O ₄	MS-NH ₂ -Fe ₃ O ₄
Langmuir	Q ₀ [mgg ⁻¹]	19.76	30.12
	K _L [L mg ⁻¹]	0.588	0.122
	R ²	0.9869	0.9242
	Δq(%)	4.4	6.9
	R _L (100-500ppm)	0.0037-0.016	0.075-0.14
	ΔG [KJmol ⁻¹]	-7.91	-24.45

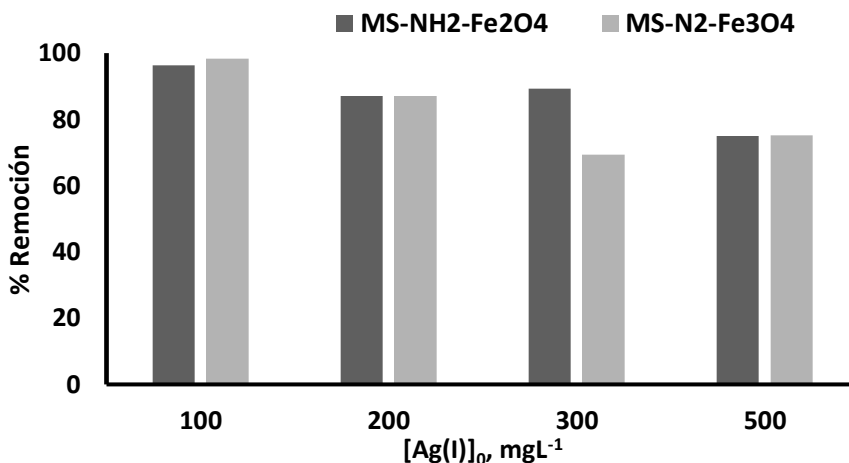


Figura 2. Capacidad de remoción de Ag(I).

Efecto del pH en la de Adsorción de Ag(I).

La Figura 3, muestra el efecto del pH en la adsorción de la $[Ag(H_2O)_2]^+$ con la MS-NH₂-Fe₃O₄, se observa el aumento de la capacidad de adsorción de la Ag(I) a medida que aumenta el pH del sistema, se ha reportado un punto isoeléctrico cercano a 9.0 para sílices poliaminadas [25], mostrando estos materiales una carga superficial positiva a pH ácidos, lo que disminuye su capacidad de adsorción por las interacciones repulsivas entre la superficie positiva del material y el $[Ag(H_2O)_2]^+$, dichas interacciones disminuyen con el aumento del pH, favoreciéndose la carga negativa en la superficie a pH básicos, lo que favorece el proceso de adsorción.

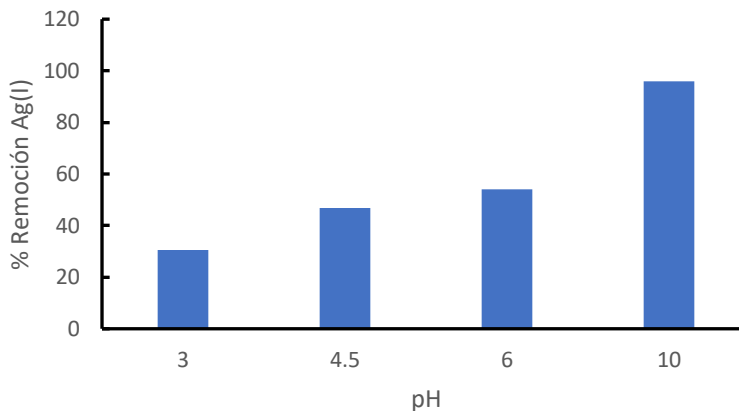


Figura 3. Efecto del pH en el proceso de adsorción de la Ag(I).

Efecto del contra-anión en la de Adsorción de Ag(I).

La Figura 4, muestra el efecto del contra-anión en la remoción de la Ag(I), se evaluó la adsorción de los complejos $[Ag(H_2O)_2]NO_3$ y del $[Ag(CN)_2]$. Se observó una menor capacidad de remoción de los sistemas Ag-CN (remoción baja del 15%) que la observada para el nitrato de plata, donde se observó capacidades de remoción del 80%. La baja capacidad de remoción del sistema Ag-CN, puede atribuirse a la alta afinidad del cianuro por la plata, al ser este un ligando con una naturaleza blanda con alta afinidad al Ag⁺. Esto obliga al uso de ligandos más afines a este catión como por ejemplo grupos mercapto, tiofenos entre otros. En ese sentido se evaluó el efecto del grupo mercapto en la capacidad de remoción de la Ag en los sistemas Ag-CN, observándose una mejora en la capacidad de remoción de la plata en un 25% (Figura 4).

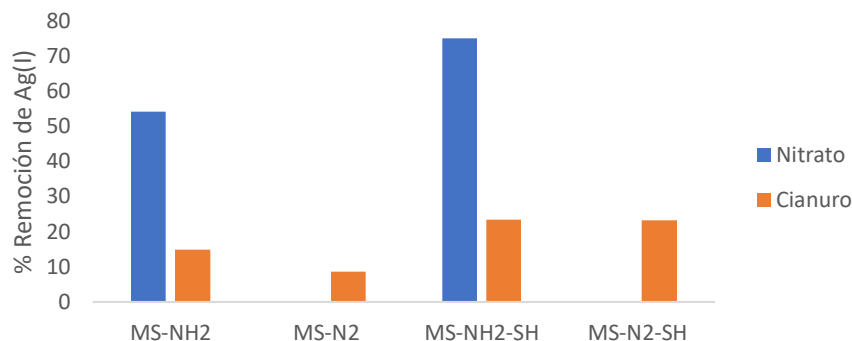


Figura 4. Efecto del contra-anión en el proceso de adsorción de la Ag(I).

Conclusiones

Las sílices poliaminadas presentan cargas superficiales positivas a pH ácido, lo que desfavorece su capacidad de remoción del catión Ag(I) por repulsiones electrostáticas. Los sistemas de nitrato de plata muestran una mayor remoción con las sílices aminadas en comparación con el sistema Ag-CN, esto debido a la naturaleza poco blanda de los grupos poliamino presentes en las MS. La presencia de Ligandos de naturaleza más blanda favorece la remoción de la Ag por las interacciones Ag-L, tal como lo mostró la presencia de grupos mercapto en las MS, que favorecieron la remoción del complejo $[Ag(CN)_2]^-$.

Referencias

- [1] Elham Aghaei, Richard Diaz Alorro, Ashly N. Encila, Kyoungkeun Yoo "Magnetic adsorbents for the recovery of precious metals from leach solutions and wastewater" *Metals* (2017) 7: 529-560.
- [2] Henrique E. Toma "Magnetic nanohydrometallurgy: a nanotechnological approach to elemental sustainability" *J. Name* (2013), 17: 2027-2042.
- [3] David Dupont, Jakob Luyten, Maarten Bloemen, Thierry Verbiest, Koen Binnemans "Acid-stable magnetic core-shell nanoparticles for separation of rare earths" *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014) 53: 15222-15229.
- [4] N. Zandi-Atashbar, Ali A. Ensafi, Amir Hooshmand Ahoor "Magnetic Fe_2CO_4/rGO nanocomposite as an efficient recyclable catalyst to convert discard tire into diesel fuel and as an effective mercury adsorbent from wastewater" *Journal of Cleaner Production* (2018) 172: 68-80.
- [5] Ulisses Condomitti, Andre Zuin, Alceu T. Silveira, Koiti Araki, Henrique E. Toma "Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized supermagnetic nanoparticles" *Hydrometallurgy* (2012) 125-126: 148-151.
- [6] Mahdiah Darroudi, Ghodsi Mohammadi Ziarani, Jahan B. Ghasemi, Shahriyar Bahar, Alireza Badieli "SBA-ionic liquid as an efficient adsorbent of palladium, silver, and gold ions" *Journal of the Iranian Chemical Society* (2022) 19:247-255. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02302-z>
- [7] Sotiriou K., Supanchaiyamat N., Jiang T., Janekarn I., García A.M., Budarin V.L., Macquarrie D.J., Hunt A.J. "Synthesis and application of tuneable carbon-silica composites from the microwave pyrolysis of waste paper for selective recovery of gold from acidic solutions" *RSC Advances* (2020) 10(42):25228 – 25238. DOI 10.1039/d0ra02279a
- [8] Ali Beryani, Carlo Bianco, Alessandro Casasso, Rajandrea Sethi, Tiziana Tosco, "Exploring the potential of graphene oxide nanosheets for porous media decontamination from cationic dyes" *Journal of Hazardous Materials* (2022) 424: 127468. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127468>.

- [9] Abeer Beagan, Khalid Alotaibi, Manal Almakhlaifi, Wafaa Algarabli, Noouf Alajmi, Manal Alanazi, Hajer Alwaalah, Fatamah Alharbi, Riyadh Alshammari, Abdullah Alswieleh, "Amine and sulfonic acid functionalized mesoporous silica as an effective adsorbent for removal of methylene blue from contaminated water" *Journal of King Saud University – Science* (2022) 34(2): 101762. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101762>.
- [10] Shahid M., Bashir S., Habib A., Jamil A., Afzal A., Iqbal N. "Fabrication of Silica-Supported Al-Doped ZnO and Its Use in the Elimination of the Toxic Organic Ingredients from Industrial Effluents" *ChemistrySelect* (2021) 6(39): 10501-10513. <https://doi.org/10.1002/slct.202102291>
- [11] Jiyang Liu, Zheng Deng, Haojie Yu, Li Wang "Ferrocene-based metal-organic framework for highly efficient recovery of gold from WEEE" *Chemical Engineering Journal* (2021) 410: 128360. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.128360>.
- [12] Jiling Zhao, Chen Wang, Shixing Wang, Libo Zhang, Bing Zhang, "Selective recovery of Au(III) from wastewater by a recyclable magnetic Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ nanoparticles with mercaptothiadiazole: Interaction models and adsorption mechanisms" *Journal of Cleaner Production* (2019) 236: 117605. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117605>.
- [13] Syed S. "Silver recovery aqueous techniques from diverse source: hydrometallurgy in recycling" *Waste Management* (2016) 50: 234-256.
- [14] Bahman Abdollahi, Darioush Salari, Mahmoud Zarei, "Synthesis and characterization of magnetic Fe₃O₄@SiO₂-MIL-53(Fe) metal-organic framework and its application for efficient removal of arsenate from surface and groundwater" *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2022) 10(2): 107144. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107144>.
- [15] Elham Ragheb, Mojtaba Shamsipur, Fahimeh Jalali, Farimah Mousavi, "Modified magnetic-metal organic framework as a green and efficient adsorbent for removal of heavy metals", *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2022) 10(2): 107297. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107297>.
- [16] Zinan Zhao, Meng Wang, Xuefeng Jiang, Ruwen Lv, and Chun Mao "Fe₃O₄ Nanoparticles Coated with Mesoporous Shells for Pb(II) Removal from Blood" *ACS Applied Nano Materials* (2022), 5(1): 249-258. DOI: 10.1021/acsnm.1c02739
- [17] Jiafeng He, Gao Song, Xinyue Wang, Ling Zhou, Jumei Li, "Multifunctional magnetic Fe₃O₄/GO/Ag composite microspheres for SERS detection and catalytic degradation of methylene blue and ciprofloxacin" *Journal of Alloys and Compounds* (2022) 893: 162226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162226>.
- [18] Sarojini, S. Venkatesh Babu, N. Rajamohan, M. Rajasimman, Arivalagan Pugazhendhi, "Application of a polymer-magnetic-algae based nano-composite for the removal of methylene blue – Characterization, parametric and kinetic studies" *Environmental Pollution* (2022), 292(Part B): 118376. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118376>.
- [19] Chunhui Luo, Tingting Zhang, Zongdi Yuan, Zheng Fu, Shuo Lv, Chengcai Huang, Baowei Hu, Yuling Zhu, Bin Zheng "Removal of hexavalent uranium [U(VI)] by magnetite in the presence of metal-reducing bacteria from rice soil" *Environmental Technology & Innovation* (2022) 28: 102616-102627. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102616>.
- [20] Jae H. Kwon, Lee D. Wilson, R. Sammynaiken "Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites" *Synthetic Metals* (2014) 197: 8-17
- [21] Jos J. M. Lenders, Guilia Mirabello, Nico A. J. Sommerdijk "Bioinspired magnetite synthesis via olid precursor phases" *Chem. Sci.* (2016) 7: 5624-5634
- [22] Mohammadi HR, Nekobahr E, Akhtari J, Saeedi M, Akbari J, Fathi F. "Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles by Co-precipitation Method Coated with Biocompatible Compounds and Evaluation of In-Vitro Cytotoxicity" *Toxicology Reports* (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.01.012>.
- [23] Salazar-Hernández, Mercedes, Salazar-Hernández, Carmen, Rangel-Porras, Gustavo, Corona-Arroyo, Mario "Efecto del grupo funcional en la adsorción de Ag(I) en soluciones sintéticas con materiales mesoporosos de sílica. *Revista de Ingeniería Industrial* (2020), 4(11): 24-30. DOI: 10.35429/JIE.2020.11.4.24.30
- [24] Foo K Y, Hameed B H "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems" *Chemical Engineering Journal* (2010) 156: 2-10.
- [25] Gutiérrez-Valtierra Moises, Salazar- Salazar-Hernández Carmen; Mendoza-Miranda Juan Manuel; Elorza-Rodríguez Enrique; Puy-Alquiza María de Jesús; Caudillo-González Martín; Salazar Hernández, Mercedes;"Silica Rice Husk, amine modified SHR, Cr(III) removal, industrial waste effluents" *Desalination and Water Treatment* (2019) 158: 152. doi: 10.5004/dwt.2019.24184