

Uso del Potencial Zeta en la Caracterización de Superficies de Adsorbentes (MS-Nx-Fe) Characterization of Surface of Adsorbent (MS-Nx-Fe) by Zeta Potencial

KAREN ANDREA CAUDILLO LANDEROS¹; ANDREA TERESA JIMENEZ JACOBO¹; LESLIE PALAFOX RIVAS¹; INGRID TORRES VILLANUEVA¹; XIMENA YAMILE DELGADILLO CASTAÑÓN¹; MARIO CORONA-ARROYO², MERCEDES SALAZAR HERNÁNDEZ².

¹Departamento de Química; DCNyE; Universidad de Guanajuato. Noria Alta S/N; C.P. 36050; Guanajuato, Gto.

²Departamento de Ingeniería en minas, Metalurgia y Geología. Ex Hacienda de San Matías S/N; C.P. 36020; Guanajuato, Gto. merce@ugto.mx

Resumen

Los procesos de adsorción comienzan con la interacción del sorbato con la superficie del adsorbente, esta interacción comienza con una atracción electrostática, para posteriormente se realice la absorción o adsorción del sustrato mediante interacciones tipo Van der Waals o bien que ocurra la quimiadsorción mediante la formación de un enlace como por ejemplo enlaces de coordinación M-L. En este sentido la carga superficial de adsorbente es importante para que se realice dicho proceso de adsorción y una medida de la carga de la superficie de una partícula se determina mediante el llamado Potencial Zeta; el presente trabajo muestra la evaluación de la carga de la superficie de una familia de sílices amino funcionalizadas y modificadas con magnetita, se observó que a medida que aumenta el número de grupos amino presentes en el grupo funcionalizante, la carga de la superficie del material se hace más positiva, la presencia de la magnetita en los materiales neutraliza parte de la carga positiva de la sílica por encima del punto isoeléctrico de la magnetita (pH=6), sin embargo se mantienen las superficies de las sílices (MS-Nx-Fe) con una superficie positiva en un amplio rango de pH de 3 a 9; esta carga favorece la atracción del complejo $[AuCl_4]^-$, permitiendo su remoción cuantitativa de sistemas H_2O/Cl^- , la adsorción del Au(III) modifica el punto isoeléctrico de estos, de un pH de 11 a un pH de 9, neutralizando parte de la carga positiva de la superficie del material.

Palabras clave: Potencial Zeta, Adsorbentes, MS-Nx-Fe.

Introducción

Todas las partículas en su superficie se encuentran cargadas, dicha carga estabiliza las partículas evitando su aglomeración, por repulsión de cargas iguales y una medida de dicha magnitud de carga es el llamado "potencial Zeta", el cual es una magnitud de atracción o repulsión de carga entre las partículas en suspensión; es decir, se trata de la diferencia de potencial a través de los límites de fase entre los sólidos (partícula) y los líquidos. El factor más importante que afecta al potencial zeta es el pH del medio; la fuerza iónica, la concentración de cualquier aditivo y la temperatura son otros factores físicos que pueden afectar el potencial Zeta de una partícula [1,2].

El modelo de la doble capa, es comúnmente utilizado para explicar la carga alrededor de una partícula en disolución, por ejemplo, si imaginamos una partícula negativa (un coloide) esta atraerá hacia sí contra-iones positivos que neutralicen la carga de la superficie, dichos contra-iones se mantendrán a cierta distancia de la superficie del sólido formando la llamada capa de Stern, adicionalmente dependiendo de la carga negativa de la superficie o partícula, esta atraerá otros contra-iones positivos que a medida que se acerquen a la capa de Stern sufrirán repulsiones por las cargas iguales de los cationes que forman dicha capa, obligando a la difusión de dichos cationes formándose así una capa difusiva que se mantendrá en equilibrio con los contra-iones presentes en el bulk de la disolución (Figura 1). En forma contraria a la capa difusa de contra-iones o cationes, se presentan también un déficit de aniones denominados co-iones, ya que presentan la misma carga que la superficie o coloide, su concentración disminuye a medida que se acercan a la superficie del colide, estos co-iones permiten el acercamiento de los contra-iones en la capa difusa a la capa de Stern. La densidad de carga en cualquier punto se visualiza como la diferencia de carga entre las cargas negativas y positivas presentes, dicha densidad de carga aumentará a medida que nos acercamos al coloide o superficie de la partícula. Los contra-iones presentes en la capa de Stern y la capa difusa son precisamente los que forma la llamada "doble capa", el espesor de esta depende de la concentración y tipo de contra-ión presente en la disolución [1,2].



Figura 1. Arreglo de la doble capa

El potencial eléctrico formado en la disolución por el arreglo de cargas formado alrededor de la partícula negativa (coloide) y sus contra-iones tiende a su valor máximo en la superficie y a disminuir y tender a cero por afuera de la capa difusa; el punto de potencial donde se unen la capa de Stern y la capa difusa es el denominado Potencial Zeta, este puede ser medido y es dependiente del potencial de la superficie y de la doble capa los cuales no pueden ser determinados experimentalmente, es por ello que la magnitud del Potencial Zeta de una partícula es el indicativo del comportamiento de esta, ya que indicara los cambios del potencial de la superficie y las cargas repulsivas de los contra-iones presentes en la doble capa [1,2].

Las aplicaciones del Potencial Zeta, son múltiples y van desde la fabricación de papel, en alimentos, fármacos, caracterización de arcillas, cerámicos, perforación de pozos, coagulación de contaminantes en agua y concentración de minerales por flotación entre otros. En todas estas aplicaciones se busca conocer el comportamiento de la carga de la partícula bajo diversas condiciones de trabajo, frecuentemente pH, para evaluar la posibilidad de la aglomeración o atracción con otras partículas de interés en el medio.

El presente trabajo muestra la caracterización de una serie de adsorbentes en base a sílice amino funcionalizada y modificada con magnetita para evaluar su comportamiento en la adsorción de Au(III) en sistemas acuosos.

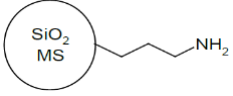
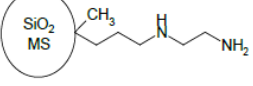
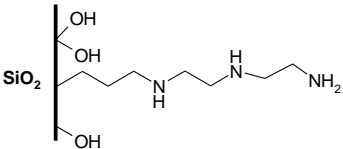
Experimentación

Síntesis de los Adsorbentes MS-Nx-Fe

Todos los materiales, fueron sintetizados a partir de sílice mesoporosa sintetizada a partir de silicato de sodio, los materiales evaluados y sus grupos funcionalizantes se muestran en la Tabla 1. Los materiales evaluados presentan 1, 2 y 3 grupos aminos etiquetados como MS-N, MS-N₂ y MS-N₃ respectivamente, indicando el número de grupos amino presentes en el grupo funcionalizante.

La modificación de los materiales con magnetita sintética, se realizó colocando bajo reflujo por 24 h, 10 g del material a modificar (MS-N, MS-N₂ o MS-N₃) con 2g de magnetita, al término del reflujo el sólido es recuperado por filtración y lavado 3 veces con agua destilada y 1 vez con acetona y secado a 60°C por 12.

Tabla 1. Precursores Orgánicos

Material	Estructura del Material	Precursor
MS-N		3-(aminopropil)trimetoxisilano
MS-N ₂		3-(diaminopropil)metildimetoxisilano
MS-N ₃		N ¹ -(3-trimetoxisililpropil) dietilentriamina

Determinación del Potencial Zeta

El potencial zeta se calculó a partir de la movilidad electroforética en un ZETA-METER 3.0 ZM3-173 (50-60 Hz). Las condiciones de la celda electroforética, los electrodos empleados y el microscopio utilizado fueron: Celda electroforética: Lugar donde es colocada la muestra contenida en la solución coloidal. En esta se colocan dos tapones en cada extremo del capilar para evitar que se drene la muestra.

Electrodos: Ánodo de molibdeno y cátodo de platino.

Microscopio: ZEISS Stemi 305 acoplado con una cámara y un equipo de cómputo para la visualización de las partículas.

Resultados y Discusión

La Figura 2, muestra el potencial zeta para la sílice mesoporosa sin modificar (MS) y la magnetita pura, observándose que el punto de carga cero para estos materiales se encuentra a pH de 2.5 para la sílice de acuerdo a los reportados y de 6 para la magnetita. La sílice presenta una carga negativa en un intervalo de pH de 3 a 13 presentand su máximo valor a -24 mV, mientras que la magnetita presentará una carga positiva a pH por debajo de seis y negativa por encima de este pH.

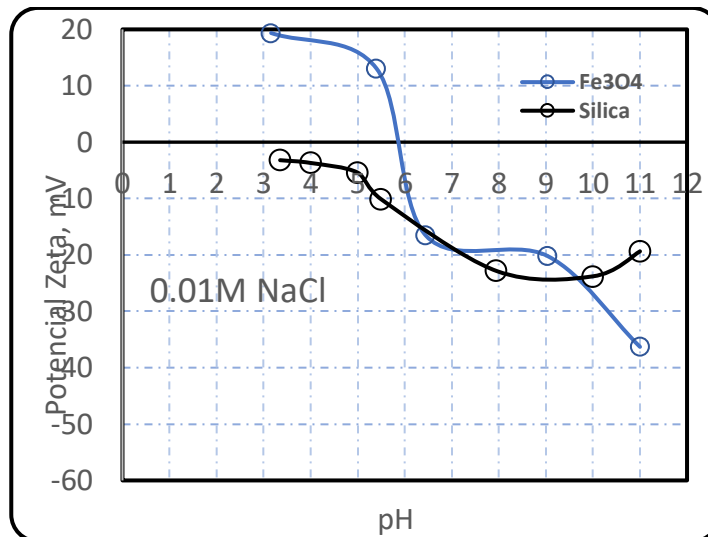


Figura 2. Potencial Z de los materiales de partida: Sílice Mesoporosa (MS) y Magnetita (Fe₃O₄).

La modificación de la superficie de sílice (MS) con los grupos amino, modifica la carga de esta a una carga superficial positiva provocada por los grupos N-H de la amina, modificando el Punto isoelectrico (PI) de la sílice de 2.5 a 9.58, 10.2 y 9. para la MS-N, MS-N₂ y MS-N₃ respectivamente (Figura 3), esto muestra superficies positivas en un rango de pH de 1 a 9 para estos materiales favoreciéndose entonces la interacción con contraiones en el sistema. La magnitud de la carga positiva se ve favorecida con el número de grupos NH presentes en el grupo funcionalizante, de tal forma que la carga máxima presente se observa en la MS-N₃ con un valor de 40 mV, seguida de la MS-N₂ con 36 mV y la MS-N presenta una carga máxima de 30.4 mV (Figura 3).

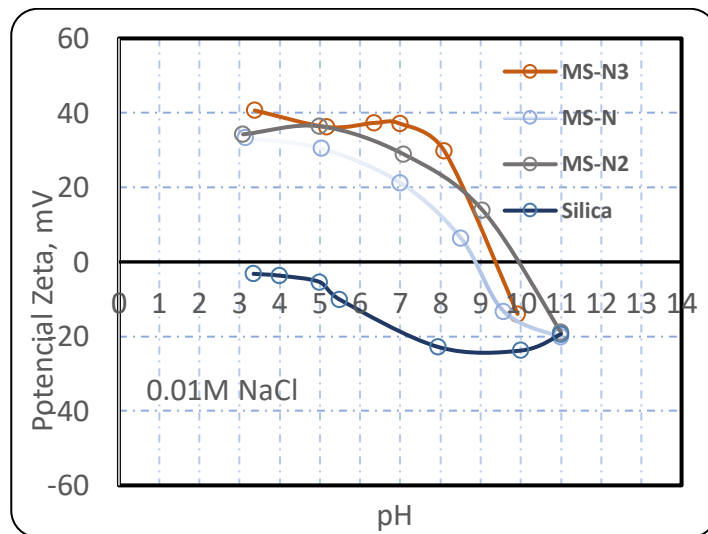


Figura 3. Potencial Z de los materiales amino modificados: MS-N, MS-N₂ y MS-N₃.

El efecto de la presencia de la magnetita en la carga del material amino funcionalizado, se evaluó con la MS-N₃, que presentó la mayor carga superficial positiva en los materiales, se observó el cambio del PI de pH a 9.5 a 11.9, la caída de la carga positiva se observa cerca del PI de la magnetita a pH 6, sin embargo la carga negativa de esta no es suficiente para neutralizar o invertir la carga de la superficie de la sílice aminada (MS-N₃), por lo que el material presenta carga positiva por debajo del pH a 11.9 que es el punto de carga cero de este material (Figura 4).

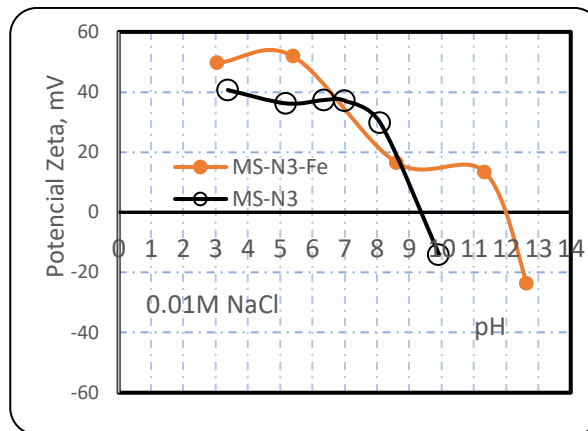


Figura 3. Potencial Z comparativo de los materiales MS-N₃ y MS-N₃-Fe.

Los materiales caracterizados, fueron evaluados como posibles adsorbentes de Au(III) en sistemas acuosos en HCl a pH de 2-3, por lo que la especie presente de oro a estas condiciones es el complejo tetracloroaurato (III) ($[\text{AuCl}_4]^-$), la carga superficial del material es positiva a este pH, por lo que se espera que la interacción con el anión sea favorable, la capacidad de adsorción de Au evaluada en un rango de concentración de 50 a 500 mgL^{-1} , fue cuantitativa por encima del 97 % (Figura 4). Se observó la neutralización de la carga de la superficie del material con la adsorción del complejo $[\text{AuCl}_4]^-$, disminuyendo está en un 49%, el PI del material con el oro adsorbido (MS-N₃-Fe-Au) se observó a un pH de 10.5, 1.4 unidades por debajo que la del MS-N₃-Fe, estos cambios en la superficie del material muestran la naturaleza de la interacción electrostática en el mecanismo de adsorción del $[\text{AuCl}_4]^-$ en las silicas amino funcionalizadas y modificadas con magnetita, estos resultados sugieren dado a la carga fuertemente positiva de los materiales a pH ácidos, que la adsorción del complejo aurico sea favorable en las 3 silices amino funcionalizadas.

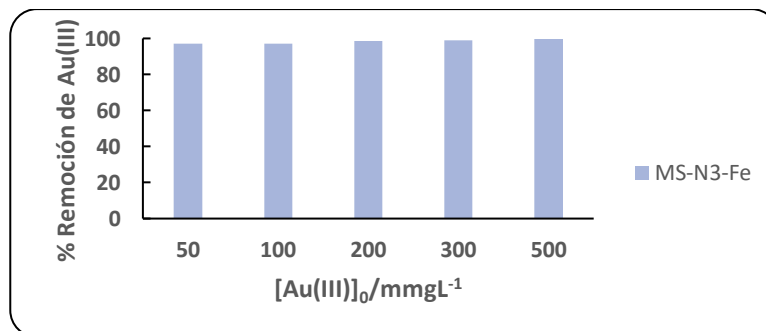


Figura 4. Capacidad de adsorción de $[\text{AuCl}_4]^-$ con la MS-N₃-Fe.

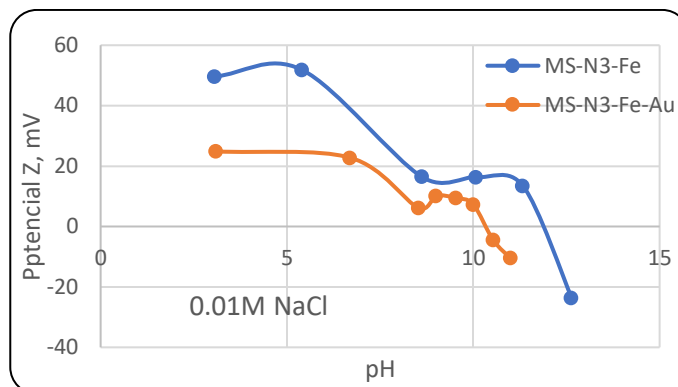


Figura 5. Potencial Z comparativo de los materiales MS-N₃-Fe y MS-N₃-Fe-Au.

Conclusiones

El análisis de la modificación de la carga superficial en los materiales adsorbentes, permite evaluar la factible interacción entre el adsorbente y el sustrato y la viabilidad de que el proceso de adsorción se favorezca. La modificación de la superficie de la sílice con grupos amino, permite cambiar la carga superficial de esta a una superficie positiva en un rango de pH desde 0 a 9, la presencia de la magnetita en las sílices aminadas disminuye la carga positiva de estas superficies a pH superiores de 6 por la neutralización de la carga negativa de la magnetita (PI 6.0) y la superficie positiva de la sílica amino funcionalizada; sin embargo en todos los materiales la carga positiva se mantiene en un amplio rango de pH, por debajo de pH de 9-11, siendo mayor la carga positiva en la superficie de las sílices poli-aminofuncionalizadas. La adsorción del Au en la MS-N₃-Fe, mostró una capacidad cuantitativa en un rango de concentración de 50 a 500 mgL⁻¹, la carga de la superficie del material se vio neutralizado disminuyendo la carga positiva en un 49 %.

Bibliografía/Referencias

- [1] Adamsom W. A., Gast A. P. 1997, Physical Chemistry of Surfaces. 6th Ed. Wiley Interscience.
- [2] Hiemenz C. P., Rajagopalan. 1997, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd Ed. Marcel Dekker Inc.