

Adsorción de Ag(I) con Fe₃O₄ sintética

Clara P. Marquez-Valdes¹; Jabnel Denisse Campos-Olvera²; Lluvia Y. Navarro-Romo¹, Roberto Murrieta Zamarripa¹, Juan Y. Ramírez Rosas¹, 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

Hoy en día la contaminación del agua, suelo y aire, es un problema importante que debe de atenderse, en ese sentido los procesos de adsorción son una metodología que usualmente se utiliza para remover diferentes contaminantes como aniones, cationes y compuestos orgánicos. Existe una gran diversidad de adsorbentes que van desde óxidos porosos, redes metálicas y membranas poliméricas; la magnetita y compósitos de esta, se han mostrado como materiales adsorbentes para la remoción de diversos contaminantes. El presente trabajo muestra el estudio de la remoción de Ag(I) de sistemas acuosos con Fe₃O₄ sintetizada a partir de procesos de precipitación. La magnetita mostró una capacidad de adsorción de 19.84 mgg⁻¹ de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir, una K_L de 0.143 Lmg⁻¹, el coeficiente de reparto mostró una adsorción favorable con valores entre 0.1-0.01 y una energía libre de Gibbs endotérmica de 4.8 KJmol⁻¹. La cinética de adsorción se lleva a cabo mediante un sistema de segundo orden, observándose una disminución de la magnitud de la constante de velocidad (K₂) con la concentración inicial de la Ag(I), lo que sugiere que el proceso de adsorción a concentraciones elevadas es limitada por la difusión intra-particular del sistema.

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

Introducción

El uso de materiales mesoporosos funcionalizados de sílice u otros óxidos no metálicos en la remoción de diversos contaminantes como iones metálicos, no metálicos, fármacos, hidrocarburos y colorantes de sistemas acuosos ha sido ampliamente documentado [1-9]. Específicamente la extracción de oro en medio ácido con materiales funcionalizados se ha mostrado como una de las aplicación de este tipo de materiales; el uso de distintos grupos funcionales como el amino, mercapto, y urea entre otros se ha propuesto para la recuperación selectiva del oro de sus lixiviados de desechos electrónicos [5, 10-12], estos trabajos muestran la viabilidad de la recuperación del oro en medios acuosos con materiales mesoporosos funcionalizados.

Reciente mente el uso de compósitos magnéticos funcionalizados de sílice-magnetita, o sílice- γ -Fe₂O₃, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄, se han propuesto como una alternativa de recuperación magnética de iones metálicos (Ag, Au, Pd, Pt) y otros contaminantes en sistemas acuosos [10-18]. En general la síntesis de estos compósitos se realiza recubriendo las nano-partículas magnéticas de Fe, Co, Mn, V, etc. con sílice, la cual puede ser modificada con diversos grupos funcionales que permiten la remoción selectiva del contaminante (analito), esta extracción se lleva a cabo mediante una adsorción física o una inmovilización covalente del analito con los grupos funcionales que modifican al material [12,13].

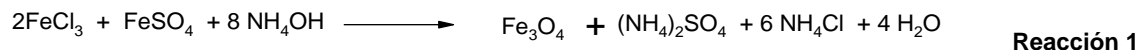
Se ha publicado el uso de la magnetita para la remoción de diferentes contaminantes en sistemas acuosos, como por ejemplo Uranio (VI), Chunhui Luo y col. reportaron que la capacidad de remoción del metal mejora con la presencia de bacterias reductoras de metales, asociando la remoción del uranio a la formación de especies FeUO₄[19], se han reportado también el uso de este óxido metálico y compósitos de este para la remoción de diversos contaminantes como materia orgánica, colorantes y otros metales pesados como Ni, Pb, Cd y Cr entre otros, tanto en sistemas acuosos como en suelo [20-25].

El presente trabajo, muestra el estudio de la remoción de Ag(I) en sistemas acuosos con magnetita sintetizada mediante precipitación y tratamiento hidrotérmicos, se evalúa la adsorción del metal mediante el modelo de adsorción de Langmuir, el efecto del pH en la adsorción del metal y las cinéticas de adsorción del mismo.

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⁺ [26,27]. 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.

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 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. [28].

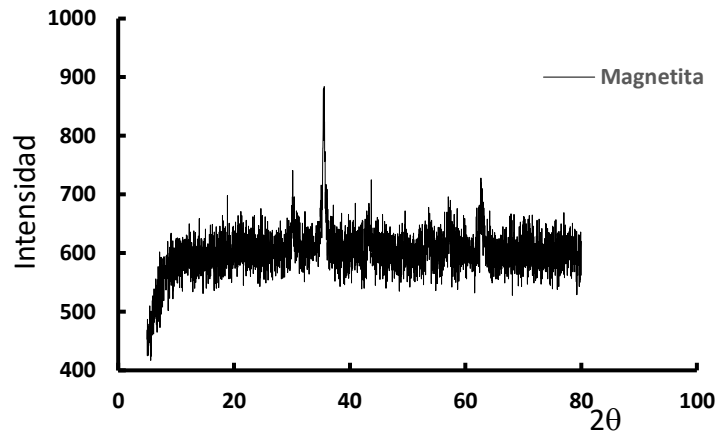


Figura 1. DRX Magnetita Sintetizada

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

La Figura 2, muestra las isotermas de adsorción de Ag(I) con la Fe_3O_4 sintetizada, se observa un equilibrio de adsorción a partir de los 20 minutos de contacto. Se observó una remoción del 80 al 95% en concentraciones moderadas del 57 a 200 mgL^{-1} de Ag, disminuyendo está al 28% con concentraciones elevadas de 700 mgL^{-1} de Ag (Figura 3).

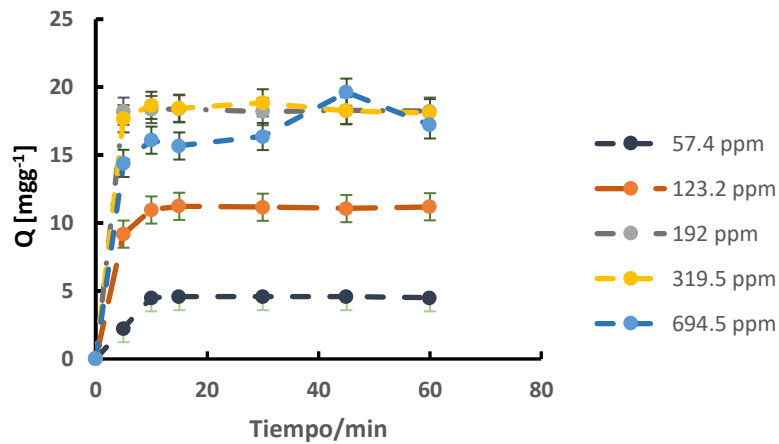


Figura 2. Isotermas de Adsorción de Ag(I) con la Fe_3O_4

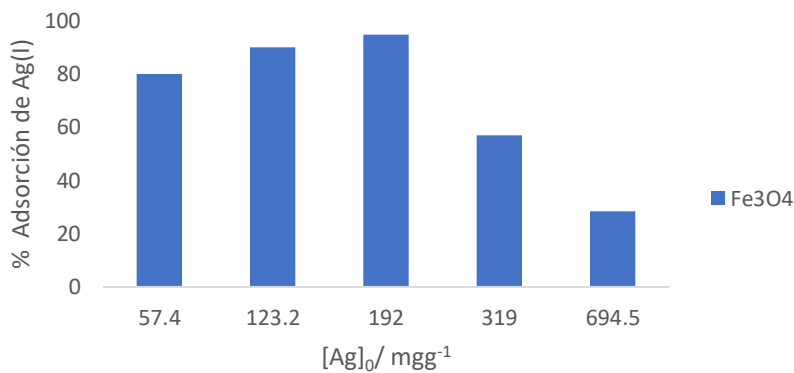


Figura 3. Capacidad de Adsorción de Ag(I) con la Fe_3O_4

La cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden (Ecuación 2 y 3), donde q_e y q_t son las cargas al equilibrio y al tiempo t y K_2 la constante de velocidad del sistema. La constante de velocidad del sistema, se observaron valores de 0.22 a 0.057 $\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$. La constante de velocidad disminuye conforme aumenta la concentración de Ag(I) inicial del sistema (Figura 4), esto sugiere que a altas concentraciones el mecanismo de adsorción es limitado por la difusión intraparticular [29].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Ecuación 2

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Ecuación 3

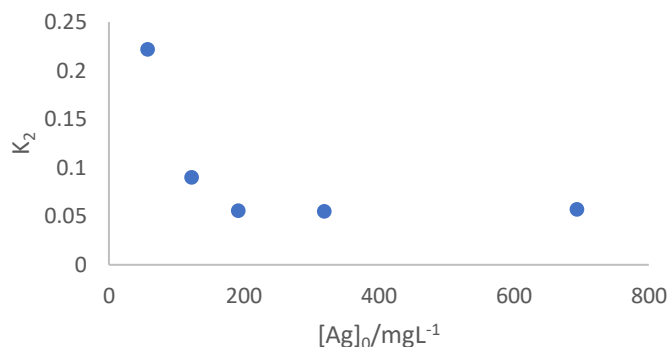


Figura 4. Dependencia de la K_2 con la concentración inicial de Ag(I)

El ajuste de los datos experimentales a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich, mostraron un mal ajuste al modelo de Freundlich, ajustándose los datos experimentales únicamente al modelo de Langmuir (Ecuación 4), donde C_e y q_e se refieren a la concentración y la carga al equilibrio del sistema, K_L representa la constante de Langmuir y Q_0 la carga máxima para la formación de la monocapa. Este modelo presupone que las interacciones entre el adsorbato y adsorbente son débiles (fisisorción) y que no existen interacciones entre adsorbato-adsorbato [ref].

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

Ecuación 4

La Figura 5, muestra el ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir, observándose una capacidad de carga máxima (Q_0) de 19.84 mg^{-1} de Ag(I) y una constante de Langmuir (K_L) de 0.143 Lmg^{-1} , la energía libre de Gibbs, se determinó a partir de la Ecuación 5, donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T la temperatura absoluta y K_L la constante de Langmuir; se observó un proceso de adsorción endotérmico con una magnitud de 4.8 KJmol^{-1} . El coeficiente de reparto (R_L), se determinó de acuerdo a la ecuación 6, donde K_L es la constante de Langmuir y C_0 la concentración inicial del sorbato (Ag(I)); la magnitud de R_L , es un parámetro que permite identificar si el proceso de adsorción es favorable o no; cuando el sistema presenta valores de $R_L=1$, el proceso de adsorción es lineal, mientras que valores de $R_L=0$ implican un proceso de adsorción irreversible y para valores de $0 < R_L < 1$, el proceso de adsorción es favorable. El sistema de adsorción de Ag(I) en la Fe_3O_4 , mostró magnitudes de R_L en un intervalo de 0.1-0.01, sugiriendo un proceso de adsorción favorable.

$$\Delta G = -RT \ln K_L$$

Ecuación 5

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Ecuación 6

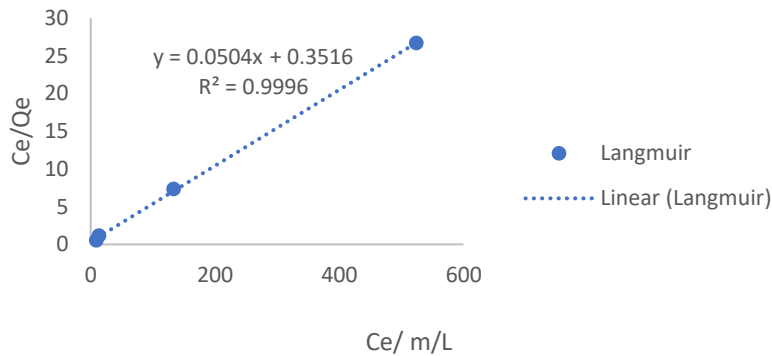


Figura 5. Ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir

Efecto del pH en la de Adsorción de Ag(I) de sistemas acuosos con Fe₃O₄.

La Figura 6, muestra el efecto del pH en la adsorción de la [Ag(H₂O)₂]⁺ con la magnetita, se observa una disminución en la capacidad de la adsorción del material al aumentar el pH del sistema, observándose un 78% de remoción a pH ácidos (3) y disminuyendo a medida que el pH aumenta en el sistema, observándose únicamente un 51 % de remoción a pH de 6.0. Esta disminución se debe al cambio de la carga superficial de la magnetita a pH superiores de 3.0, que desfavorecen las interacciones Fe-Ag y el proceso de adsorción, a pH básicos (10), se observa la remoción cuantitativa de la plata del sistema, esto se debe a la precipitación del Ag(OH) ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-8}$), lo que favorece la remoción del metal por procesos de precipitación y no de adsorción.

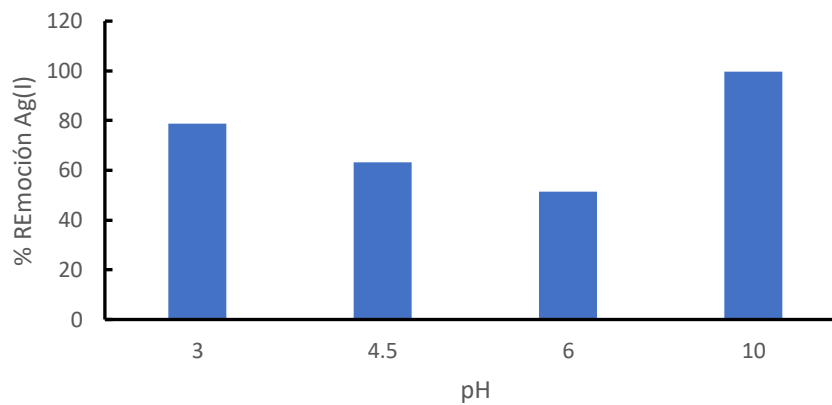


Figura 6. Efecto del pH en el proceso de adsorción de la Ag(I).

Conclusiones

La remoción de Ag(I) en sistemas acuosos con Fe₃O₄, es favorable a pH ácidos <3, en donde se observan la mayor remoción del metal en un 78 %. La capacidad de remoción de la plata con la magnetita es moderada, de acuerdo al modelo de Langmuir, la capacidad de carga máxima para la formación de la mono-capa en la superficie es de 19.84 mgg⁻¹, la K_L es de 0.143 Lmg⁻¹. La cinética de adsorción se lleva a cabo mediante un modelo de segundo pseudo-orden, la constante de velocidad disminuye con respecto a la concentración inicial de la plata en el sistema, lo que sugiere que la difusión intra-particular gobierna el proceso de adsorción a altas concentraciones, mientras que la difusión externa es la principal resistencia a concentraciones bajas.

Referencias

- [1] Mahdiah Darroudi, Ghodsi Mohammadi Ziarani, Jahan B.Ghasemi, Shahriyar Bahar, Alireza Badiei "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>
- [2] Jal P K, Patel S, Mishra B K "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metals ions" *Talanta*, (2004) 62: 1005-1028.
- [3] Marjani A., Mohammadi R.K. "Synthesis of novel adsorbent based on tetrasulfide-functionalized fibrous silica KCC-1 for removal of Hg(II) cations" *Scientific Reports* (2021) 11:10735. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90279-3>
- [4] J. Dobrzyńska, M. Dąbrowska, R. Olchowski, E. Zięba, R. Dobrowolski, "Development of a method for removal of platinum from hospital wastewater by novel ion-imprinted mesoporous organosilica" *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2021) 9(4): 105302. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105302>.
- [5] 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
- [6] 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>.
- [7] Abeer Beagan, Khalid Alotaibi, Manal Almakhlafi, 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>.
- [8] 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>
- [9] Wei Li, Xiaofeng Wang, Lixiang Shi, Xianyuan Du, Zhansheng Wang "Remediation of Anthracene-Contaminated Soil with Sophorolipids-SDBS-Na₂SiO₃ and Treatment of Eluting Wastewater" *Water* (2020), 12: 2188. doi:10.3390/w12082188
- [10] Qi Meng, Xiaohui Yan, Guichun Li, "Eco-friendly and reagent recyclable gold extraction by iodination leaching-electrodeposition recovery" *Journal of Cleaner Production* (2021) 323: 129115. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129115>.
- [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.cej.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] Yangfan Yuan, Changai Zhang, Chenhao Zhao, Bing Wang, Xiaozhi Wang, Bin Gao, Shengsen Wang, Jörg Rinklebe, "One-step preparation of a novel graphitic biochar/Cu⁰/Fe₃O₄ composite using CO₂-ambiance pyrolysis to activate peroxydisulfate for dye degradation" *Journal of Environmental Sciences* (2023) 125: 26-36. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.10.030>.
- [21] Guang Yang, Zhiyang Cheng, Huanzhong Bao, Lianbao Zhang, Hongwei Zhang, Hui Jia, Jie Wang "Mechanistic insight of weak magnetic field trigger transformation of amorphous Fe(III)-(oxy)hydroxide for enhanced ferrate (VI) towards selective removal of natural organic matter" *Chemosphere* (2022)303: 134967. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134967>.
- [22] Zeinab Rahmani, Mousa Ghaemy, Ali Olad, "Removal of heavy metals from polluted water using magnetic adsorbent based on κ-carrageenan and N-doped carbon dots" *Hydrometallurgy* (2022), 213: 105915. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105915>.
- [23] Nasim Naini, Hossein Sid Kalal, Mohammad Reza Almasian, Danial Niknafs, Mohmmad Taghiof, Hassan Hoveidi, "Phosphine-functionalized Fe₃O₄/SiO₂/composites as efficient magnetic nanoadsorbents for the removal of palladium ions from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and isotherm studies" *Materials Chemistry and Physics* (2022), 287: 126242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126242>.
- [24] Xiang Ji, Chuanye Zhou, Liangxi Chen, Yanzhang Li, Tianci Hua, Yan Li, Changqiu Wang, Song Jin, Hongrui Ding, Anhuai Lu "Reduction, mineralization, and magnetic removal of chromium from soil by using a natural mineral composite" *Environmental Science and Ecotechnology* (2022), 11: 100181. <https://doi.org/10.1016/j.ese.2022.100181>.
- [25] Fan Wang, Rongrong Ma, Jinling Zhan, Wenshuo Shi, Yuanyuan Zhu, Yaoqi Tian, "Superhydrophobic/superoleophilic starch-based cryogels coated by silylated porous starch/Fe₃O₄ hybrid micro/nanoparticles for removing discrete oil patches from water" *Separation and Purification Technology* (2022), 291: 120872. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120872>.
- [26] Jae H. Kwon, Lee D. Wilson, R. Sammynaiken "Synthesis and characterization of magnetite and activated carbon binary composites" *Synthetic Metals* (2014) 197: 8-17
- [27] Jos J. M. Lenders, Guilia Mirabello, Nico A. J. Sommerdijk "Bioinspired magnetite synthesis via olid precursor phases" *Chem. Sci.* (2016) 7: 5624-5634
- [28] 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>.
- [29] Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Shang-Chieh Huang, Ruey-Shin Juang "Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: Amini-review" *Chemical Engineering Journal* (2009) 151: 1-9.