

MATERIALES MESOPOROSOS: SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN EN PROCESOS DE INTERES AMBIENTAL Y FARMACOLOGICO

Tesista: **Julian Andres Ortiz Otalvaro**. Área: **Química General e Inorgánica**

Director: **Maximiliano Brigante**, **Química General e Inorgánica**. **Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur**.

-INTRODUCCION

La remediación y potabilización de efluentes acuosos para uso doméstico, constituye una problemática actual y de extrema importancia. Es conocido que la presencia de ciertas especies antropogénicas en un cuerpo de agua disminuye no solo la calidad del mismo, sino que también puede llegar a producir efectos carcinogénicos o mutagénicos en los seres vivos. Por tal motivo, y debido a las deficiencias que poseen los adsorbentes usados comúnmente, se ha concentrado la preparación de nuevos materiales para remediación ambiental, principalmente sólidos con alta área superficial, tamaño de poro elevados, estabilidad térmica, y con posibilidad de ser regenerados y reutilizados: la sílice mesoporosa (SiO_2) parece cumplir con tales requisitos¹. Adicionalmente, si el área superficial y el tamaño de poro del SiO_2 es lo suficientemente grande permitirá anclar una variedad de moléculas de gran tamaño tales como surfactantes, ciclodextrinas, aminoalquilsilanos, nanopartículas metálicas, etc. Esto permitirá no solo mejorar la capacidad de adsorción de la sílice, sino potenciar su selectividad hacia diferentes contaminantes ambientales². Por lo tanto, el objetivo de esta parte de la tesis fue llevar a cabo la síntesis del SiO_2 por un método hidrotermal y su posterior funcionalización con diferentes contenidos de la molécula orgánica 3-aminopropiltrimetoxilano (APTES). Una vez realizada la caracterización de los mismos por los métodos empleados comúnmente a este tipo de sólidos (DRX, adsorción-desorción de N_2 , FTIR, SEM y TEM, TGA-DSC, light scattering, análisis elemental, etc.) se procedió a su aplicación como adsorbentes de moléculas e iones de interés ambiental.

-SINTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS

Silice mesoporosa: Se sintetizó hidrotermalmente a 100°C , en medio alcalino y utilizando TEOS como precursor de SiO_2 y una mezcla de los surfactantes CTAT y Pluronic F68 como agente "direccionador" de la estructura porosa. Se obtuvo un material con arreglo de poros hexagonal de tipo MCM-41, cuya área superficial y tamaño de poro fue $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$ y 2 nm, respectivamente.

Silice mesoporosa funcionalizada: Una cantidad conocida y caracterizada de SiO_2 se la trato con diferentes cantidades de APTES en tolueno a 70°C durante 8 h y bajo

agitación vigorosa. Una vez finalizada la reacción de funcionalización, los mismos fueron lavados y secados para su posterior caracterización y uso. La inclusión de APTES genero materiales con menor área superficial y volumen de poros que el material sin funcionalizar, pero revirtiendo su carga eléctrica (negativa) en solución y manteniendo la morfología y el orden en los mesoporos.

-APLICACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS COMO ADSORBENTES

Silice mesoporosa: Se estudió la adsorción del antibiótico norfloxacino (NFX) en SiO_2 , realizando cinéticas e isotermas de adsorción de tipo batch bajo diferentes condiciones de pH fuerza iónica, concentración de Ca^{2+} y temperatura. Los resultados obtenidos muestran que la adsorción de NFX es muy rápida, aumentando de pH 3 a 7 y decreciendo a valores > 7.0 . La adsorción tiene lugar en los sitios activos del MCM-41 a través de interacciones electrostáticas y formación de enlaces de H. Sin embargo, la conformación hidrofóbica del zwitterión de NFX parece jugar un papel importante en la máxima adsorción a pH 7. Por otro lado, la presencia de Ca^{2+} aumenta fuertemente la adsorción de NFX a pH > 4.5 , debido a la formación del complejo ternario NFX- Ca^{2+} -MCM-41. Por último, estudios de regeneración y reúso del adsorbente permitieron concluir que el material mantiene una eficiencia de alrededor del 50% luego de 4 ciclos.

Silice mesoporosa funcionalizada: Se estudió la adsorción de antibióticos (norfloxacino NFX, doxiciclina DXC), colorantes (anaranjado de metilo MO) y pesticidas (2,4-D) en APTES- SiO_2 , para evaluar la capacidad de adsorción y la selectividad. Se realizaron isotermas de adsorción en diferentes condiciones de pH y fuerza iónica. Los resultados muestran que la molécula orgánica anclada ($-\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2$) en la superficie de la silice mesoporosa ($-\text{Si}-\text{O}^-$), revierte la carga negativa de SiO_2 en medio acuoso ($\text{PIE} \approx 7.8$) y presenta mayor actividad con los contaminantes cargados negativamente por atracciones electrostáticas en condiciones de pH ácidas ($2,4\text{D} > \text{MO} > \text{NFX} > \text{DXC}$), disminuyendo la capacidad de adsorción con el incremento del pH ($4.5 > 7.0 > 9.5$) y la disminución del contenido de APTES. La selectividad frente a los adsorbatos estudiados depende no solo de las propiedades fisicoquímicas del mismo como pK_a , fuerzas no electrostáticas como (puentes de hidrógeno, y/o hidrofóbicas), solubilidad, etc. sino también de la estabilidad del adsorbente (hidrólisis del APTES regenerando nuevamente los grupos silanoles). Finalmente se avaluó la regeneración y reúso del adsorbente funcionalizado y permitieron concluir que el material mantiene una eficiencia de alrededor del 35% luego de 4 ciclos.

¹. Brigante, M., Avena, M., Micropor. Mesopor. Mater. 2014, 194, 1-9.

². P.N.E. Diagboya, E.D. Dikio, Micropor. Mesopor. Mater. 2018, 266, 252-267.