Adsorción del colorante naranja de metilo con un polímero metal-orgánico (MOF) de cobalto

Cecilia Rivera García[1], María Elizabeth Márquez López[1], Lidia Elena Chiñas Rojas[1], Rodolfo Peña Rodríguez[1], José María Rivera Villanueva[1].

[1]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana Prolongación Oriente 6, No. 1009, Colonia Rafael Alvarado, CP 94340 Orizaba, Veracruz, México.

[2]Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Universidad Autónoma de Yucatán C. 60 491A, Parque Santa Lucia, Centro, 97000 Mérida, Yucatán.

Área de participación: Ingeniería Química

Resumen

El presente trabajo es de carácter experimental, en el que se sintetizó un polímero metal-orgánica (MOF) para evaluar la capacidad de adsorción del colorante naranja de metilo. Este material se logró sintetizar a partir de dos ligantes orgánicos y nitrato de cobalto los cuales estuvieron en una solución de DMF. Esta reacción se llevó a cabo por el método solvotérmico. El polímero obtenido se denominó como MOF Azo-1 y se caracterizó a través de los métodos de difracción de rayos-x de polvos (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), microanálisis elemental por EDS. Con los resultados obtenidos de las técnicas efectuadas, fue posible obtener la caracterización del polímero y de esta manera verificar que el colorante se encontraba en el MOF. Además, también se pudo evaluar la capacidad máxima de adsorción del colorante NM, así como determinar el grado de velocidad de la reacción.

Palabras clave*: Polímero Metal Orgánico, adsorción, naranja de metilo, contaminantes.*

Abstract

The present work is experimental in nature, in which a metal-organic polymer (MOF) was synthesized to evaluate the adsorption capacity of methyl orange dye. This material was synthesized from two organic binders and cobalt nitrate which were in a DMF solution. This reaction was carried out by the solvothermal method. The polymer obtained was named as MOF Azo-1 and was characterized by powder X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), elemental microanalysis by EDS. With the results obtained from the techniques carried out, it was possible to obtain the characterization of the polymer and thus verify that the dye was in the MOF. In addition, it was also possible to evaluate the maximum adsorption capacity of the NM dye, as well as to determine the degree of speed of the reaction.

Key words*: Metal Organic Polymer, adsorption, methyl orange, contaminants.*

Introducción

Los MOF (polímeros metal-orgánicos) son un tipo de materiales sólidos porosos y cristalinos, que están formados por ligandos orgánicos que poseen hetero átomos capaces de donar electrones y centros metálicos capaces de aceptar electrones y coordinarse. Existe la síntesis convencional que trata de reacciones que van desde

temperatura ambiente, hasta temperaturas altas. Y la síntesis no convencional involucra otro tipo de energía que no es el calentamiento en medio líquido para efectuar la reacción. Por otro lado, uno de los factores que puede llegar a afectar la síntesis de estos materiales es la temperatura, ya que, si el solvente utilizado en la reacción no alcanza la temperatura adecuada para que esta reacción inicie, la reacción no ocurre y no se forma el material [1]. Normalmente se utilizan altas temperaturas de reacción empleando reactores de acero inoxidable para tener condiciones solvotérmicas y de esta manera lograr obtener este tipo de materiales y poder tener el control sobre las condiciones de reacción y se usa regularmente para obtener materiales altamente cristalinos [2]. Una de las características principales de este tipo de materiales radica en su alta porosidad, misma que se logra gracias a los cúmulos metálicos y los espacios vacíos que quedan entre ellos. El tamaño de poro de estos materiales se debe principalmente al tamaño de los ligandos orgánicos y se encuentran en el rango de los microporos, con distancias que van desde los 6 Å hasta los relativamente estables con poros de 38 Å [3]. Los MOF se han estudiado por muchos años y es porque tienen diversos campos de aplicación y uno de los más estudiados es en la industria de textiles, pero no dejando a un lado que también es usado en laboratorios como un indicador ácido-base o incluso en investigaciones como lo es el caso de este trabajo [4]. En este trabajo se logró estudiar la capacidad de adsorción de naranja de metilo NM en medio acuoso, utilizando el MOF de Co sintetizado, ya que se sabe que el NM es uno de los colorantes más usados en industrias, por lo que resulta ser un contaminante muy presente en el agua y debido a que tiene grupo cromóforo N=N es difícil eliminarlo del agua residual [5]. Se llevó a cabo la síntesis del material cristalino poroso a partir del ácido bencen-1,2,4,5-tetracarboxílico, azopiridina y el nitrato de cobalto. La reacción se llevó a cabo en un medio acuoso, usando N, N-dimetilformamida (DMF) como disolvente polar. De igual manera, se llevaron a cabo diferentes pruebas de identificación para poder caracterizar y determinar las propiedades de este nuevo material. El material sintetizado se utilizó para poder conocer las capacidades de adsorción de este. Para las pruebas de adsorción, el material sintético poroso (adsorbente) fue sometido a diferentes concentraciones de soluciones acuosas de naranja de metilo NM, el cual fue utilizado como (adsorbato). La concentración del NM al inicio y a diferentes tiempos de contacto, se logró obtener mediante el uso del espectrofotómetro Uv-Vis. [6]

Metodología

Materiales (Reactivos y equipo)

Los reactivos que se emplearon para la síntesis del MOF Azo 1 son de la marca Sigma-Aldrich, siendo nitrato de cobalto (II) de fórmula $Co\ (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y con un peso molecular de 290.79 5 g/mol, el ácido bencen-1,2,4,5tetracarboxílico con fórmula $C_{10}H_6O_8$ y un peso molecular de 254.15 g/mol, 4-4´azopiridina con fórmula empírica $C_{10}H_8N_4$ y un peso molecular de 184.20 g/mol y como único disolvente se utilizó DMF el cual tiene una fórmula empírica de C_3H_7NO y posee un peso molecular de 73.09 g/mol. En el caso del colorante NM fue de la marca REAGENZIEN MERCK. Los cristales obtenidos fueron examinados mediante un microscopio estereoscopio binocular marca Cole Palmer. La lectura de absorbancias se realizó en un espectrómetro UV-Vis-NIR Varian Cary 5000. Las pruebas de DRX de polvos se realizaron con un difractómetro Bruker D-8 Advance. El análisis termogravimétrico (TGA), se realizó en un sistema modular de la serie Discovery de TA, Instruments. Las curvas de TGA se lograron obtener con una rampa de calentamiento de 10°C/min iniciando en 30°C hasta 500°C.

Síntesis

Para la síntesis inicialmente se pesó 0.1 g (100 mg) de ácido bencen-1,2,4,5-tetracarboxílico, 0.229 g (299 mg) de Co $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 0.072 g (72 mg) de azopiridina, se disolvió en 6 mL de DMF, colocándolo en un reactor de acero inoxidable con interior de teflón. Los reactores se introdujeron en una mufla programable con una rampa que alcanzó una temperatura constante de 90°C durante 72 h, en la **Figura 1** se muestra un esquema de la reacción del MOF Azo 1.

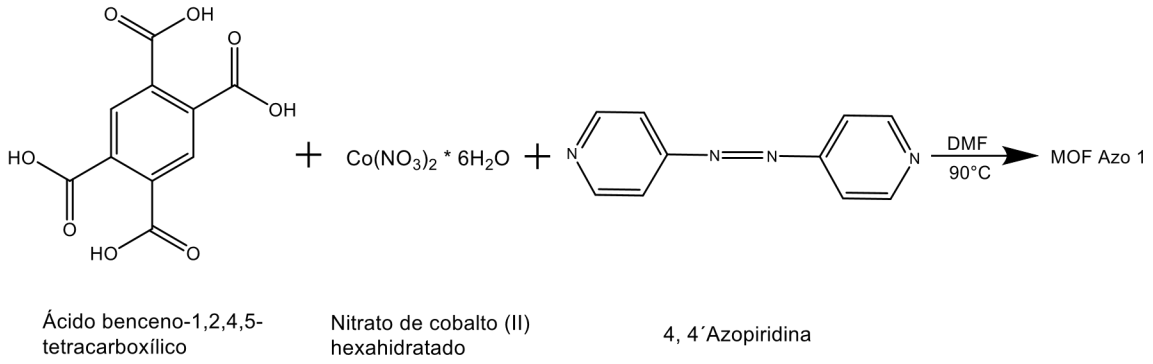


Figura 1. Síntesis solvotérmica de MOF Azo 1

Pruebas de remoción

Esta prueba se realizó usando una solución de 100 mL a una concentración de 1000 ppm de la cual posteriormente se realizaron diferentes alícuotas para tener concentraciones finales de 300 a 800 ppm del colorante NM. Para determinar la capacidad de adsorción del MOF Azo 1 se tomaron 10 mL de la solución NM de las diferentes concentraciones previamente preparadas y se agregaron 10 mg del polímero, para después mantenerlo en agitación a una velocidad de 550 rpm durante 1 h.

Para el caso de las pruebas de contacto se realizó el mismo procedimiento, pero a concentración de 500 ppm y utilizando tiempos de contacto de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min.

Después de haber obtenido las concentraciones de los sobrenadantes, los valores se incluyeron en una gráfica de tal manera que en el eje de las abscisas (X) se encuentren los valores de concentración (mg/L) y en el eje de las ordenadas (Y) la absorbancia obtenida, esto se logró con ayuda de la fórmula que se muestra a continuación:

$$X2 = \left(\frac{Y3-Y1)(X3-X1)}{(X3-X1)}\right) + X1$$

Y para conocer la capacidad que adsorbe el MOF y su eficacia en cuanto a la remoción del colorante se calculó con la fórmula que se muestra a continuación:

$$Eficacia\ \% = \frac{Co-Ct}{Co} * 100 \qquad Qt = \left(\frac{Co-Ct)V}{m}\right.$$

Donde:

Q_e es la capacidad de adsorción en relación con el tiempo (mg/g); Co es la concentración inicial de soluto en la solución (mg/L); C_t es la concentración de soluto en el de equilibrio (mg/L); V es el volumen de solución (L) y, m la masa de adsorbente (mg).

Esto se pudo confirmar con la prueba que se realizó del colorante naranja de metilo, ya que se hizo una curva de calibración donde se tuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.9998

Resultados y discusión

MOF Azo 1

Se lograron obtener dos sólidos cristalinos que al ser observados al microscopio mostraron un color rojo y morado (**Figura 2**), siendo el material de color rojo el que se obtuvo en mayor cantidad, ambos materiales altamente cristalinos. La reacción solvotérmica dio lugar a la obtención de un rendimiento del 48%. Además, fue insoluble en H_2O y en la mayoría de los disolventes orgánicos como MeOH, EtOH, DMF.

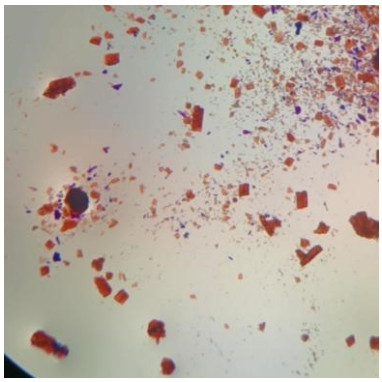
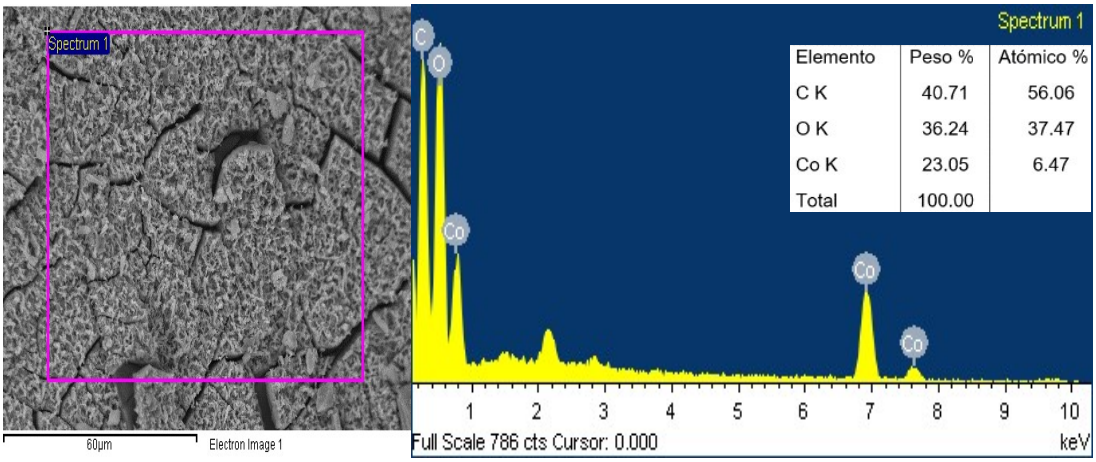


Figura 2. Cristales MOF Azo 1, observados a 30x

Microanálisis elemental por EDS

En la **Gráfica 1** se muestra la micrografía y el análisis elemental EDS de cristales del MOF Azo 1 con el cual se corroboraron los elementos precursores. Dichos que fueron cobalto (Co), oxígeno (O), carbono (C), en una relación de masa de 23.06%, 36.24% y 40.71% respectivamente.

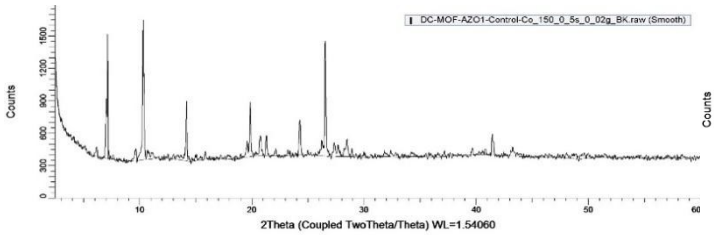


Gráfica 1. Microanálisis elemental EDS del MOF

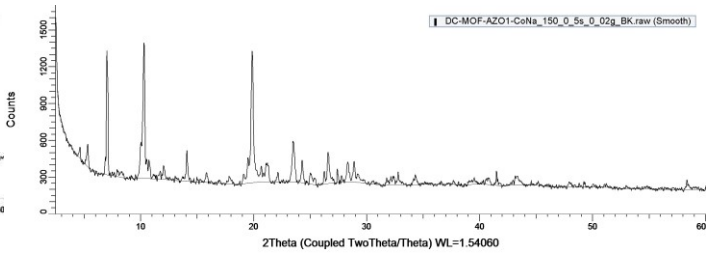
DRX de polvos del MOF Azo 1

En la **Gráfica 2** se muestra el difractograma del MOF Azo 1 el cual se realizó a partir de una muestra del polvo cristalino de este polímero, de manera que nos muestra en el eje de las abscisas (X) el ángulo de difracción y en el eje de las ordenadas (Y) la intensidad correspondiente y los datos de la muestra analizada. El pico más alto que se observó fue de 1650. En la **Gráfica 3** se demuestra como el MOF si pudo realizar y adsorber al colorante

NM, ya que se puede observar un cambio en la intensidad de las bandas, teniendo en cuenta que la más alta que se mostró fue alrededor de 1400.



Gráfica 2. Difractograma de polvos cristalinos



Gráfica 3. Difractograma de polvos cristalinos posterior a la remoción de NM

Al comparar los difractogramas del antes y después de la remoción del colorante con el MOF Azo 1, se observa que este sigue presentando una misma fase cristalina del MOF, sin embargo, se nota una disminución de su intensidad en la banda de 15 y 27 θ, a diferencia de la de 20 θ que su intensidad aumenta, lo cual indica que se ha perdido cristalinidad, pero que no afecta tanto a su estructura, por lo que se puede afirmar que el colorante azoico es adsorbido mediante fisisorción en el MOF. Comparándolo con el estudio del MOF UV-11 [7] se destacan bandas similares debido a la presencia del mismo ligante, además de observar que hay una ausencia de estos mismos, los cuales están observados en el estudio de la primera vez síntesis de nitrato de cobalto hexahidratado mediante condensación controlada por vaporización láser [8].

Micrografía SEM del MOF Azo 1 posterior a la remoción de NM

Esta técnica nos permitió visualizar la morfología y tamaño del MOF Azo 1, en la **Figura 3** se observan las micrografías SEM antes y después de la remoción de NM. Antes de la remoción, la superficie del MOF se ve definida y sin moléculas adheridas **Figura 3a**, pero posterior a la remoción, se observa una superficie rugosa y más opaca, que indica la porosidad del material además de presentar aglomeraciones de moléculas del colorante en la superficie, reafirmando así la adsorción del NM, **Figura 3b**.

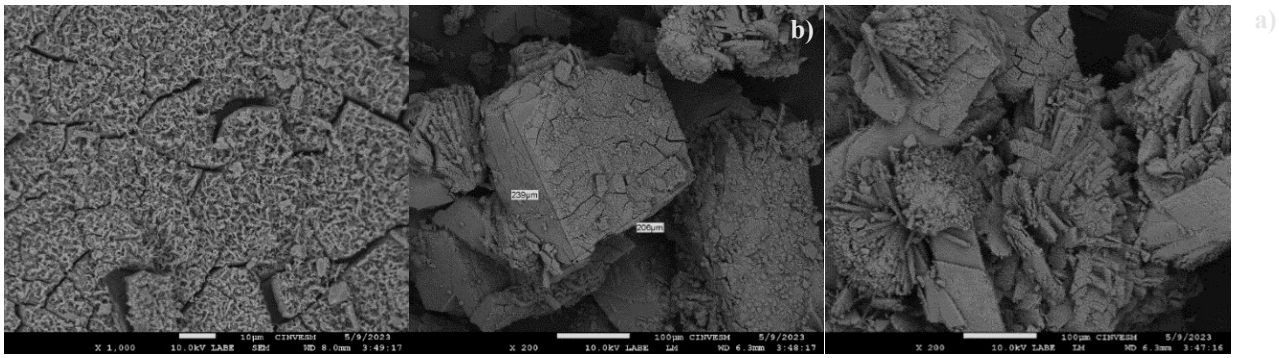
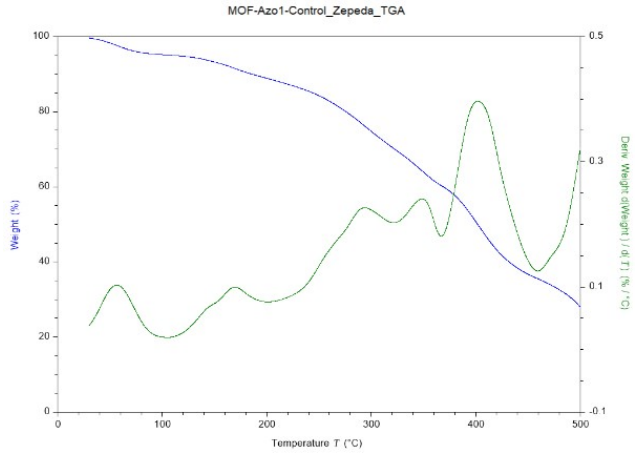


Figura 3. Micrografía SEM antes y después de la remoción

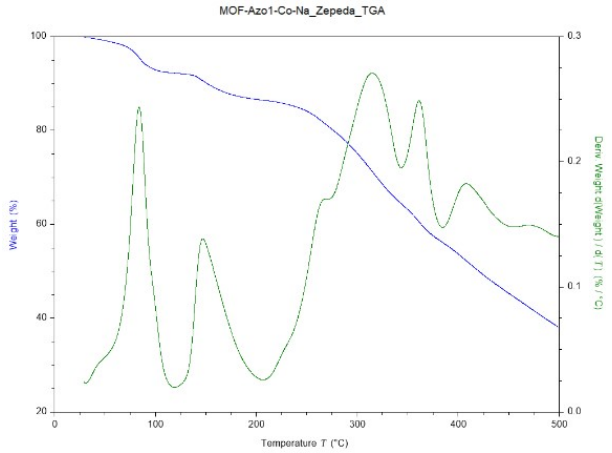
Análisis termogravimétrico

Con esta técnica se pudo determinar la estabilidad térmica que presenta el MOF, ya que se muestra cómo la muestra original comienza a perder peso conformo se incrementa la temperatura. En la **Gráfica 5** se puede observar una disminución inicial de la masa a una temperatura cerca a los 40 y 60ºC, que se debe a la pérdida

de componentes volátiles en el material, que probablemente quedaron del proceso de reacción. Por otro lado, es importante destacar que hasta este momento la salida de dichos componentes no involucra la degradación del MOF, por lo que no se podría considerar como una reducción en la estabilidad térmica del mismo. Otra pérdida menor fue del 4% que está relacionada a la pérdida del disolvente que fue DMF a una temperatura de 175ºC. Mientras que de las pérdidas mayores que se muestran son a 290ºC que se debe al ácido benceno-1,2,4,5tetracarboxílico y a una temperatura de aproximadamente 400ºC se tuvo una pérdida del 37% que se debe a la descarboxilación del MOF, lugar donde se da la descomposición de este polímero. Mientras que en la **Gráfica 6** se muestra el MOF con el NM adsorbido en su superficie mostrando que la pérdida de masa comienza a temperaturas de 80ºC, que corresponde a moléculas de agua adsorbidas en la superficie y en el interior de MOF. De la misma manera, a una temperatura de aproximadamente 120ºC se llevó a cabo la pérdida de un 30% perteneciente al DMF.



Gráfica 5. Curva TGA del MOF



Gráfica 6. Curva TGA después de la remoción

Eficacia de remoción de NM mediante el MOF Azo 1

Las soluciones que se emplearon para la remoción del colorante NM fueron de diferentes concentraciones 300, 400, 500, 600, 700 y 800 ppm. Para la eficiencia de remoción del MOF Azo 1 con el colorante NM se evaluaron 6 soluciones con una concentración de 500 ppm a diferentes tiempos de contacto: 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. En la **Figura 4** se puede apreciar la remoción del NM asociado a una pérdida de color en la solución que logra el MOF 01 para el colorante NM, donde el tubo que se muestra a la izquierda es la concentración máxima del colorante, mientras que el tubo de la derecha es posterior al procedimiento de la adsorción.

El coeficiente de determinación es un valor que nos permite saber y conocer que tan cercano estamos a los valores reales de acuerdo con la regresión lineal que se tiene, por lo que en la **Gráfica 7** se presentan los valores experimentales y se observa que se mantienen dentro del rango deseado ya que el valor de la R^2 es de 0.9696, además de que conforme aumenta la concentración del colorante la absorción también aumenta.



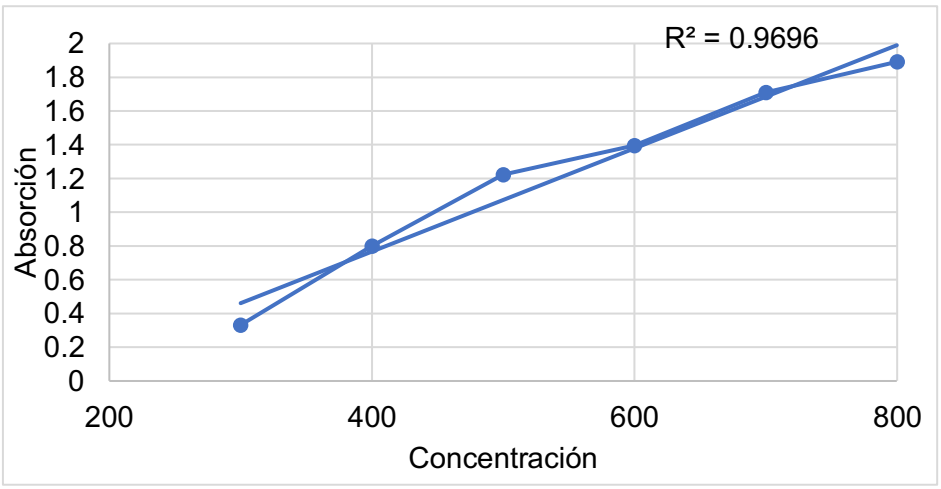


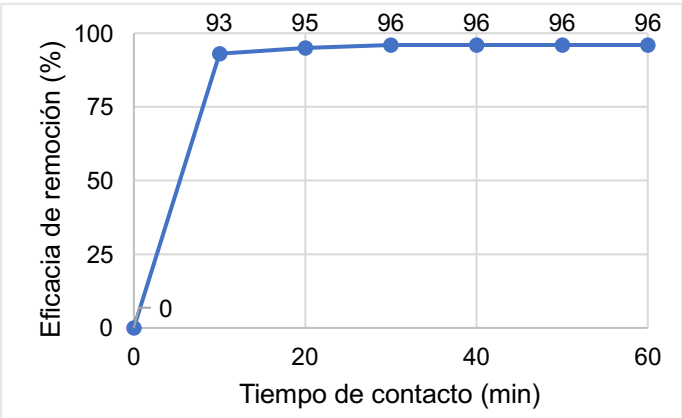
Figura 4. Remoción de colorante mediante el MOF Azo 1

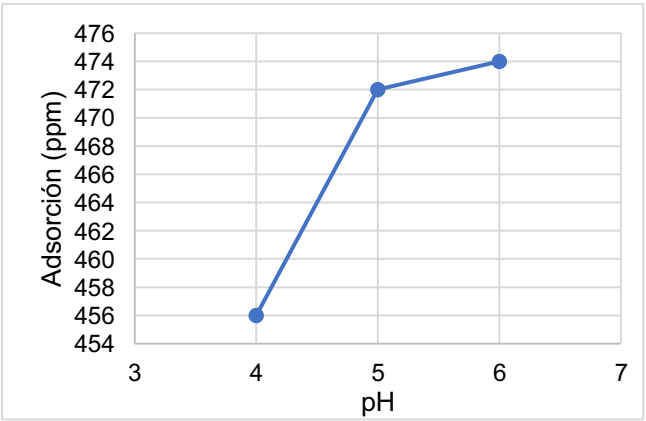
Gráfica 7. Absorción de NM a diferentes concentraciones NM

Capacidad de adsorción del MOF Azo 1 para NM

La capacidad máxima de adsorción (Q_{max}) del MOF para el colorante NM fue de 96%, y fue alcanzada a un tiempo de contacto a partir de los 10 min. lo cual nos indica que a este tiempo de contacto la adsorción del colorante ya se ha llevado a cabo con una eficacia del 93%, por lo que se dice que a una concentración alta del NM este puede remover gran cantidad de colorante en cuestión de minutos. El comportamiento Q_t del MOF Azo 1 para el colorante NM se observa en la **Gráfica 8.** El MOF UV-11 siendo un polímero ya reportado y que se sintetizó por el mismo método se puede comparar con este, además de ser también de cobalto y fue usado para la remoción del colorante naranja de metilo, obteniendo una Q_{max} de 1649 mg/g [9].

En la **Gráfica 9** se muestra el comportamiento que tiene el colorante NM en cuanto a la adsorción con el MOF Azo 1 a diferentes pHs, esto se evaluó teniendo una concentración de 500 ppm de la solución, donde se tuvo una adsorción 456 ppm en pH de 4 y mientras este estaba en aumento la absorbancia igual aumentaba, en el caso de pH 6 se tuvo una adsorción de 474 ppm. El pH es un parámetro importante que ayuda a controlar los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes. Con esta gráfica se puede decir que el pH óptimo es de 6, y se deduce que la capacidad de adsorción del NM aumenta cuando el pH es más ácido, lo que significa que el MOF se encuentra con carga positiva permite que se adhiera con la carga negativa del ion NM.





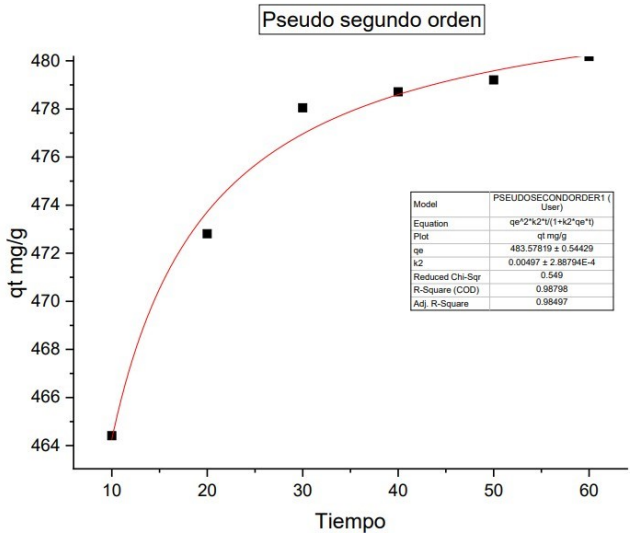
Gráfica 8. Tiempo de contacto eficacia de remoción

Gráfica 9. Efecto del pH en la adsorción de NM

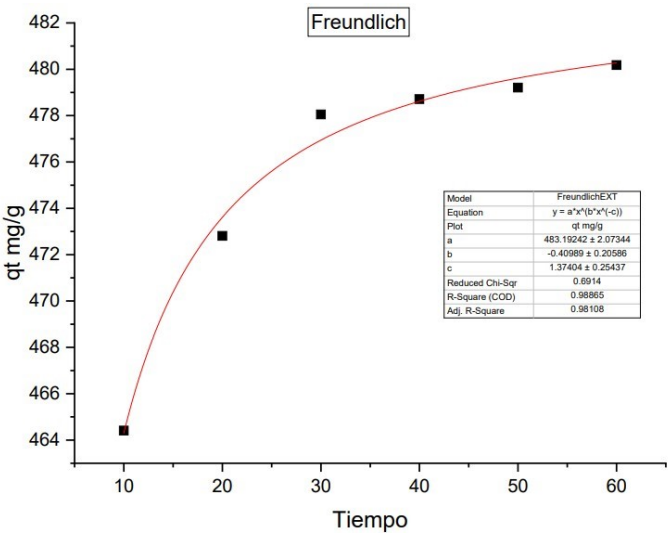
Velocidad de la reacción e isoterma de la reacción

Para poder entender el mecanismo de reacción y saber el proceso de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente se llevó a cabo la adsorción del colorante NM utilizando una concentración de 500 mg/g a diferentes tiempos de contacto que fueron desde los 10 min hasta los 60 min., de tal manera que al ajustar los datos para la ecuación de pseudo segundo orden se encontró que la capacidad de adsorción en el equilibrio fue de 483 mg/g, por lo que este modelo junto con la R^2 que fue de 0.987 nos indicó que la velocidad de adsorción depende tanto del adsorbato que es el colorante NM como del adsorbente que es el MOF Azo 1, **Gráfica 10**.

Por otro lado, tambien se realizaron los cálculos para determinar la isoterma de adsorción que se pudo ajustar al modelo de Freundlich. El proceso de adsorción sigue una relación no lineal entre la cantidad adsorbida en el adsorbente y la concentración del adsorbato, ver **Gráfica 11**. El modelo de Freundlich es utilizado para describir la adsorción en sistemas heterogéneos, donde la superficie del adsorbente puede tener diferentes sitios de adsorción con diferentes afinidades. Los datos experimentales de adsorción obtenidos en este trabajo se ajustaron bien al modelo de Freundlich y esto nos indica que la cantidad de adsorbato NM adsorbido aumenta y no linealmente, sino que incrementa con el aumento de la concentración del NM. Por lo que la superficie del MOF es heterogénea y hay diversos tipos de sitios activos sobre la superficie, dando una adsorción en multicapa.



Gráfica 10. Pseudo segundo orden



Gráfica 11. Modelo de Freundlich

Trabajo a futuro

Siguiendo con la investigación y desarrollo de este nuevo MOF que fue denominado como Azo 1, se pretende que la síntesis pueda ser realizada por métodos ultrasónicos donde se puedan obtener nanopartículas de este material, de tal manera que se pueda lograr la obtención de un mejor rendimiento de la reacción así como un aumento en la eficacia de la adsorción por la disminución del tamaño de partícula, no solo de contaminantes del tipo azoicos sino también será probado este material en la adsorción de otras moléculas de gran importancia como son

los fármacos, área importante en donde los MOFs están teniendo un gran auge en el acarreamiento y liberación prolongada de fármacos.

Conclusiones

1. Se logró sintetizar un MOF mediante condiciones solvotérmicas, el cual fue denominado Azo 1.
2. Mediante la DRX de polvos se pudo evaluar y confirmar la fase cristalina del MOF Azo 1, la cual no tuvo cambios significativos que perjudicaran su estructura después de las pruebas de la remoción.
3. Con las micrografías SEM se demostró que el colorante azoico es adsorbido por el MOF mediante un mecanismo de fisisorción ya que se observaba en la superficie de este, de tal manera que se forman multicapas, confirmándose además con el modelo de Freundlich.
4. El MOF Azo 1 resultó ser un material cristalino el cual permite una remoción eficiente desde el minuto 10 del colorante azoico, naranja de metilo, esto es debido a las propiedades porosas que presenta, por lo que cada 10 mg de este nuevo polímero logró adsorber hasta 8 mg/L de NM.

Referencias

[1] E. M. Castillo Silva, M. A. Morales Rodríguez y G. Cervantes Zubirias, “Degradación del colorante naranja de metilo utilizando compositos de tio2/quitosano.”, Revista Multidisciplinas de la Ingeniería, n.º 5, pp. 86–91, 2017.

[2] M. H. Villegas-Fernández, M. Carpio-Granillo, E. Vargas-Hernández, F. J. Zuno-Cruz y G. SánchezCabrera, “Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica”, Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI, vol. 8, n.º 16, pp. 18–29, enero de 2021. doi: 10.29057/icbi.v8i16.5775.

[3] P. Zaruma, J. Proal, I. Chaires Hernández y H. I. Salas, “Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: Una breve revisión”, Facultad de Ciencias Químicas, 2018, art. n.º 19.

[4] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A. Omidi y M. Khatami, “A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications”, TrAC Trends Analytical Chemistry, vol. 118, pp. 401–425, septiembre de 2019. doi: 10.1016/j.trac.2019.06.007.

[5] A. A. Paneque Quevedo, “Mecanoquímica: Una visión general más allá de la química inorgánica.”, Revista Cubana de Química, vol. 31, pp. 71–86, 2019.

[6] J. A. Claudio-Rizo, L. F. Cano Salazar, T. E. Flores-Guia y D. A. Cabrera-Munguia, “Estructuras metalorgánicas (MOFs) nanoestructuradas para la liberación controlada de fármacos”, Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, vol. 14, n.º 26, pp. 1e—29e, septiembre de 2020. doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69634.

[7] I. G. Meza-Pardo et al., “Síntesis de MOF UV-11 y su caracterización mediante voltamperometría cíclica”, Frontiers Chemistry, vol. 8, agosto de 2020. doi: 10.3389/fchem.2020.00617.

[8] G. P. Glaspell, P. W. Jagodzinski y A. Manivannan, “Formation of Cobalt Nitrate Hydrate, Cobalt Oxide, and Cobalt Nanoparticles Using Laser Vaporization Controlled Condensation”, J. Physical Chemistry B, vol. 108, n.º 28, pp. 9604–9607, 2004.

[9] J. S. Rodríguez Girón, “Aplicación de polímeros metal-orgánicos para la remoción de colorantes azoicos en soluciones acuosas”, Maestría, Universidad Veracruzana, Orizaba, 2019.