

SECCIÓN TEMÁTICA: 5) Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

CINÉTICA DE INTERCAMBIO DE LOS CATIONES BIOCIDAS Ag^{+1} y Zn^{+2} EN ZEOLITA NaY PARA SU POSTERIOR APLICACIÓN COMO MATERIAL ANTIMICROBIANO

G. E. Machado^a, A. M. Ermili^b, S. Suarez^a, E. I. Basaldella^b, A. M. Pereyra^{a,b}

^a Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Argentina.

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA)
(CONICET-CIC-UNLP), La Plata, Argentina.

gmachado@frlp.utn.edu.ar

1. Introducción

El agregado de sustancias antimicrobianas a los materiales tiene como finalidad inhibir el crecimiento de microorganismos y colaborar en la preservación de sus propiedades [1].

El catión Zn^{+2} tiene un efecto antibacteriano que causa serias alteraciones en la pared celular [2]. Por su parte, la plata en sus diversas formas químicas, ha sido utilizada durante años por sus propiedades biocidas de muy amplio espectro [3]. Estudios recientes combinando ambas especies han demostrado manifestar efectos sinérgicos antimicrobianos [4].

Las zeolitas actualmente encuentran aplicaciones en una gran variedad de disciplinas. La zeolita Y en su forma sódica (NaY), es un material microporoso muy versátil de la familia faujasita [5].

En este trabajo se realizaron estudios de intercambio catiónico con Ag^{+1} y también con Zn^{+2} , utilizando como estructura soporte la zeolita NaY, con la finalidad de obtener un material con promisorias propiedades biocidas.

2. Materiales y métodos

2.1. Síntesis hidrotérmica

El soporte seleccionado fue una zeolita NaY elaborada en nuestro laboratorio a través de una síntesis hidrotermal, de acuerdo al procedimiento descrito en [6].

2.2 Ensayos de intercambio catiónico

Los ensayos de intercambio se realizaron poniendo en contacto 0,5 g de zeolita NaY con 100 ml de solución de AgNO_3 o de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Anedra, p.a.). Se utilizaron concentraciones de 25 y 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Se ajustó el pH inicial del batch a 5 y se agitó en forma continua durante 3 h a temperatura ambiente. Se separó la fase sólida y se secó en estufa a 60°C durante 24 h.

2.3 Caracterización de los materiales

La concentración de equilibrio y los porcentajes obtenidos de Ag^{+1} y Zn^{+2} en la zeolita Y luego del proceso de intercambio fueron determinados por AA.

La estructura cristalina antes y después del intercambio catiónico fue monitoreada por DRX.

La morfología y tamaño de partícula fue obtenido por SEM. Los porcentajes de Ag^{+1} o Zn^{+2} intercambiados en los sólidos se corroboraron por EDS.

2.2. Estudios de adsorción

Se estudiaron las isotermas de equilibrio, utilizando las ecuaciones de Langmuir y Freundlich [7].

2.3. Cinética de intercambio catiónico

El orden de reacción se determinó según los modelos desarrollados por Lagergreen [8].

3. Resultados y discusión

Las concentraciones obtenidas en la zeolita Y posteriormente al intercambio catiónico se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.

	Concentración inicial del batch, mg.L^{-1}	Concentración en el equilibrio, mg.L^{-1}	Ag^{+1} o Zn^{+2} en Zeolita, mg.g^{-1}	% Adsorción
Zeolita Y-Ag	25	2,6	8	83
Zeolita Y-Ag	400	196,3	71,6	17
Zeolita Y-Zn	25	0,65	0,8	87
Zeolita Y-Zn	400	62,4	3,5	22

Los difractogramas mostraron que los intercambios realizados con la mayor concentración de Ag^{+1} produjeron una disminución en la intensidad de los picos característicos de la zeolita Y original, Figura 1.b. Por el contrario, los intercambios realizados con Zn^{+2} , no produjeron modificación de la cristalinidad en ninguna de las concentraciones empleadas, Figura 1.c.

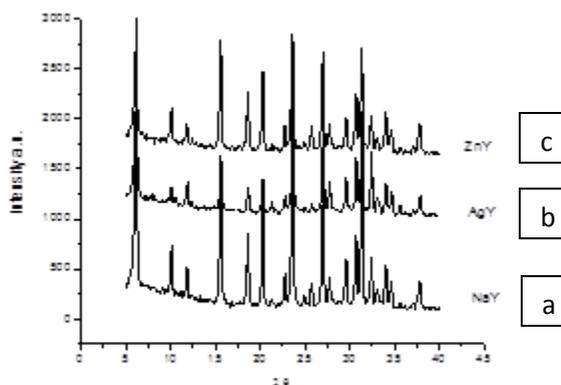


Figura 1. Espectros de difracción. a) NaY original. b) AgY, $[Ag^{+1}] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$. c) ZnY, $[Zn^{+2}] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$.

La microscopia electrónica de barrido demostró que después del intercambio no se produjeron cambios en la morfología típica de la zeolita original, Figura 2.

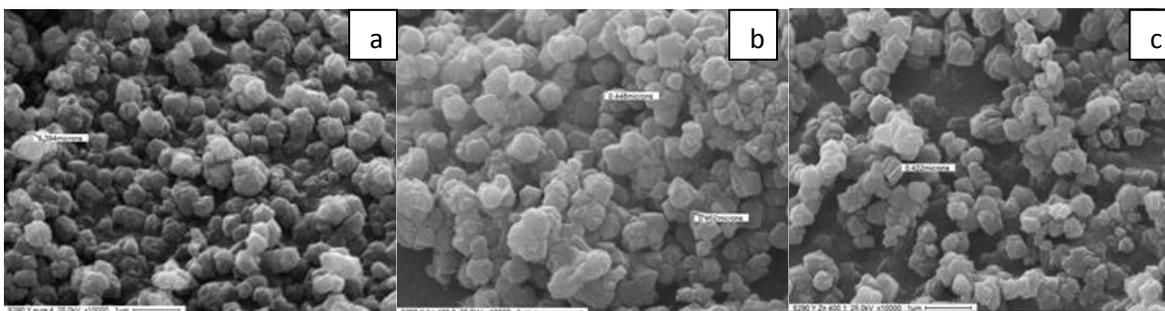


Figura 2. Microscopias (10000 X). a) NaY original. b) AgY $[Ag^{+1}] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$. c) ZnY $[Zn^{+2}] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$.

Las determinaciones EDS corroboraron los resultados obtenidos por AA. Se observó un mayor intercambio del catión Ag^{+1} para la más baja concentración inicial de la solución del batch de síntesis. En contraposición para el catión Zn^{+2} una menor concentración inicial de la solución del batch de síntesis produjo una mayor concentración del catión en el producto final, Figura 3.

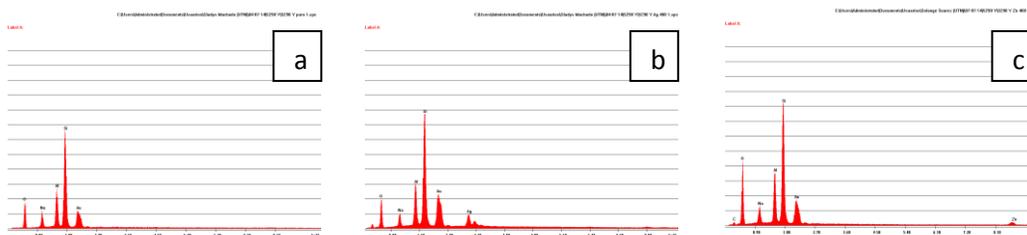


Figura 3. Espectros EDS a) NaY original. b) AgY $[Ag^{+1}] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$. c) ZnY $[Zn^{+2}] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$.

Los estudios de adsorción demostraron que el modelo de Freundlich es el que mejor se adapta, con un coeficiente de correlación mayor que el de Langmuir, para ambos cationes, Figuras 4 y 5.

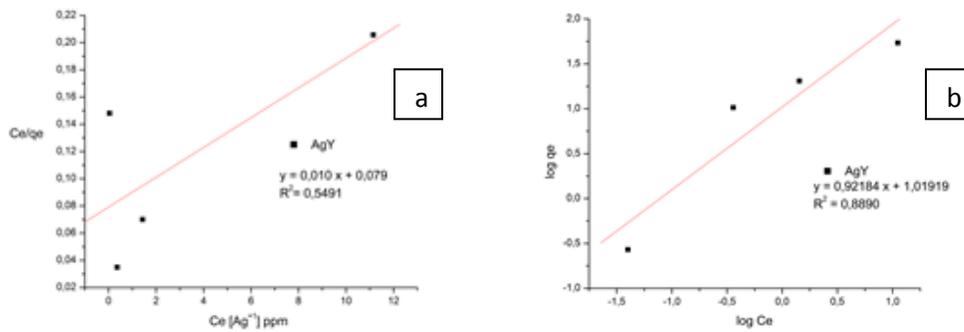


Figura 4. AgY a) isoterma de Langmuir b) isoterma de Freundlich

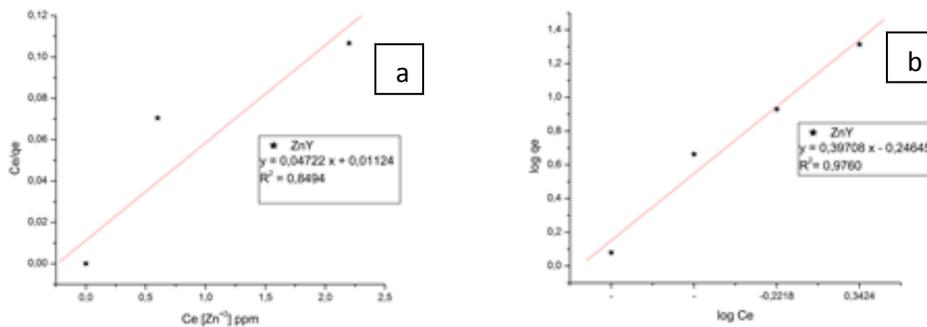


Figura 5. ZnY a) isoterma de Langmuir b) isoterma de Freundlich

Los estudios cinéticos demostraron que el equilibrio se alcanzó a los 20 minutos de contacto. Se pudo observar que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor correlaciona, con un coeficiente $R^2 = 1$ para ambos cationes, Figura 6 y 7.

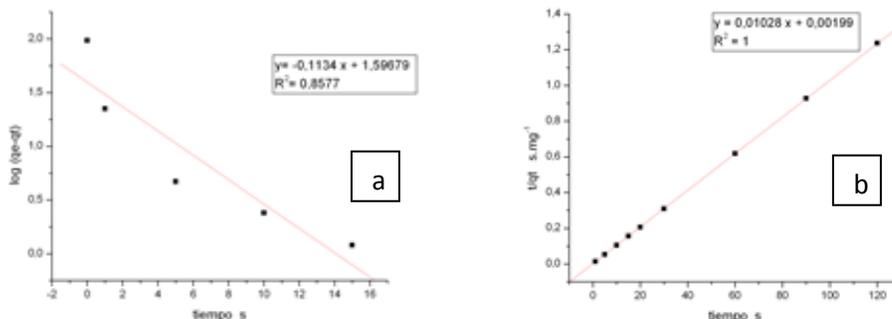


Figura 6. AgY a) pseudo primer orden b) pseudo segundo orden

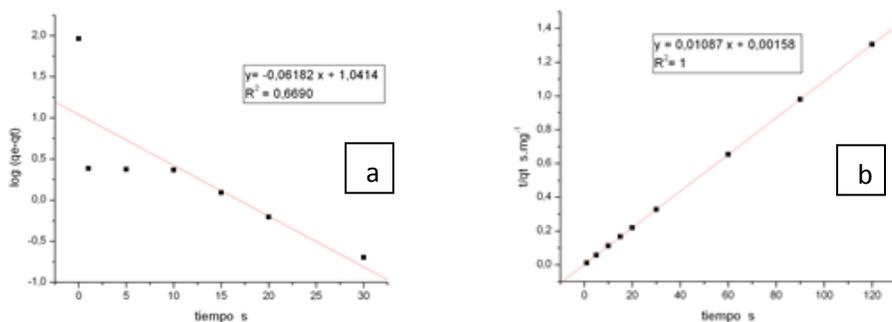


Figura 7. ZnY a) pseudo primer orden b) pseudo segundo orden

4. Conclusión

Los resultados mostraron que la adsorción de los cationes Ag^{+1} y Zn^{+2} disminuyó a medida que aumentó la $[\text{AgNO}_3]$ y la $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en la solución de intercambio. La isoterma de Freundlich, para la adsorción de ambos cationes, es el modelo destacado ya que se ajusta a los mayores coeficientes de correlación. Para los materiales intercambiados el equilibrio se alcanza para tiempos cercanos a 20 min. Se observa que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor correlaciona la cinética de adsorción con un coeficiente $R^2 = 1$ para ambos procesos.

La integridad estructural de la zeolita tipo FAU, estructura Y no se modificó con la incorporación del catión Ag^{+1} o del catión Zn^{+2} , hecho que fue confirmado por DRX y SEM. La facilidad de obtención de zeolita Y con cationes biocidas Ag^{+1} y Zn^{+2} en sus posiciones de intercambio permite establecer que este material puede ser una herramienta promisorio para su utilización en tecnologías antimicrobianas.

5. Referencias

- [1] T.V. Duncan. Journal of Colloid and Interface Science 363 (2011) 1–24.
- [2] G. Wyszogrodzka et al. Drug Discovery Today, 21, 6 (2016).
- [3] L. Akhigbe et al. Chemical Engineering Journal 295 (2016) 92–98.
- [4] A.M. Pereyra et al. Progress in Organic Coatings 77 (2014) 213-218.
- [5] R.M. Mohamed et al., Arabian Journal of Chemistry (2015) 8, 48-53.
- [6] D.M. Ginter et al. Molecular Sieves, New York (1992) p.6.
- [7] Breck D. Zeolite Molecular Sieves. John Wiley and Sons, 1974.
- [8] Nibou D. et al. Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 637–64.