



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ciencias línea terminal

Nanotecnología

Desarrollo de matrices mesoporosas del tipo SBA-16 funcionalizadas con grupos amino para la disminución de cromo total en agua.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

Presenta

Ileri Graciela Segura Gutiérrez

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández
Secretario

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Vocal

Dra. Arely Iraís Cárdenas Robles
Suplente

Dr. Víctor Pérez Moreno
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Fecha de aprobación por el Consejo Universitario (Octubre 2019) México

DEDICATORIA

A mi madre, **Ofelia Gutiérrez Arias**, ya que con su amor y apoyo pude concluir con mis estudios de posgrado y continuar con mi crecimiento académico.

Gracias por haber creído en mí en todo momento, gracias por los consejos que sólo una madre puede dar y gracias por impulsarme con tu mano estricta, pero a la vez cariñosa. Gracias por mostrarme y guiarme en el camino. Este trabajo es mi forma de demostrarte lo agradecida que estoy por todo lo que me has dado. Me enseñaste que para cumplir mis sueños y metas la vida me tiene que encontrar trabajando y esforzándome día con día.

Dedico a ti esta Tesis de Maestría con la cual obtengo mi grado de Maestra en Ciencias porque sólo con tu apoyo pude llegar tan alto y que sigues creyendo que puedo llegar aún más lejos. Te dedico este trabajo porque por ti estoy en donde estoy y por ti soy la persona que soy. Me siento orgullosa de ser tu hija, ya que criaste a una mujer libre y de buenas costumbres.

“Sólo hay felicidad donde hay virtud y esfuerzo serio, pues la vida no es un juego”.

- Aristóteles

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Autónoma de Querétaro** por permitirme realizar mis estudios de posgrado dentro de sus instalaciones. Gracias por otorgarme los recursos necesarios para la realización de este proyecto de investigación y gracias, además, por contribuir en mi formación académica.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACYT) por otorgarme los recursos económicos durante los dos años que estudié la maestría en la Universidad Autónoma de Querétaro de la ciudad de Santiago de Querétaro, Querétaro.

Al **Dr. Rufino Nava Mendoza** por su apoyo y dedicación como director de la presente investigación. Gracias a sus asesorías, sus conocimientos y su paciencia se logró sacar adelante la investigación. Además, gracias por su apoyo y consejos que me ha dado en todo momento.

Al **Dr. Erick M. Rivera Muñoz**, a la **Dra. Carmen Leticia Peza Ledesma** y a la **Dra. Beatriz Millán Malo** del **Laboratorio de Difracción de Rayos-X** del **Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada** (CFATA) de la **Universidad Nacional Autónoma de México** (UNAM) campus Juriquilla, ya que sin su apoyo técnico no se habrían obtenido los resultados de Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, Fluorescencia de Rayos-X y Difracción de Rayos-X a bajos Ángulos, técnicas esenciales para la caracterización de los materiales y su eficiencia como adsorbentes. Gracias además por el tiempo dedicado y asesoría para la interpretación de dichos resultados.

Al **Dr. José Santos Cruz**, al **M. C. Bruno Renato Flores Hernández** y al **Ing. Jesús Fernando Solís Vivanco** del **Laboratorio de Materiales Avanzados** de la **Facultad de Química** de la **Universidad Autónoma de Querétaro**, por su apoyo técnico con el cual se obtuvieron los resultados de Espectroscopía Raman y Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el rango de UV-vis, técnicas importantes

para la caracterización de materiales. Gracias por sus conocimientos acerca de la técnica con los cuales se pudo interpretar los resultados.

Al **Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo** del **Laboratorio de Nanotecnología** de la **Universidad Autónoma de Querétaro** campus Aeropuerto, por su apoyo técnico en el Análisis Termogravimétrico realizado en los materiales utilizados en la investigación. Gracias por enseñarme a utilizar el equipo y por darme su asesoría para la interpretación de resultados obtenidos.

A mis profesores, la **Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández** y al **Dr. Carlos Martín Cortés Romero** por sus consejos y asesorías en diferentes temas a lo largo de mi estancia en la maestría. Y, además, gracias por sus enseñanzas, por su apoyo y por impulsarme a ser mejor, no sólo como estudiante y profesionista, sino como persona.

A todos mis **Profesores** de la Universidad Autónoma de Querétaro por sus conocimientos otorgados frente a grupo, por las prácticas donde aprendimos a aplicar la teoría, por su apoyo y los grandes momentos.

A la **M. C. Nancy Vázquez Maya** del Laboratorio de Nanotecnología de la UAQ por su apoyo técnico en el Análisis Termogravimétrico para la caracterización de los materiales adsorbentes utilizados en el desarrollo de la presente investigación. Y, asimismo, gracias a la capacitación del equipo de análisis termogravimétrico para su uso y manejo, además de la interpretación de los resultados.

A la **M. C. Viviana Palos Barba** por el apoyo otorgado dentro del Laboratorio de Nanotecnología de la UAQ y resolver dudas que salieron durante la síntesis de materiales y otros aspectos dentro del laboratorio.

Al **M. C. Luis Fernando Morelos Medida** por su apoyo durante mi estancia en la maestría, gracias por sus asesorías sobre el programa Quantum Espresso el cual fue necesario para el modelamiento y simulación de los materiales nanoestructurados.

A mis hermanos, **Ofelia Isabel** y **Armando Abel Segura Gutiérrez**, por enseñarme que la adversidad nos hace crecer y madurar, por ser buenos hermanos mayores y creer en mí aun cuando a veces parecía no encajar. Gracias por apoyarme cuando decidí realizar estudios de posgrado y por enseñarme que la vida es difícil pero siempre obtenemos recompensa.

A **Diego Camarillo Rodríguez**, mi alma gemela, gracias por todo el amor y apoyo que me has dado a lo largo de los años que nos conocemos. Gracias por ser mi pareja, mi amigo y compañero de vida. Y gracias por ayudarme a crecer y ser mejor cada día. Gracias por confiar en mí y estar en los momentos más difíciles. Juntos hemos llegado tan lejos como hemos querido, y sabemos que podemos llegar aún más lejos.

A mis compañeros y amigos de la maestría, por los retos que superamos juntos, los trabajos y desveladas por las que pasamos. Agradezco en especial a **Margarita Guadalupe García Barajas**, **Alejandra Martínez Lázaro** y **América Eileen Mendoza Rojas** ya que su sincera amistad nos trajo horas de trabajo y sonrisas, gracias por todo el apoyo y cariño que me han dado durante este periodo. Gracias a las risas que me provocaron y la alegría de tenerlas como amigas y gracias por estar en los momentos más difíciles y frustrantes. Y, sobre todo, gracias, porque sabía que a pesar de tener a mi familia lejos podía recurrir a ustedes con toda la confianza.

Gracias a todas las personas que estuvieron cerca de mi durante este periodo, de ustedes aprendí muchas cosas tanto académicas como personales. Gracias por la buena convivencia y por todos los retos que hemos enfrentado juntos. Gracias por el vínculo de amistad que creamos a través de estos años.

“Una vez se ha empezado a conocer, es imposible no caer rendido ante la idea de ver las cosas tal y como son”.

- Platón.

CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	9
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
I. INTRODUCCIÓN.....	14
II. ANTECEDENTES	16
III. JUSTIFICACIÓN	20
IV. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	22
V. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	24
5.1 Nanotecnología.....	24
5.2 Aplicación de la nanotecnología en el tratamiento de agua.....	25
5.3 Agua residual.....	26
5.4 Contaminación del agua por el cromo	27
5.4.1 Curtiduría	27
5.4.2 Cromado de Metales	28
5.5 Estados de oxidación del cromo y toxicidad asociada.....	28
5.6 Tipos de tratamientos para agua residual utilizados en la remoción de cromo	29
5.6.1 Floculación-Coagulación.....	29
5.6.2 Ósmosis Inversa.....	30
5.6.3 Ultrafiltración	30
5.6.4 Adsorción	30
5.6.5 Materiales Mesoporosos	31

5.7	Síntesis de materiales Mesoporosos por medio del proceso sol-gel	33
5.8	Funcionalización de los materiales mesoporosos.....	34
VI.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	35
6.1	Hipótesis	35
6.2	Objetivo General.....	35
6.3	Objetivos Específicos.....	35
VII.	METODOLOGÍA.....	36
7.1	Materiales y métodos.....	36
7.1.1	Síntesis de los materiales	36
7.1.2	Funcionalización de la sílice mesoporosa SBA-16.....	38
7.1.3	Caracterización de los materiales	39
7.1.4	Evaluación de la capacidad de adsorción de cromo total de los adsorbentes	42
7.2	Infraestructura disponible para la realización del proyecto	43
VIII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
8.1	Difracción de Rayos-X (DRX) a bajos ángulos	44
8.2	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ (S _{BET}) a 77K	45
8.3	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) ...	48
8.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	48
8.5	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	49
8.6	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	51
8.7	Espectroscopía RAMAN	53
8.8	Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS-UV-vis) .	55
8.9	Capacidad de adsorción	58

IX. CONCLUSIONES.....	63
X. REFERENCIAS.....	64
XI. ANEXOS.....	72

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales constituyentes de interés en el tratamiento de agua residual (Metcalf & Eddy, 2003).	26
Tabla 2. Algunas propiedades texturales de los adsorbentes SBA-16 funcionalizados con grupos amino.....	47
Tabla 3. Concentraciones de Cromo después de la adsorción, y los porcentajes de remoción.....	62

Dirección General de Bibliotecas UAG

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de los materiales M41S a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50 (Kumar, Malik & Purohit, 2017).....	32
Figura 2. Esquema del procedimiento de síntesis de la SBA-16 (Zhao, Yang, Margolese, Chmelka & Stucky, 1998).....	37
Figura 3. Esquema del procedimiento de funcionalización de la SBA-16 con grupos amino (Hernández-Morales et al., 2012).....	38
Figura 4. Difracción de Rayos X para los materiales puro y funcionalizados con diferentes concentraciones de APTES.	45
Figura 5. Isotermas de adsorción de los materiales puro y 3NH ₂ -SBA-16.....	46
Figura 6. Imagen de HRTEM del material de sílice mesoporoso SBA-16.....	48
Figura 7. Imagen de SEM del material de sílice mesoporoso SBA-16.....	49
Figura 8. Espectro FT-IR de los materiales adsorbentes.....	50
Figura 9. Termograma de la pérdida de peso para los materiales adsorbentes. ...	52
Figura 10. Derivada de la pérdida de peso	53
Figura 11. Espectro Raman de los materiales puro y funcionalizados.....	54
Figura 12. Espectrograma de Reflectancia Difusa en el rango UV-vis para las soluciones de cromo antes de adsorción.....	55
Figura 13. Espectros UV-vis de los iones de Cr (VI) adsorbidos en los materiales adsorbentes: a) experimento a pH 3, b) experimento a pH 4.7.	57
Figura 14. Remoción de la SBA-16 funcionalizada con 0.3 moles de APTES.....	59
Figura 15. Remoción de cromo a una concentración de 10 ppm.....	60
Figura 16. Experimento de Adsorción 10 ppm Cr, pH 2 a diferentes tiempos de contacto.	61
Figura 17. Equipo de Difracción de Rayos-X a bajos ángulos.	72
Figura 18. Equipo de Fluorescencia de Rayos-X.....	72
Figura 19. Experimento de adsorción: Izquierda, solución de cromo. Derecha, material adsorbente dispersado en la solución de cromo.	73
Figura 20. Recuperación del material adsorbente a través de filtración.	73

Figura 21. Sólidos recuperados después de la adsorción. De izquierda a derecha:
SBA-16, 2NH₂-SBA-16, 3NH₂-SBA-16 y 4NH₂-SBA-16.....74

Dirección General de Bibliotecas UAQ

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran y analizan los resultados de la síntesis y funcionalización de los materiales mesoporosos del tipo SBA-16 funcionalizados con grupos amino, y su capacidad de adsorción de iones de cromo en medios acuosos. La capacidad de adsorción de los materiales funcionalizados fueron analizados variando el pH de una solución de dicromato de potasio disuelto en agua desionizada a una concentración de 100 ppm de cromo hexavalente. Además, se probó la capacidad de adsorción a un pH de 2 variando las concentraciones de cromo hexavalente y los tiempos de contacto con el material adsorbente. Las propiedades texturales y la presencia de los grupos amino en los materiales adsorbentes fueron evaluados mediante las isothermas de adsorción-desorción de N_2 (S_{BET}), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y para determinar la presencia de cromo en el adsorbente después de la adsorción se utilizó espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis. Los resultados de esta caracterización indicaron que la adsorción de iones de Cr^{6+} ocurre entre la interacción del ion Cr^{6+} y los grupos amino. La SBA-16 pura (sin funcionalizar) no presenta adsorción de iones de Cr (VI).

Palabras Clave: Adsorción, Cromo, Síntesis, Funcionalización.

ABSTRACT

The present study shows and analyses the results of the synthesis and functionalization of mesoporous materials of the type SBA-16 functionalized with amino groups, and their ability to adsorption chromium ions in aqueous media. The adsorption capacity of functionalized materials was analyzed by varying the pH of a potassium dichromate solution dissolved in deionized water at a concentration of 100 ppm of chromium hexavalent. In addition, the adsorption capacity was tested at a pH of 2 varying the concentrations of chromium hexavalent and the contact times with the adsorbing material. Textural properties and the presence of amino groups in adsorbent materials were evaluated using N₂ adsorption-desorption isotherms (SBET), Scanning electron microscopy (SEM), high transmission electron microscopy resolution, Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR) and to determine the presence of chromium in the adsorbent after adsorption, diffuse reflectance spectroscopy was used in the UV-vis range. The results of this characterization indicated that the adsorption of Cr⁶⁺ ions occurs between the interaction of ion Cr⁶⁺ and amino groups. The pure SBA-16 (no functionalize) does not show adsorption to Cr (VI).

Key words: Adsorption, Chromium, Synthesis, Functionalized.

I. INTRODUCCIÓN

Las descargas de metales pesados en ecosistemas acuáticos se han convertido en un tema de preocupación desde hace varios años. Los contaminantes que más se descargan a dichos ecosistemas incluyen cromo, mercurio, uranio, zinc, arsénico, cadmio, oro, plata, cobre, níquel, entre otros; los cuales son considerados como carcinógenos y mutagénicos (Ahalya, Kanamadi, & Ramachandra, 2005).

Existen diversas actividades industriales que son asociadas con los desechos tóxicos con altos contenidos de compuestos de cromo, como lo son el curtido de pieles, manufactura de aleaciones, síntesis de pigmentos y colorantes, entre otros. En ambientes acuosos el cromo se puede encontrar en dos estados de valencia como puede ser el cromo hexavalente (Cr (VI)), o bien el cromo trivalente (Cr (III)).

El consumo de agua contaminada por cromo puede ser de alto riesgo para la salud de las personas, esto se debe a los dos estados de oxidación del cromo (ASTDR, 2012). A pesar de que el cromo trivalente es elemento esencial como nutriente para los seres vivos, en exceso puede ocasionar problemas de salud, ya que dificulta la absorción de zinc y hierro por lo que los niveles de glucosa disminuyen (Granados Silvestre, Ortiz López, Montúfar Robles, & Iraheta, 2014). Sin embargo, el cromo hexavalente puede ser dañino para la salud al ser ingerido, ya que puede causar desde irritaciones y úlceras en las vías respiratorias y sistema digestivo, hasta causar anemia y cáncer a los humanos (ASTDR, 2012). Por lo tanto, se han propuesto diversos métodos para eliminar este contaminante de los medios acuosos en los cuales involucran adsorción y reducción de Cr (VI) al estado trivalente que es menos tóxico. Dentro de estos métodos se ha sugerido una vasta variedad de sólidos como adsorbentes eficientes para la eliminación de Cr (Li, y otros, 2013; Misaelides, 2011). Asimismo, las sílices mesoporosas ordenadas son otro tipo de materiales que se han utilizado de manera exitosa en la eliminación y recuperación de metales pesados.

Por lo anterior, el objetivo de la presente investigación es desarrollar matrices nanoporosas con base a la sílice mesoporosa SBA-16 funcionalizadas con grupos amino con una alta capacidad de adsorción para disminuir la concentración de cromo total disuelto en medios acuosos. Tomando esto como base, en el presente proyecto se desarrolló la metodología experimental para la síntesis de los materiales mesoporosos SBA-16 puros y materiales SBA-16 funcionalizados con grupos amino. Asimismo, se determinó la eficiencia de los materiales mesoporosos, del tipo SBA-16 funcionalizados con grupos amino con la finalidad de cuantificar la remoción del cromo total disuelto en agua.

Para la síntesis de los materiales mesoporosos se utilizó el método sol-gel, el cual es utilizado desde los años 1800's que permite obtener materiales de alta pureza y homogeneidad a temperaturas no elevadas (utilizando un alcóxido de silicio como fuente de sílice) y un agente (surfactante) director de la mesoestructura. Los sólidos obtenidos usualmente cuentan con alta porosidad y por tanto una alta área superficial. Para funcionalizar los materiales mesoporosos se utiliza una sustancia llamada dopante la cual es capaz de cambiar alguna característica de un material, con lo cual se pretende mejorar la afinidad del material para formar ligandos o compuestos de coordinación con el metal de interés (Feliczak-Guzik, y otros, 2016), para este trabajo se utilizó como sustancia dopante grupos amino.

II. ANTECEDENTES

De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA, por sus siglas en inglés), se considera que el cromo es uno de los elementos en la lista prioritaria de los contaminantes inorgánicos tóxicos, debido a sus propiedades mutagénicas y carcinogénicas contra las especies biológicas (World Health Organization, 1996; Bianchi, Zantedeschi, & Majone, 1984; One, 1988).

La Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades (ATSDR) clasifica las sustancias que son potencialmente tóxicas para los seres humanos, y describen los efectos que tienen estas sustancias en el cuerpo humano y además mencionan la movilidad que tienen en el medio ambiente y como llegan a estar en contacto con las personas (Wise, Shi, & Zhang, 2019; ATSDR, 2012).

Existen diferentes actividades industriales que se asocian con los desechos tóxicos con altos contenidos de compuestos de cromo, tales como la manufactura de aleaciones y acero, acabado y pulido metálico, curtido de pieles y síntesis de pigmentos y colorantes. En ambientes acuosos el cromo se puede encontrar en dos estados de valencia, hexavalente (Cr (VI)) o trivalente (Cr (III)), o bien, las dos valencias pueden estar presentes en el agua contaminada; las especies hexavalentes presentan más alta solubilidad y movilidad en sistemas acuosos, y alta habilidad para desplazarse rápidamente a través de la membrana celular. De esta manera, se ha reportado que el cromo hexavalente es más tóxico que el cromo trivalente (Nastasovic et al., 2009; Baikousi et al., 2012; Chen, Yue, Gao, Li & Xu, 2011).

Por esta razón, las estrategias para la remediación de fuentes de agua natural contaminada con Cr (VI) involucran un mecanismo mixto de adsorción y reducción de Cr (VI) al estado trivalente menos tóxico, pues presentan una clara ventaja en comparación con aquellas que únicamente realizan la separación del cromo (VI)

desde matrices acuosas sin transformación química. Comúnmente, el proceso que se realiza para la disminución de las concentraciones de Cr (VI) es reduciéndolo a Cr (III), lo que permite la precipitación de este último, lo cual presenta una ventaja para su manipulación y separación de las aguas residuales (Jiao, Li, Xue, Yang, & Qin, 2019).

En este sentido, se ha propuesto una amplia variedad de sólidos como adsorbentes eficientes para la eliminación de cromo desde matrices acuosas. Tales adsorbentes tienen la propiedad de separar el metal desde la matriz acuosa a través de un proceso basado en interacciones superficiales. Algunos de ellos, tales como carbón poroso dopado con nitrógeno, biomateriales, minerales naturales, involucran una adsorción secuencial de Cr (VI), en la forma de Cr_2O_7 o HCrO_4^- sobre la superficie, y la reducción del Cr (VI) adsorbido al Cr (III) menos tóxico (Li et al., 2013; Cimino, Passerini & Toscano, 2000; Park, Yun & Park, 2008; Misaelides, 2011).

Se han reportado diversas tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas por procesos industriales donde utilizan cromo para sus procesos. Un ejemplo de ello es la síntesis de nanopartículas de Fe_2O_3 (Jerin, Remya, Mariyam, & Java, 2019), dichas nanopartículas promovieron la adsorción del ion Cr^{6+} , cuyos resultados permitieron la remoción de dicho metal y obtuvo un equilibrio a los 30 minutos de contacto, lo que esto es favorable ya que permite la disminución de la concentración de cromo en soluciones acuosas.

Otro tipo de materiales que han sido exitosamente utilizados para la eliminación y recuperación de metales pesados son las sílices mesoporosas ordenadas (SMOs). Estos sólidos poseen propiedades usuales y únicas para aplicaciones en procesos de separación: alta área superficial específica, distribución de tamaño de poro uniforme y modulable, alta estabilidad térmica y la capacidad para interactuar con una amplia variedad de compuestos químicos (orgánicos) en su superficie (Slowing, Vivero-Escoto, Trewyn & Lin, 2010). Esta última propiedad confiere al material especificidad hacia el contaminante deseado (Fellenz et al., 2015; Yokoi, Tatsumi &

Yoshitaken, 2004; Soler-Illia & Azzaroni, 2011). Un ejemplo de ello, Xue y Li adsorbieron cobre (Cu) de soluciones acuosas utilizando una matriz mesoporosa funcionalizada del tipo SBA-16. En este trabajo reportan que obtuvieron una alta remoción del metal, el cual fue de 90.07% (Xue & Li, 2008).

Por otra parte, los sustratos de SMOs presentan otras importantes ventajas relacionadas con la protección ambiental y de sostenibilidad: puesto que se pueden sintetizar usando materia prima económica y de muy baja toxicidad sobre las especies biológicas (Chiarakorn, Areeroba & Gridanurak, 2007; Liu et al., 2011). Entre los SMOs los sustratos de MCM-41 y la SBA-15 con diferentes grupos orgánicos enlazados en su superficie (denominados SMOs híbridos orgánico-inorgánico), los cuales han sido extensamente estudiados en la separación de algunos contaminantes inorgánicos acuosos tales como Cu, Zn, Hg, As y Cr (VI) desde agua (Yoshitake, 2010; Pérez-Quintanilla & Sierra, 2014; Hernández-Morales et al., 2012).

Debido al interés en las síntesis de adsorbentes con alta estabilidad y reutilizables, existen muchos estudios relacionados con el comportamiento de SMOs híbridos, los cuales exploran las condiciones de operación óptimas: pH, temperatura, selectividad entre diferentes metales, tiempo de contacto y procedimientos de regeneración (Pérez Quintanilla & Sierra, 2014; Walcarius & Mercier, 2010; Velikova, y otros, 2013; Saad, Belkacemi, & Saha, 2007; Li, Miao, Zhao, Sun, & Wang, 2008).

Es importante hacer notar que, en el caso de SMOs funcionalizadas con grupos amino utilizados para la eliminación de Cr (VI), hay pocos estudios acerca de la interacción entre SMOs-cromo y hasta donde sabemos, prácticamente no se han reportado materiales de SMOs funcionalizadas con grupos amino que realicen la reducción del cromo hexavalente al estado trivalente.

Con el propósito de mejorar la eficiencia de los procesos de adsorción, consideramos de interés investigar en esta tesis, la capacidad de adsorción del

sustrato SBA-16 funcionalizada con grupos amino, el cual ha sido escasamente utilizado para la eliminación de iones de metales pesados (Xue & Li, 2008; Zeng, 2015; Shah, Din, Kanwal, & Mirza, 2015; Gobin, 2006). Para nuestro conocimiento, hasta ahora no hay reporte en la literatura abierta acerca de la eliminación de iones de cromo (VI) y (III) usando la SBA-16 funcionalizada con grupos amino como adsorbente.

En el caso del sustrato de SBA-16 se ha reportado que posee interesantes propiedades texturales: arreglo cúbico de poros tridimensional con micro- y mesoporos interconectados, alta área superficial y adecuado diámetro de poro para funcionalizarlo y para mejorar los procesos difusionales a través de sus poros, por lo que resulta un material de interés para este proyecto (Grudzien, Grabicka, & Jaroniec, 2006).

III. JUSTIFICACIÓN

Las descargas de metales pesados en ecosistemas acuáticos se han convertido en un tema de preocupación por varios años. Los contaminantes que más se descargan a dichos ecosistemas incluyen cromo, mercurio, uranio, zinc, arsénico, cadmio, oro, plata, cobre, níquel, entre otros, estos contaminantes son carcinógenos y mutagénicos (Ahalya, Kanamadi, & Ramachandra, 2005).

En México, la contaminación del agua se ha venido dando desde los años 90's. las aguas subterráneas cerca del estado de México presentaron una alta concentración de cromo, dicha contaminación se dio cerca del cementerio industrial de la explanta de Cromatos de México, S. A., donde se encontraban confinados alrededor de 75,000 toneladas de residuos (Gutiérrez-Ruiz, Villalobos-Peñalosa, & Miranda, 1990; Ley de Aguas Nacionales, 1992). Dichos residuos quedaron al aire libre, lo que permitió la generación de lixiviados que se filtraron por el suelo y llegaron a aguas subterráneas.

El Instituto Mexicano de Tecnología del Agua junto con la UNAM realizaron estudios en diversos pozos de agua de la región de Lechería en el Estado de México para determinar la magnitud de la contaminación de aguas subterráneas las cuales eran usadas por diferentes industrias incluyendo alimenticias (Mijaylova Nacheva, López Armenta, Ramírez Camperos, & Cardoso Vigueros, 2003).

El consumo de agua contaminada por cromo puede ser de alto riesgo para la salud de las personas, esto se debe a los estados de oxidación del Cromo, Cr^{3+} y Cr^{6+} (ASTDR, 2012). A pesar, de que el Cr^{3+} es un elemento esencial para la nutrición de los seres vivos, y que es parte de las enzimas que regulan la glucosa en la sangre e intervienen en el metabolismo de proteínas y grasas, en exceso puede volverse un problema de salud ya que dificulta la absorción de zinc y hierro, en consecuencia, los niveles de glucosa disminuyen (Granados Silvestre, Ortiz López, Montúfar

Robles, & Iraheta, 2014; Moreno Jaramillo, 2007). Por otra parte, el Cr^{6+} puede causar problemas de salud al ser ingerido, desde causar irritaciones y úlceras en las vías respiratorias y sistema digestivo (en los casos de importancia media), hasta puede causar anemia y cáncer a los humanos (ASTDR, 2012),

En los últimos años, se han desarrollado procedimientos y tecnologías con altas eficiencias para el tratamiento de aguas contaminadas y su purificación. Sin embargo, estas altas eficiencias solo se logran bajo condiciones ideales de pH, concentración de contaminantes y otros parámetros de operación, que bajo condiciones reales se ven marcadamente disminuidas.

Actualmente, la adsorción se ha convertido en un método eficaz y económico para la eliminación de metales pesados debido a la alta eficiencia de eliminación, la posibilidad de regeneración de los adsorbentes y la flexibilidad en el diseño y operación.

IV. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Dada la problemática que presenta la presencia del cromo en aguas residuales o incluso por filtración del mismo, debido al descuido o mal manejo en la industria y las repercusiones en el ámbito de la salud de las personas que están en contacto con este metal, en este proyecto se plantea el uso de las sílices mesoporosas ordenadas (SMOs) son materiales que han sido utilizados de manera exitosa para la eliminación y recuperación de iones de metales pesados. Estos sólidos poseen propiedades texturales adecuadas para ser utilizados en aplicaciones en procesos de separación: alta área superficial específica, distribución de tamaño de poro uniforme y modulable, alta estabilidad térmica y la capacidad para ser superficialmente funcionalizados con amplia variedad de grupos funcionales (Slowing, Vivero-Escoto, Trewyn, & Lin, 2010). Esta última propiedad confiere al material alta selectividad hacia el ion metálico pesado de interés (Fellenz, y otros, 2015; Yokoi, Tatsumi, & Yoshitaken, 2004; Soler-Illia & Azzaroni, 2011).

Entre las SMOs, los sustratos MCM-41 y la SBA-15 son funcionalizados superficialmente con diferentes grupos orgánicos (SMOs híbridos orgánico-inorgánico), además, han sido extensamente estudiados en la eliminación de algunos iones de metales pesados tales como Cu, Zn, As y Cr (VI) del agua (Yoshitake, 2010; Pérez Quintanilla & Sierra, 2014; Walcarius & Mercier, 2010; Hernández Morales, y otros, 2012).

Con el propósito de mejorar la eficiencia de los procesos de adsorción, consideramos de interés estudiar en esta tesis, la capacidad de adsorción del sustrato SBA-16 funcionalizada con grupos amino, el cual ha sido escasamente utilizado para la eliminación de iones de metales pesados (Xue & Li, 2008; Zeng, 2015; Shah, Din, Kanwal, & Mirza, 2015; Gobin, 2006). Para nuestro conocimiento, hasta ahora no hay reporte en la literatura acerca de la eliminación de iones de cromo (VI) y (III) usando la SBA-16 funcionalizada con grupos amino como

adsorbente, dada sus propiedades texturales y arreglo cúbico de poros tridimensional con micro y mesoporos interconectados, alta área superficial y adecuando diámetro de poro para funcionalizarlo y para mejorar los procesos difusionales a través de sus poros (Grudzien, Grabicka, & Jaroniec, 2006).

Dirección General de Bibliotecas UAQ

V. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

5.1 Nanotecnología

La nanotecnología es cualquier tecnología que opera en la nanoescala, tiene aplicaciones en el mundo real, es decir, emplear átomos y moléculas individuales para formar estructuras funcionales (Nasrollahzadeh, Sajadi, Sajjadi, & Issaabadi, 2019). El campo de la nanotecnología implica la creación y utilización de sistemas químicos, físicos y biológicos con rasgos estructurales entre átomos individuales o moléculas a dimensiones submicrónicas, y también la asimilación de nanoestructuras resultantes en sistemas más grande (Nasrollahzadeh, Sajadi, Sajjadi, & Issaabadi, 2019).

Definamos entonces “nanoescala”, es decir, una escala que cubra de 1 a 100 nm, por lo tanto, una breve definición de nanotecnología es: una tecnología atómicamente precisa o ingeniería con precisión atómica (Liu, Luo, Ding, & Luo, 2019).

La nanotecnología puede desempeñar un papel importante en la ampliación de los métodos innovadores utilizados para crear nuevos productos, sustituir los equipos de producción actuales, reformular materiales novedosos y productos químicos para mejorar el rendimiento, lo que resulta en utilizar menor cantidad material y además el consumo de energía es menor, esto implica en la reducción al daño al medio ambiente, y también para la remediación ambiental (Ling ling, Xu-Biao, Lin, & Sheng-Lian, 2019). Aunque un menor consumo de materia y energía beneficia al medio ambiente, la nanotecnología ofrece la posibilidad de remediar los problemas a través de una ruta más sostenible.

Las aplicaciones medio ambientales de la nanotecnología incluyen el desarrollo de soluciones a los problemas ambientales actuales, medidas para abordar tanto los problemas resultantes de las interacciones de la materia y energía con el medio

ambiente, como los posibles riesgos asociados con la nanotecnología (Ling ling, Xu-Biao, Lin, & Sheng-Lian, 2019).

5.2 Aplicación de la nanotecnología en el tratamiento de agua.

En el agua residual proveniente del sector industrial hay diferentes tipos de contaminantes y pueden ser clasificados en ocho categorías: alcantarillado y otros residuos que exigen oxígeno, agentes patógenos, nutrientes, químicos orgánicos sintéticos, químicos orgánicos y otras sustancias minerales, sedimentos, sustancias radioactivas, y “calor” (Theodore & Kunz, 2005).

Puesto que la nanotecnología estudia partículas extremadamente pequeñas (1-100 nm), son incluso más pequeñas que las células bacterianas (1000 nm), este tamaño es un factor que permite determinar aplicaciones potenciales para las nanopartículas como herramienta para el tratamiento de agua contaminada (Patanjali, Singh, Kumar, & Chaudhary, 2019).

Se han sintetizado diversos materiales para el tratamiento de agua, mejor conocidos como nanomateriales, los cuales han utilizado para el tratamiento de metales pesados tóxicos, químicos orgánicos tóxicos, patógenos (ejemplo bacterias y virus) incluidos metales nanoparticulados, óxidos metálicos a nanoescala, biopolímeros a nanoescala, entre otros (Patanjali, Singh, Kumar, & Chaudhary, 2019).

Un ejemplo de nanomateriales son las nanopartículas (NPs) y materiales nanoestructurados, estos son implementados en aplicaciones de purificación de agua, son efectivos y amigables con el medio ambiente. Estos avances en el campo de la nanotecnología ayudan a resolver retos en el tratamiento de agua residual y, además, puede llegar a ser reusada en otros procesos industriales lo que significaría una reducción en el uso de agua potable y reducción de gastos (Nnaji, y otros, 2018).

La nanotecnología se ha basado en procesos como la adsorción para el tratamiento de agua residual. La adsorción es el proceso de unión de iones, átomos o moléculas de un líquido, gas o un sólido disuelto a la superficie de un material sólido. Es un fenómeno superficial (Baruah, Chaudhary, Malik, & Tomer, 2019).

5.3 Agua residual

La ley de Aguas Nacionales de los Estados Unidos Mexicanos define a las aguas residuales como “las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos público, urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier uso, así como la mezcla de ellas.” (Ley de Aguas Nacionales, 1992).

Dicha agua contiene diversas sustancias la cuales son caracterizadas por sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Los constituyentes de mayor interés en el tratamiento de las aguas residuales se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Principales constituyentes de interés en el tratamiento de agua residual (Metcalf & Eddy, 2003).

Constituyentes	Motivo de su importancia
Metales pesados	Provenientes de actividades industriales y comerciales. Como son el cromo, mercurio, arsénico, plomo, entre otros.
Sólidos suspendidos	Promueve el desarrollo de depósitos de lodo y condiciones anaerobias cuando el agua residual no tratada es descargada en el ambiente acuático.
Orgánicos biodegradables	Compuestos por proteínas, carbohidratos y grasas; son medidos en términos de DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno). Si son descargados al ambiente, su estabilización biológica puede promover el agotamiento del oxígeno y desarrollo de condiciones anaerobias.
Patógenos	Varias enfermedades pueden transmitirse por organismos patógenos que pueden estar presentes.
Nutrientes	Nitrógeno y fósforo son nutrientes esenciales para el crecimiento. Cuando son descargados en ambientes

	acuáticos, originan el crecimiento de vida indeseable, y en tierra pueden provocar la contaminación de mantos acuíferos.
Contaminantes prioritarios	Compuestos orgánicos e inorgánicos catalogados por ser carcinógenos, mutagénicos o altamente tóxicos.
Orgánicos refractarios	Tienden a resistir métodos convencionales de tratamiento. Incluyen los surfactantes, fenoles y pesticidas agrícolas.
Inorgánicos disueltos	Constituyentes inorgánicos como el calcio, sodio, cloruros y sulfatos incorporados, o bien, presentes en la fuente de suministro de agua.

5.4 Contaminación del agua por el cromo

Las principales fuentes de contaminación en el agua con cromo son la industria de cromado (tríóxido de cromo), en el empleo de conexiones cromadas en circuitos de enfriamiento de agua y de acondicionamiento de aire, el agua de torres de enfriamiento a las que se añade cromo para evitar la corrosión y los catalizadores de síntesis orgánica y en fotografía (Jiménez Cisneros, 2001).

5.4.1 Curtiduría

La industria de la curtiduría de pieles provee una vasta cantidad de consumibles como son zapatos, vestimenta y bolsas, entre otros. Existen diferentes procesos en la manufactura para obtener material de piel flexible y duradera provenientes de cuero y piel de animales como lo es el ganado vacuno (Dixit, Yadav, Dwivedi, & Das, 2015). El proceso de curtiduría esta subdividido en tres procesos básicos: a) etapa preparatoria, b) etapa de bronceado y c) etapa de curtido (Slvaram & Barlk, 2019). El agua residual generada en la industria de la curtiduría tiene una concentración de cromo de 200 mg/L (Kemal & Omprakash, 2019) y puede llegar hasta los 390 mg/L como en el caso de México (Mijaylova Nacheva, López Armenta, Ramírez Camperos, & Cardoso Vigueros, 2003), además cabe mencionar que las

concentraciones promedio de cromo trivalente es entre 26 y 78 mg/L, por lo que el promedio de cromo hexavalente es entre 100 y 200 mg/L.

5.4.2 Cromado de Metales

En la industria del cromado de metales, el cromo es utilizado para crear una capa protectora que no permite la corrosión de los metales tratados (Kruger, 2001). En el caso del cromado de metales, es un galvanizado basado en la electrólisis, se utiliza cromo hexavalente para la formación de las películas y así evitar la corrosión por la acción del cromo al ser resistente a las condiciones atmosféricas. Por lo anterior, las empresas galvanizadoras de metales tratan sus efluentes reduciendo el cromo hexavalente a cromo trivalente de modo que reducen la toxicidad y permite la precipitación de manera más sencilla, sin embargo, el coste para la disminución de la concentración del cromo es elevado (Jiao, Li, Xue, Yang, & Qin, 2019).

5.5 Estados de oxidación del cromo y toxicidad asociada

El Cromo tiene dos estados de oxidación el cual el Cr^{3+} es un elemento nutritivo esencial que ayuda al cuerpo a usar azúcares, proteínas y grasas. Si se presenta en exceso dificulta la absorción de Zinc, y Hierro para el organismo, y puede disminuir los niveles de azúcar a límites no recomendables (Granados et al., 2014).

En cuanto el Cr^{6+} irrita y causa úlceras en vías respiratorias y sistema digestivo dependiendo de la vía de intoxicación, también causa anemia y puede causar cáncer.

El cromo puede entrar en el cuerpo humano por varias vías, como lo son: por absorción, por inhalación, por contacto con la piel, por vía oral, por metabolismo, entre otros. El cromo hexavalente al ingresar al cuerpo tiene diferentes efectos en

la salud, los menos agresivos son: los problemas respiratorios, hematológicos, problemas en la reproducción y problemas gastrointestinales. En las personas que lo ingieren (accidental o intencionalmente) en altas concentraciones de Cr (VI) pueden tener problemas cardiovasculares, hepáticos, neurológicos, renales y severas afecciones respiratorias, en algunos individuos la ingesta de este metal puede resultar en muerte (Wise, Shi, & Zhang, 2019)

5.6 Tipos de tratamientos para agua residual utilizados en la remoción de cromo

5.6.1 Floculación-Coagulación

La coagulación es un proceso de desestabilización de los sistemas de una solución para formar aglomerados o flóculos. La floculación es un proceso de desestabilización de los sistemas de partículas en suspensión y de unir los flóculos agregados para formar aglomerados más grandes que se sedimentan bajo acción de la gravedad (Liang, Sun, Li, ONG & Chung, 2014).

Tiene la ventaja de poseer una menor sensibilidad a las variaciones del caudal y su composición, además es fácil hacer el diseño de la planta de tratamiento y es flexible a la adaptación según lo requiera el proceso de tratamiento (Méndez Pámpin, Vidal Sáez, E. Lober & Márquez Romegialli, 2007). Una de las desventajas en este proceso es que la parte de floculación involucra un uso de grandes cantidades de soluciones acuosas con reactivos floculantes como NaOH, lo que provoca el uso limitado debido a los altos costos (Méndez Pámpin, Vidal Sáez, E. Lober & Márquez Romegialli, 2007).

5.6.2 Ósmosis Inversa

El fenómeno de la ósmosis está basado en el equilibrio, es un proceso de permeación a través de membrana para la separación por difusión controlada o cribado. Tiene la capacidad de seleccionar elementos de tan solo 0.0001 mm lo que le otorga un amplio abanico de capacidades (Nemeriw & Dasgupta, 1998). Cuando se ponen en contacto dos fluidos con diferente concentración de sólidos disueltos, se mezclarán hasta que la concentración sea uniforme. Si estos dos fluidos están separados por una membrana permeable, el fluido de menor concentración tendrá la tendencia a migrar a la sección de mayor concentración con el fin de eliminar el gradiente de concentración y equilibrar dicha característica (Hintemeyer et al., 2013; Akili et al., 2008). Las membranas utilizadas en este proceso son de alto costo y en consecuencia incrementa los costos de la purificación.

5.6.3 Ultrafiltración

Es una operación de separación que comparte características de una filtración normal y de la ósmosis inversa. Consiste en la remoción de partículas coloidales y dispersas en un líquido que consiste en hacer pasar el mismo a través de una membrana aplicando alta presión (Ahalya, Kanamadi & Ramachandra, 2005). La aplicación de alta presión en este proceso requiere de un alto consumo energético con el consecuente incremento en su costo.

5.6.4 Adsorción

La adsorción es el fenómeno por el cual las moléculas de un gas o de una mezcla líquida se fijan preferentemente en una superficie sólida. Las fuerzas responsables de la adsorción pueden ser fuerzas de London, fuerzas de van der Waals de atracción intermolecular (adsorción física), atracción electrostática (por ejemplo,

intercambio iónico) o afinidad química (adsorción química o "quimi-adsorción") (Berk, 2018).

La adsorción en una interfaz se produce cuando las moléculas de soluto establecen interacciones con el sustrato sin establecer enlaces covalentes. La adsorción a una superficie sólida puede ocurrir a partir de una fase gaseosa o de una fase líquida. Los principales parámetros de control son entonces la presión parcial o la concentración de la solución, respectivamente. Cuando una molécula adsorbida sale de la interfaz, después de haber sido adsorbida allí, se somete a desorción. El material sobre que se produce la adsorción es el adsorbente y el soluto una vez adsorbido se le llama adsorbato (Rao, 2018).

5.6.5 Materiales Mesoporosos

De acuerdo con la nomenclatura de IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) los materiales mesoporosos son definidos como materiales que tienen un diámetro de poro 2 a 50 nm (Feliczak-Guzik et al., 2016; McCusker, Liebau & Engelhardt, 2003).

En 1990 se describió el primer material mesoporoso denominado FSM-16, el cual se obtuvo a partir de kanemita, un silicato laminar. El surfactante que se utilizó como agente director de la estructura fue alquiltimetilamonio, estos agregados son llamados sustancias anfifílicas que funcionan como plantillas para la síntesis de estructuras mesoporosas ordenadas (Yanagisawa, 1990).

Luego en 1991 la empresa Mobil Oil consolidó el nuevo campo de materiales mesoporosos ordenados con el silicato, y el aluminosilicato con una simetría hexagonal en sus poros, el cual llamaron MCM-41. Para desarrollar este material se utilizó el surfactante alquiltrimetilamonio, sin embargo al variar la concentración de dicho surfactante se obtuvieron otros dos materiales, los cuales fueron denominados MCM-48 (orientación cúbica en sus poros), y el MCM-50 cuya

estructura era estrictamente laminar en el arreglo de sus poros (Kumar, Malik, & Purohit, 2017). En la **Figura 1** se muestran los materiales mesoporosos del grupo MCM.

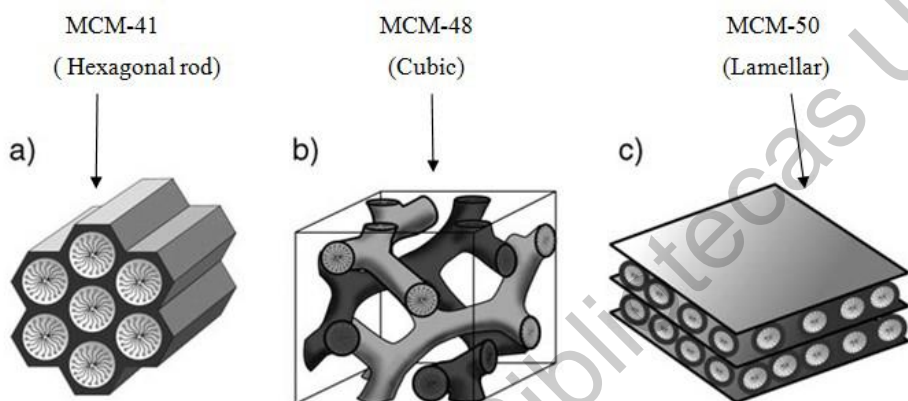


Figura 1. Estructura de los materiales M41S a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50 (Kumar, Malik & Purohit, 2017).

A través de los avances en la investigación de los materiales mesoporosos, en 1995 surge una nueva familia de material conocidos como SBA (Feliczak-Guzik, y otros, 2016), MSU (McCusker, Liebau, & Engelhardt, 2003) y FSM (Cao, y otros, 2016), que se desarrollaron con porosidades y formas de partículas características.

Los materiales mesoporosos se caracterizan por ser matrices regulares de canales uniformes, cuyas dimensiones se pueden ajustar a través de la naturaleza química del tensioactivo, aditivos y condiciones de síntesis (pH, temperatura, etc.) (Colilla & Vallet-Regí). La investigación realizada desde 2001 sobre sílice mesoporosa ordenada indica que las propiedades texturales, la estructura mesoporosa, la morfología y la funcionalización orgánica de las paredes de sílice son los principales factores que rigen la adsorción. Todos estos parámetros se pueden adaptar para las matrices mesoporosas de diseño, abriendo muchos caminos en este campo de investigación (McCusker, Liebau, & Engelhardt, 2003; Colilla & Vallet-Regí).

En 1998 se produce un material con arreglo hexagonal de poros llamada Santa Barbara Amorphous No. 15 (SBA-15) con un tamaño de poro de 4.6-30 nm (Hernández-Morales et al., 2012). Después se generaron diversas investigaciones de los materiales mesoporosos con diversas aplicaciones como catálisis, adsorción y separación con lo cual surge la SBA-16, que presenta un arreglo hexagonal de poros interconectados (Lata & Samadder, 2016).

5.7 Síntesis de materiales Mesoporosos por medio del proceso sol-gel

La palabra *sol* se debe a que es una suspensión estable de las partículas sólidas coloidales en un medio líquido. Por otra parte, la palabra *gel* se debe a la red (porosa) tridimensional formada por la interconexión de partículas sólidas en un medio líquido (Kumar, Malik & Purohit, 2017). El proceso de sol-gel es utilizado desde los años 1800's que permite obtener materiales de alta dureza y homogeneidad a temperaturas no elevadas. La síntesis por medio del método sol-gel permite mejor control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales. Los sólidos obtenidos usualmente cuentan con alta porosidad y por tanto con alta área superficial (Flodström & Alfredsson, 2003; Feliczak-Guzik et al., 2016).

Es necesario un surfactante que se diluye en un medio ácido a la concentración necesaria para formar micelas que se requieran, después se añade un precursor inorgánico o alcóxido metálico o no metálico. Por ejemplo, para el precursor de la sílice (SiO_2) se puede utilizar el alcóxido de silicio TEOS (tetraetilortosilicato) o TMOS (tetrametilortosilicato). Estos precursores interactúan con la solución surfactante, y mediante una reacción de autoensamble se permite la formación de la estructura del material mesoporoso (Zhao, Yang, Margolese, Chmelka, & Stucky, 1998; Flodström & Alfredsson, 2003).

5.8 Funcionalización de los materiales mesoporosos

Para funcionalizar los materiales mesoporosos se utiliza una sustancia llamada dopante la cual es capaz de cambiar alguna característica de un material, simplemente por añadir dicha sustancia. Lo que se pretende es mejorar la afinidad del material para formar ligandos o compuestos de coordinación con el metal de interés (Feliczak-Guzik et al., 2016), que para este trabajo en particular es el cromo.

Para este trabajo se utilizó sólo una sustancia para funcionalizar el material mesoporoso SBA-16, el cual es grupos amino. La funcionalización del material se realizó por el método de post-síntesis (exsitu) reportado por Hernández-Morales et al., 2012.

VI. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

6.1 Hipótesis

Las matrices mesoporosas del tipo SBA-16 funcionalizadas con grupos amino, poseen propiedades texturales y químicas adecuadas para adsorción de Cr y con él se disminuirá la concentración de este metal de transición contenido en agua contaminada, debido a la formación de enlaces covalentes coordinados entre este metal y el átomo de nitrógeno del grupo amino.

6.2 Objetivo General

Desarrollar matrices nanoporosas con base en la sílice mesoporosa SBA-16 funcionalizada con grupos amino con alta capacidad de adsorción, para disminuir la concentración de cromo total disuelto en agua.

6.3 Objetivos Específicos

1. Desarrollar la metodología experimental para la síntesis de los materiales mesoporosos SBA-16 funcionalizados con grupos amino.
2. Caracterizar fisicoquímicamente los materiales mesoporos SBA-16 funcionalizados con grupos amino.
3. Determinar la eficiencia de los materiales mesoporos, del tipo SBA-16 funcionalizados con grupos amino, en la remoción de cromo total en agua.
4. Establecer la relación funcional entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales mesoporosos funcionalizados y capacidad de adsorción.

VII. METODOLOGÍA

7.1 Materiales y métodos

7.1.1 Síntesis de los materiales

El método de síntesis que se desarrolló para sintetizar la sílice mesoporosa SBA-16, utiliza el método de sol-gel para la hidrólisis y condensación del TEOS (precursor de la sílice) y el surfactante Pluronic F127 como director de la mesoestructura. Bajo el siguiente procedimiento:

- Se pesaron 8 gramos de un surfactante neutro como director de la estructura cúbica, el Pluronic F127 (BASF).
- El surfactante es disuelto en 240 ml de una solución de 2M de ácido clorhídrico y 60 ml de agua desionizada, en agitación constante y a una temperatura ambiente (28 °C- 30 °C) durante una hora.
- Una vez disuelto el surfactante, se inició el proceso de Sol-Gel mediante la adición del precursor de sílice, TEOS, 26 ml. Y se mantuvo en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.
- Luego se pasó a un proceso de madurado por 48 horas a 80 °C en una estufa sin agitación.
- Se dejó enfriar y se recuperó el sólido por filtración. Se dejó secar a temperatura ambiente y posteriormente se colocó en la mufla a 110 °C por 18 horas con una velocidad de 2 °C por minuto.
- Finalmente, se calcinó a 500 °C por 6 horas a una velocidad de 1 °C por minuto, con la finalidad de eliminar el molde orgánico.

En la **Figura 2** se muestra el esquema para la síntesis de los materiales mesoporosos del tipo SBA-16.

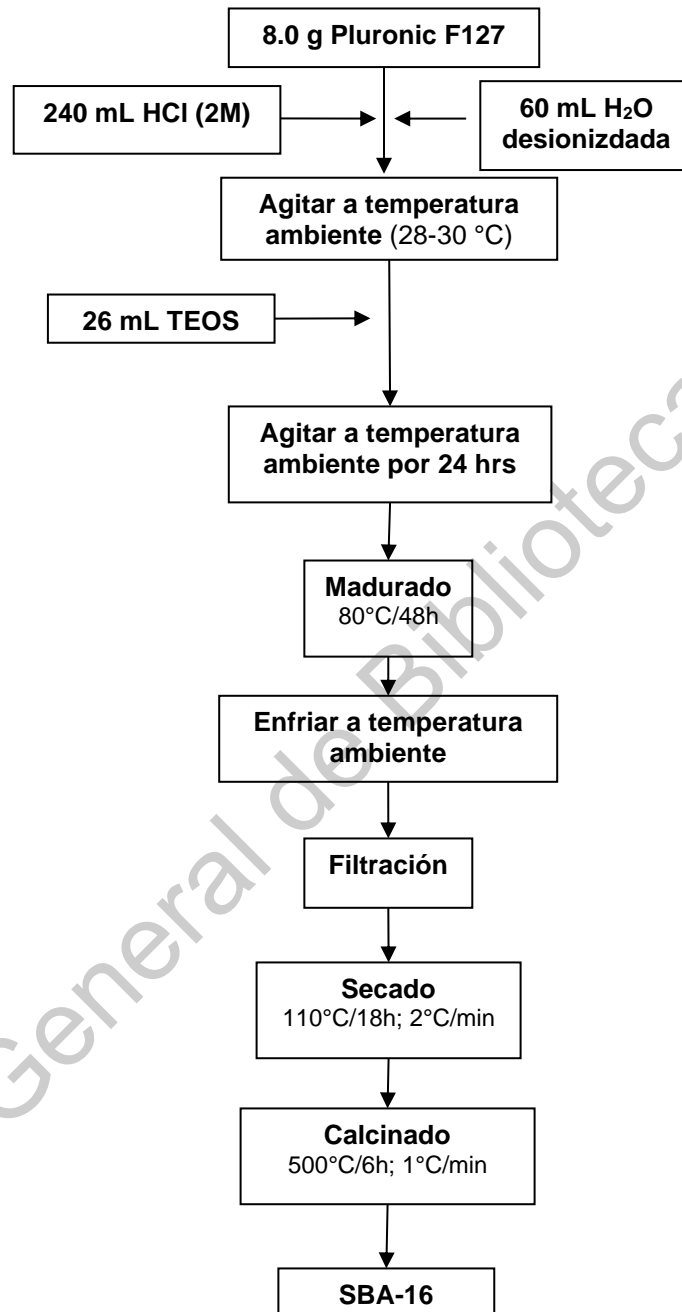


Figura 2. Esquema del procedimiento de síntesis de la SBA-16 (Zhao, Yang, Margolese, Chmelka & Stucky, 1998).

7.1.2 Funcionalización de la sílice mesoporosa SBA-16

La funcionalización del material mesoporoso del tipo SBA-16 se realizó con el método post-síntesis (exsitu), a partir de la SBA-16 previamente sintetizada. La SBA-16 se dispersa en una solución de 3-aminopropil trietóxisilano (APTES), precursor de los grupos funcionales NH_2 , en etanol. La cantidad de APTES se calculó para obtener 0.3 moles de APTES por cada mol de TEOS.

La reacción se realizó a temperatura ambiente en atmósfera inerte N_2 por 60 minutos. Posteriormente, se recuperó el sólido por filtración y se dejó secar a temperatura ambiente a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 horas. En el diagrama siguiente (**Figura 3**) se muestran los pasos a seguir descritos anteriormente.

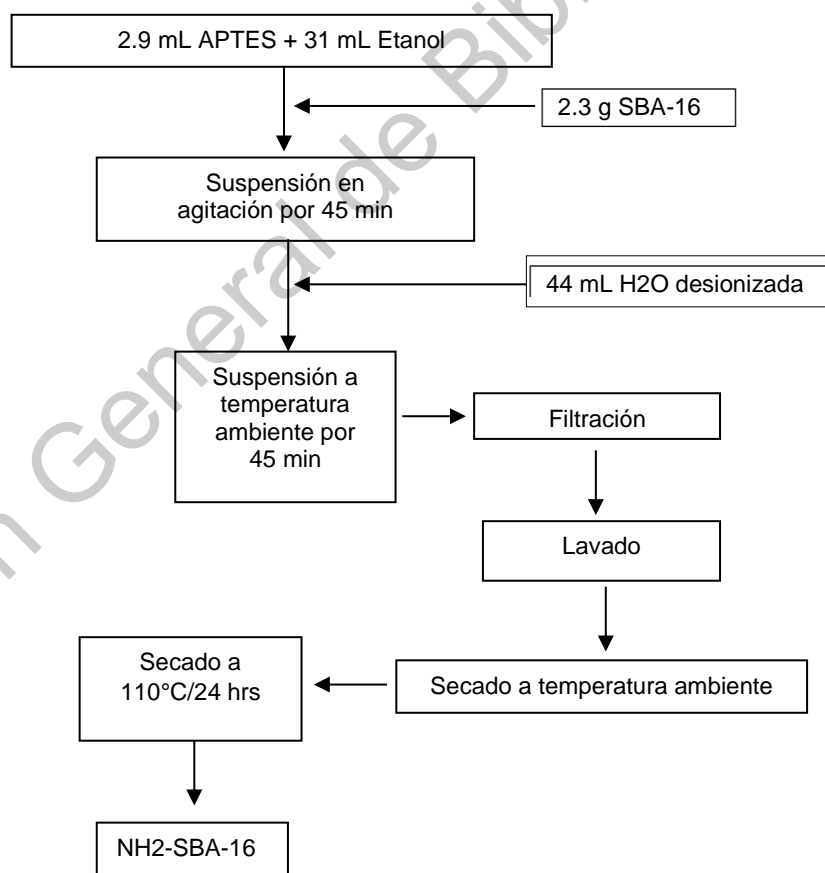


Figura 3. Esquema del procedimiento de funcionalización de la SBA-16 con grupos amino (Hernández-Morales et al., 2012).

7.1.3 Caracterización de los materiales

7.1.3.1 *Isotermas de adsorción y desorción (SBET)*

Las propiedades texturales de los materiales de SBA-16 pura y funcionalizada con grupos $-NH_2$, tales como volumen de poro, distribución de tamaño de poro y área superficial se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K utilizando un Autosorb iQ2 de la marca Quantachrome. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas para asegurar una superficie seca, limpia y libre de especies débilmente adsorbidas (Brechignac, 2006).

7.1.3.2 *Difracción de Rayos-X (DRX) a bajos ángulos*

Los análisis por difracción de Rayos-X (DRX) a bajos ángulos ($2\theta=0^\circ-8^\circ$) se realizaron para comprobar la obtención del arreglo cúbico de los poros en la SBA-16.

Los patrones de difracción de los materiales de SBA-16 pura y funcionalizada con grupos $-NH_2$ fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X de la marca Bruker modelo D8 Advance con una radiación $CuK\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm) (ver Anexos Figura 17.) (Zhao, 2012; Suryanarayana, 1998).

7.1.3.3 *Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)*

Para confirmar la estructura mesoporosa altamente ordenada con un arreglo cúbico de poros uniformes y que corresponde a la estructura de la sílice mesoporosa SBA-16 reportada en la literatura, se utilizó la microscopía electrónica de transmisión de

alta resolución (HRTEM) (Zhao, 2012). Las imágenes de HRTEM de los materiales mesoporosos SBA-16 se obtuvieron con un microscopio JEOL JEM-2000FX FASTEM operando a 200 kV con muy baja iluminación para evitar la destrucción del material bajo el haz de electrones.

7.1.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La identificación de la morfología y tamaño de la partícula de la SBA-16, se realizó mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes de SEM de los materiales mesoporosos SBA-16 puros y funcionalizados se obtuvieron con un microscopio JEOL JSM-6060 LV. Las muestras en forma de pastilla se colocaron en los porta muestras y se recubrieron con carbón.

7.1.3.5 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Con esta técnica podemos evaluar los grupos funcionales que se encuentren en la SBA-16 funcionalizada, confirmando así la existencia de los grupos amino, ya que el principio básico de la técnica se basa en la espectroscopía molecular donde en la región infrarroja de espectro y las frecuencias de la resonancia de una molécula se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares.

Los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker vector 33 en el rango de 400-800 cm^{-1} (Zhao, 2012).

7.1.3.6 Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango DRS-UV-vis

Esta técnica proporciona información acerca de los estados de oxidación de las especies de cromo adsorbido en los materiales después del experimento de adsorción.

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) en el rango UV-vis (200-900) se determinaron en un espectrofotómetro Cary 5000, equipado con una esfera de integración (Brechignac, 2006).

7.1.3.7 Espectroscopía micro Raman

Los espectros micro-Raman se registraron en un sistema micro-Raman comercial (modelo Dilor Labram equipado con un láser He-Ne de 20 mW que emite a 632.8 nm, y un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo SuperNotch-Plus). Todos los espectros de Raman se obtuvieron a temperatura ambiente. Lo anterior permitió obtener información acerca de la naturaleza de las especies adsorbidas en los diferentes adsorbentes.

7.1.3.8 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico TGA/DSC permite evaluar la estabilidad térmica de los grupos funcionales amino en el interior de los poros de los materiales mesoporosos. Este estudio se realizó en un equipo Q500 TGA y Q2000 DSC de TA Instruments, en un rango de temperatura de 25 °C a 600 °C.

7.1.3.9 Espectroscopía Foto electrónica de Rayos-X (XPS)

La técnica XPS permite identificar las especies de una muestra, su estado de oxidación y su entorno químico. Debido a que cada átomo tiene un factor de respuesta característico, la señal XPS se puede utilizar en la determinación cuantitativa de especies químicas en la superficie (Zhao, 2012).

Se utilizará un espectrómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de rayos X Mg Ka ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$).

7.1.4 Evaluación de la capacidad de adsorción de cromo total de los adsorbentes

Los experimentos de adsorción se realizaron dispersando la cantidad seleccionada de cada adsorbente (pura SBA-16 y funcionalizada NH_2 -SBA-16) en la solución inicial de cromo (soluciones sintéticas preparadas en el laboratorio utilizando dicromato de potasio).

Se estudió el efecto de diversas variables (temperatura, pH, tiempo de contacto en la adsorción y concentración del grupo amino contenido en la SBA-16) en la capacidad de adsorción de cromo hexavalente de los adsorbentes. El experimento de adsorción se llevó a cabo dispersando los adsorbentes, SBA-16 pura y funcionalizada con grupos amino (NH_2 -SBA-16), en la solución inicial de cromo contenida un vaso de precipitados y variando los parámetros mencionados en este apartado. Se evaluó la concentración de cromo en agua sintética antes y después del experimento de adsorción. La cuantificación de cromo antes y después de la adsorción se realizó por fluorescencia de rayos X.

7.2 Infraestructura disponible para la realización del proyecto

El trabajo experimental para la síntesis de los materiales adsorbentes (SBA-16 pura y funcionalizada con grupos amino) y las mediciones de las capacidades de adsorción de cromo total se desarrolló en el Laboratorio de Investigación en Nanotecnología del Campus Aeropuerto de la Universidad Autónoma de Querétaro (laboratorio que se localiza en el Edificio Centro Académico Multidisciplinario).

Las caracterizaciones de los materiales adsorbentes (SBA-16 pura y funcionalizada con grupos amino), se realizaron en diferentes dependencias de la UAQ: Laboratorio de Nanotecnología de la Facultad de Ingeniería, Campus Aeropuerto; Laboratorio de Materiales de la Facultad de Química y Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido de la Facultad de Ciencias Naturales.

Así como en otras dependencias: Laboratorio de Rayos-X del CFATA de la UNAM y los laboratorios de Microscopía Electrónica y de Espectroscopías del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en Madrid, España.

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Difracción de Rayos-X (DRX) a bajos ángulos.

Los materiales puros y funcionalizados con grupos amino fueron analizados mediante la técnica de difracción de rayos-x (DRX) a bajos ángulos. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la **Figura 4**. Los difractogramas exhiben una reflexión de Bragg de alta intensidad centrada aproximadamente en $2\theta = 0.9^\circ$, seguida de otras dos reflexiones de baja intensidad ($2\theta = 1.22^\circ$ y $2\theta = 1.50^\circ$), que de acuerdo con la literatura abierta y resultados propios del grupo de investigación, se asignan a la estructura cúbica del material mesoporoso SBA-16 puro (línea negra) y de los materiales de SBA-16 funcionalizados con grupos amino (líneas roja, verde y azul) (Feliczak-Guzik, y otros, 2016; Kim T.-W. , y otros, 2004).

Estos resultados indican que efectivamente hemos obtenido con éxito la sílice mesoporosa SBA-16 con arreglo cúbico de poros. Las reflexiones en 2θ de 0.9° , 1.22° y 1.50° se asocian a los índices de Miller [100], [200] y [211] respectivamente.

La disminución en la intensidad de estas reflexiones, principalmente de la reflexión con mayor intensidad, en las muestras que presentan grupos amino, sugieren que los grupos amino se han incorporado en la superficie interna de los poros de la SBA-16 y modifican la estructura mesoporosa de la SBA-16 (Xue & Li, 2008; Zhao, Yang, Margolese, Chmelka, & Stucky, 1998).

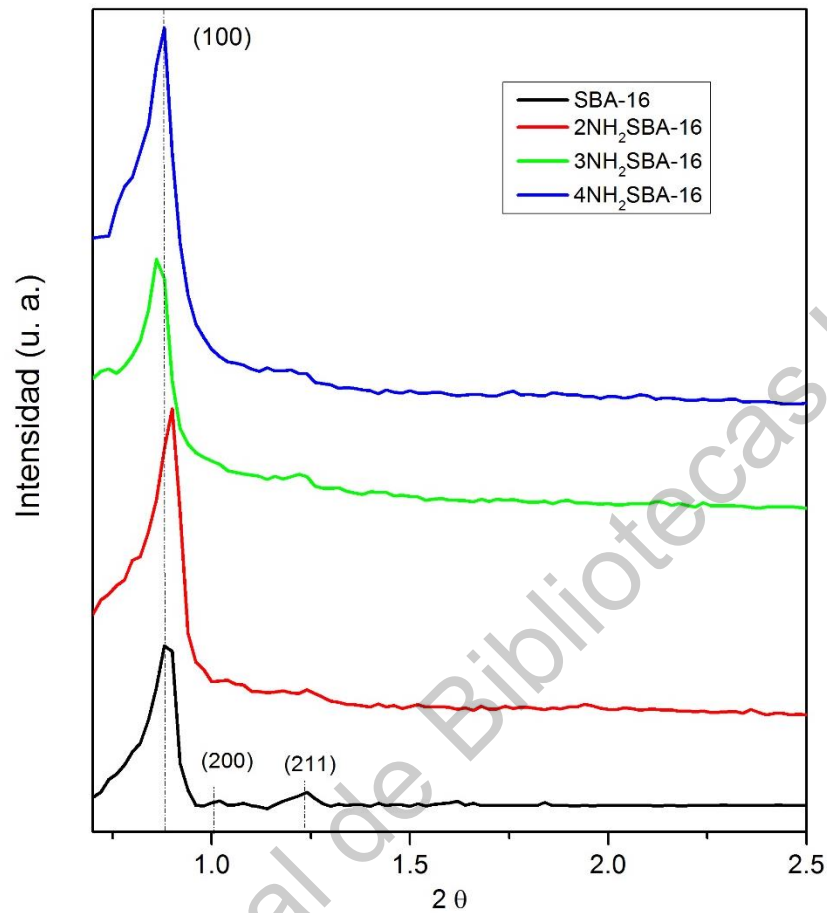


Figura 4. Difracción de Rayos X para los materiales puro y funcionalizados con diferentes concentraciones de APTES.

8.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ (S_{BET}) a 77K

En la **Figura 5** se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los materiales mesoporosos: SBA-16 y 3NH₂-SBA-16. Como se puede ver en la figura, ambos materiales exhiben una isoterma de adsorción del tipo IV con una curva de histéresis H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing, y otros, 1985).

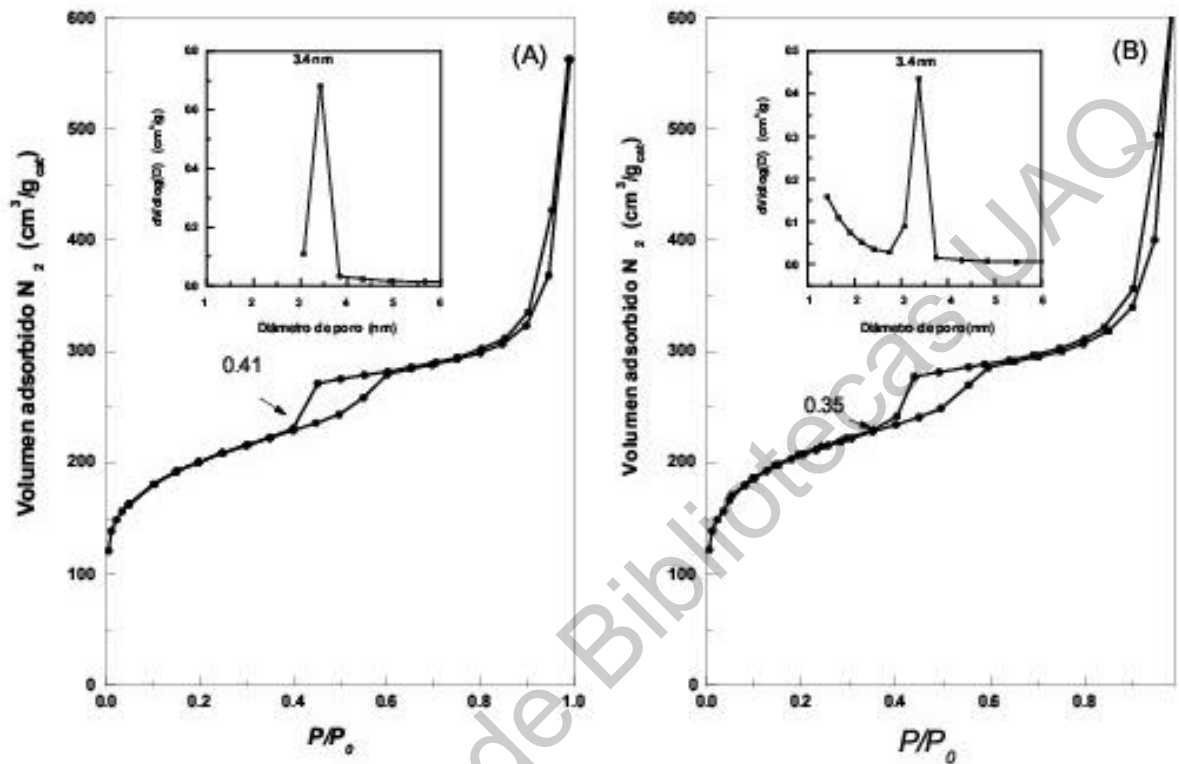


Figura 5. Isothermas de adsorción de los materiales puro y 3NH₂-SBA-16.

Esta isoterma es característica de los materiales mesoporosos que tienen un arreglo cúbico de poros. La isoterma muestra una región bien definida en el rango de presiones relativas medias ($0.4 < P/P_0 < 0.6$) que representa el llenado espontáneo de los mesoporosos del material debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos de tamaño uniformes. La curva de adsorción-desorción de nitrógeno de nuestro material es similar a la reportada en la literatura para el material mesoporoso SBA-16 (Van Der Voort, Benjelloun, & Vansant, 2002; Kim T.-W. , y otros, 2004).

Las gráficas localizadas en el interior de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno corresponden a la distribución del tamaño de poro en la muestra de SBA-16 y en la muestra de 0.3NH₂-SBA-16. Se ve claramente que la incorporación de

los grupos amino en la SBA-16 no provoca una disminución importante en el diámetro de poro de la SBA-16.

Lo anterior sugiere que los grupos amino se encuentran distribuidos principalmente en la superficie interna de los poros de la SBA-16.

La **Tabla 2** compila los valores de algunos parámetros texturales (área BET, volumen de mesoporo y diámetro de los poros) para la muestra SBA-16 pura y sus homólogos modificados NH₂. Como era de esperar, el área BET y el volumen mesoporoso disminuyeron fuertemente después de la modificación según la secuencia SBA-16 (650 m²/g) > 2NH₂-SBA-16 (507 m²/g) > 3NH₂-SBA-16 (500 m²/g) > 4NH₂-SBA-16 (494 m²/g), lo que sugiere que las especies injertadas aparecen concentradas no sólo en la superficie externa, sino también en la superficie interna de los mesoporos del sustrato SBA-16. Curiosamente, independientemente de la concentración de APTES, todas las muestras modificadas con amina exhiben una superficie específica muy similar (en el rango 494-507 m²/g).

Tabla 2. Algunas propiedades texturales de los adsorbentes SBA-16 funcionalizados con grupos amino.

Adsorbente	S_{BET} (m²/g)	Pérdida de S_{BET} (%)	V_{total} (cm³/g)	d_p (nm)
SBA-16	650	-	0.64	3.4
2NH₂-SBA-16	507	22.0	0.45	3.1
3NH₂-SBA-16	500	23.1	0.42	3.2
4NH₂-SBA-16	494	24.0	0.43	3.1

8.3 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

La imagen obtenida por HRTEM la sílice mesoporosa SBA-16 preparada en este estudio se presenta en la **Figura 6**. En ella se puede observar que el material de sílice corresponde a una estructura mesoporosa altamente ordenada, con un arreglo cúbico de poros uniformes y que corresponde a la estructura de la sílice mesoporosa SBA-16 reportada en la literatura (K. Flodström, V. Alfredsson, (2003); Z. Luan, E.M. Maes, P.A. W. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewics, L. Kevan, (1999); A. Tuel, L.G. Hubert-Pfalzgraf, (2003)).

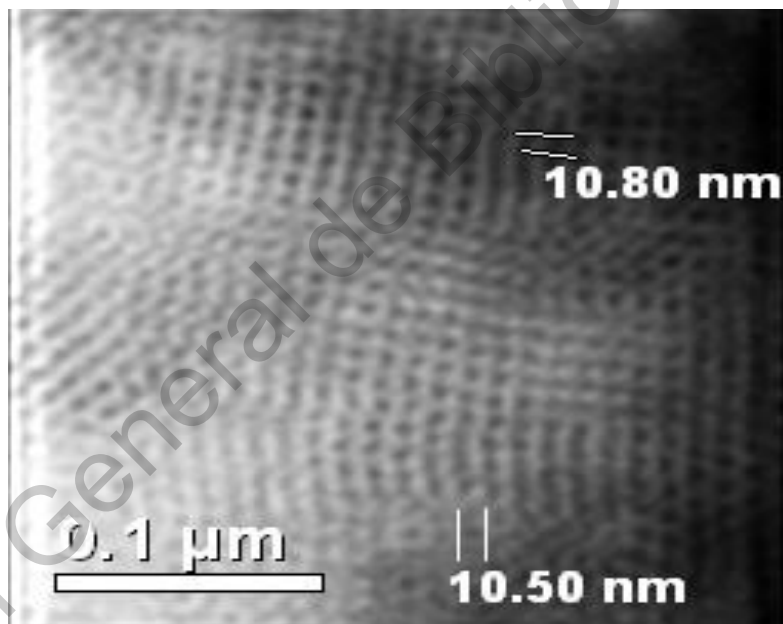


Figura 6. Imagen de HRTEM del material de sílice mesoporoso SBA-16.

8.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La **Figura 7** muestra la imagen de SEM del material SBA-16. En ella se evidencia que las partículas de nuestro material de sílice mesoporoso SBA-16 tiene

prácticamente la forma de esferas de tamaño uniforme (aproximadamente de 5.0 μm de diámetro) y se aprecian con alta porosidad.

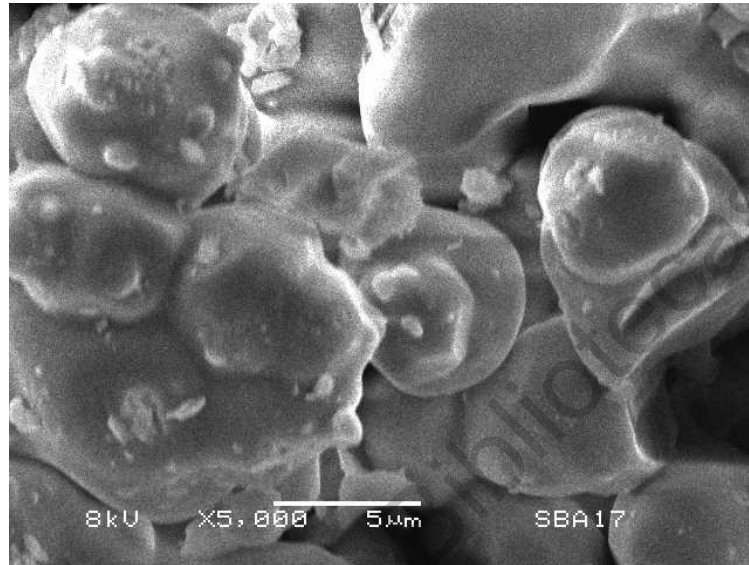


Figura 7. Imagen de SEM del material de sílice mesoporoso SBA-16.

8.5 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

Para una mayor información acerca de la evidencia de la funcionalización de la SBA-16 con los grupos amino, se midieron los espectros de infrarrojo de los materiales en un rango de número de onda 300 – 4000 cm^{-1} . Para la SBA-16 funcionalizada con grupos amino, se espera que la vibración de estiramiento N-H ocurra en 3300 cm^{-1} (Aguado, Arsuaga, Arencibia, Lindo, & Gascón, 2009).

La **Figura 8** muestra el espectro IR de los materiales mesoporosos puro y aminados, donde se observa el espectro típico de la sílice (SiO_2). Las bandas centradas en aproximadamente 811 y 1087 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones simétricas y antisimétricas de los enlaces siloxanos Si-O-Si. Las bandas en 463 y 967 cm^{-1} han sido asignadas a la vibración de torsión del enlace Si-O-Si y el grupo silanol (Si-

OH), respectivamente. Por lo que las bandas 1087, 811 y 402 cm^{-1} son asignadas a la SBA-16 (sílice pura) (Yang, Xu, Xue, Li, & Li, 2008). Finalmente, en los espectros de los materiales funcionalizados con grupos amino, podemos observar las bandas características que corresponden a las vibraciones de los enlaces N-H (1620, 950 y 3270 cm^{-1}) y los enlaces C-H (1927 y 1882 cm^{-1}) para los grupos metileno. La disminución de las intensidades de las bandas características para la sílice pura y la aparición de nuevas bandas indica que hay cambios en la superficie del material, debido a la presencia de los grupos amino. Por lo tanto, estos resultados confirman que la funcionalización de la SBA-16 con grupos amino fue exitosa.

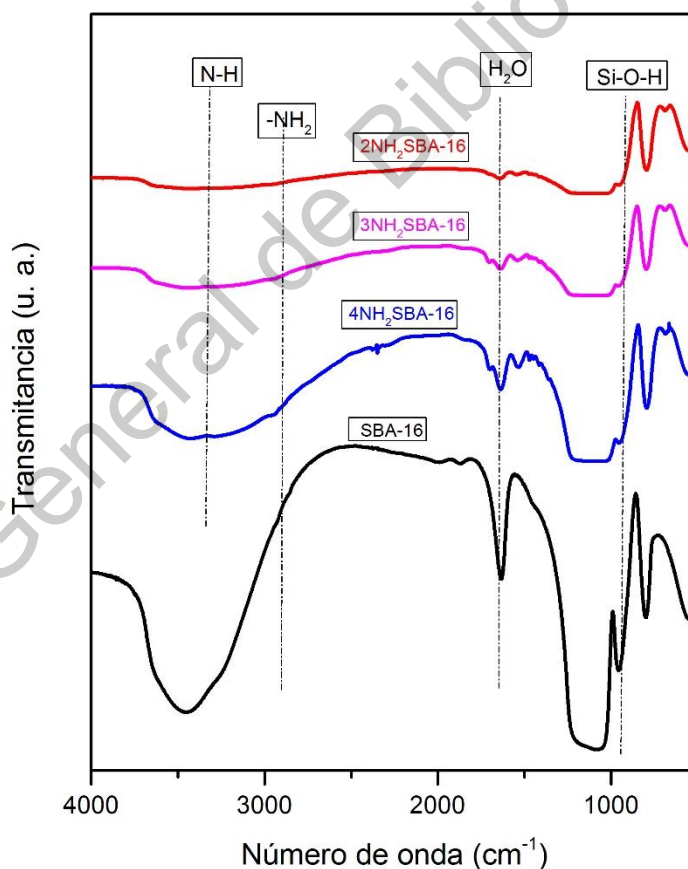


Figura 8. Espectro FT-IR de los materiales adsorbentes.

8.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la **Figura 9** se pueden visualizar las curvas de los análisis termogravimétricos para todas las muestras. Como se ve, todos los sólidos mostraron pérdida de peso continua. Una pérdida de peso ocurre en la región de muy bajas temperaturas (de temperatura ambiente a 100°C). La pérdida de peso total fue de aproximadamente 12%, de temperatura ambiente a 600 °C. El primer punto de inflexión centrado en aproximadamente 50°C, se puede atribuir a la deshidratación de las muestras, es decir a la pérdida de moléculas de agua fisi-adsorbidas en la SBA-16 (Luan, Fournier, Wooten, & Miser, 2005).

Teniendo en cuenta que el material puro de la SBA-16 no exhibió la pérdida de peso por encima de 300 °C, la pérdida de peso observada en el rango de temperatura 300-600 °C para las muestras que presentan grupos amino (NH₂-SBA-16), se debe a la descomposición de los grupos de amino de los sólidos SBA-16 (Luan, Fournier, Wooten, & Miser, 2005). Por lo tanto, los resultados del análisis termogravimétrico confirmaron la modificación exitosa de la SBA-16 con APTES.

Notablemente, en un buen acuerdo con la literatura (Payne, Horst, & Godwin, 1999), los grupos amino empiezan a descomponerse a la temperatura de 300 °C, más alto que el punto de ebullición del líquido APTES, indicando que ha ocurrido una interacción química entre el 3-aminopropilsilano y la sílice (SBA-16), a través de los grupos silanoles (Si-OH).

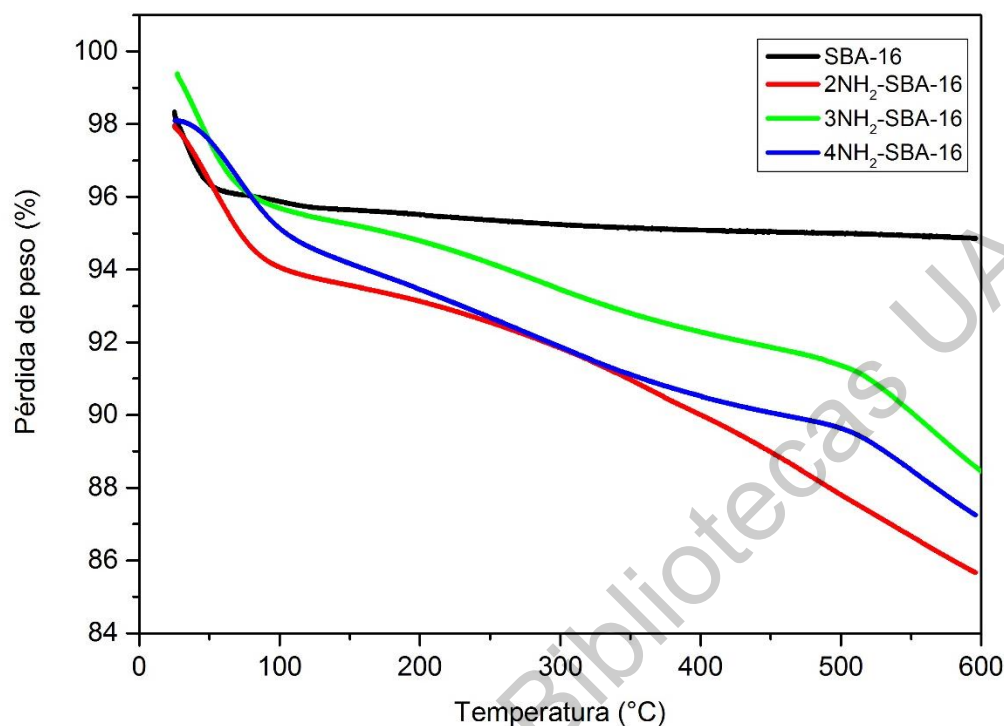


Figura 9. Termograma de la pérdida de peso para los materiales adsorbentes.

Por otro lado, en la **Figura 10** se muestra la derivada de pérdida de peso para todos los materiales adsorbentes, este tipo de gráficas indican las temperaturas máximas a la cuáles ocurre la pérdida significativa de peso en los materiales analizados. En la figura mencionada se puede ver un pico a temperaturas menores a los 100 °C, como se mencionó anteriormente esto puede atribuirse a la pérdida de humedad. Además, se observa una línea recta después de los 100 °C (línea negra) la cual corresponde al material puro de la SBA-16, en cambio, los materiales aminados presentan variaciones ya que se le atribuye a la descomposición de los grupos aminos presentes en los materiales 2NH₂-SBA-16, 3NH₂-SBA-16 y 4NH₂-SBA-16.

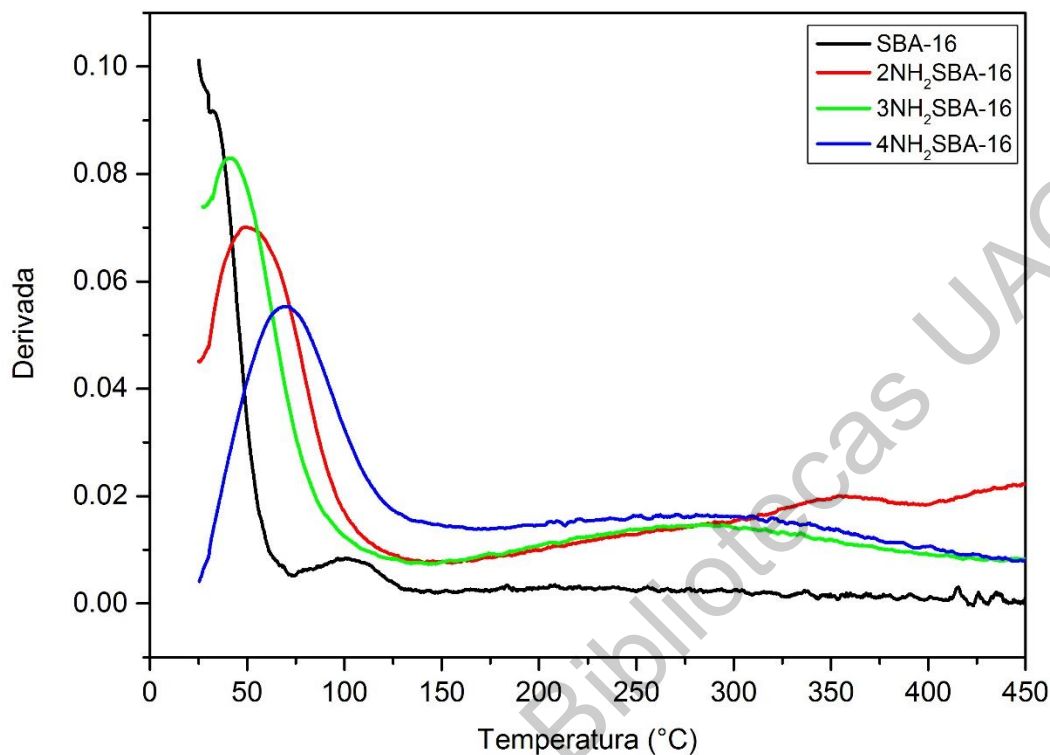


Figura 10. Derivada de la pérdida de peso

8.7 Espectroscopía RAMAN

En la **Figura 11** (línea negra) se muestra el espectro Raman de la sílice mesoporosa SBA-16 pura. Las bandas en 484, 601 y 810 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del enlace Si-O-Si (Walrafe, Hokmabadi, & Holmes, 1986; Tallant, Bunker, Brinker, & Balfe, 1986; Panitz & Wokaun, 1997; Cheng-Kuang & I-Ming, Effect of hydrogen bonding on the glass transition behavior of poly(acrylic acid)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process, 2001; Cheng-Kuang, Shu-Ling, I-Ming, & Sheng-Chung, 2001). La banda en 971 cm^{-1} pertenece a los grupos silanoles (Si-OH) (Walrafe, Hokmabadi, & Holmes, 1986; Cheng-Kuang, Shu-Ling, I-Ming, & Sheng-Chung, 2001). Las bandas en 2933 y 2983 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de -CH₂- y -CH₃ del solvente (Gnado, Dhamelincourt, Pélégris, Traisnel, & Le Maguer

Mayot, 1996; Panitz & Wokaun, 1997), que permanece incluido en la estructura de la sílica gel.

En la **Figura 11** (a, b y c) muestra los espectros de los materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino (-NH₂) (Larkin, 2018) . La banda débil que se observa cerca de 3200 cm⁻¹ es el armónico mejorado de resonancia de Fermi de la curva 1620 cm⁻¹ de los grupos NH₂. Típicamente, el estiramiento simétrico (en fase) NH₂ es más fuerte en el espectro Raman que el estiramiento asimétrico (fuera de fase) (Larkin, 2018). En amidas primarias, las bandas O=C-NH₂ que involucran los grupos NH₂ se encuentra en 3370 y 3200 cm⁻¹ (Larkin, 2018).

Estos resultados ponen en evidencia la presencia de los grupos NH₂ en la superficie de la SBA-16. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por FT-IR y TGA.

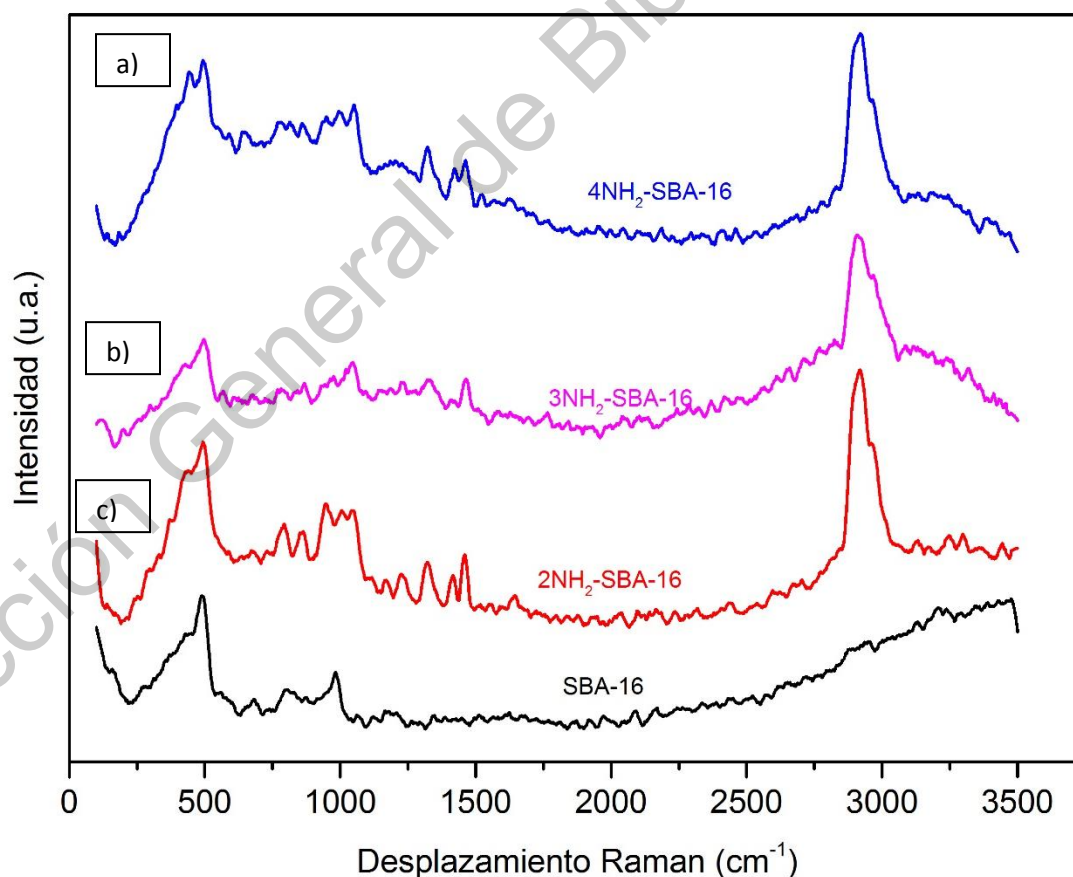


Figura 11. Espectro Raman de los materiales puro y funcionalizados.

8.8 Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis (DRS-UV-vis)

Después de los experimentos de adsorción realizadas a dos pHs diferentes (3 y 4.7), los materiales adsorbentes recuperados (SBA-16, 2NH₂-SBA-16, 3NH₂-SBA-16 y 4NH₂-SBA-16) fueron caracterizados por espectroscopía UV-vis, la cual nos permite observar la presencia de los iones de Cr (VI) adsorbidos por los materiales.

Además, se caracterizaron las soluciones acuosas de las concentraciones de 10, 50 y 100 ppm, las cuales fueron utilizadas para los experimentos de adsorción. En la **Figura 12** se observa las bandas comunes para la presencia de los iones de Cr (VI) en las soluciones antes de la adsorción. Se observa una relación directa entre la intensidad de las bandas y la concentración de Cr (VI) en las soluciones. Indicando la factibilidad de identificar la presencia de Cr (VI) en los adsorbentes después de la adsorción.

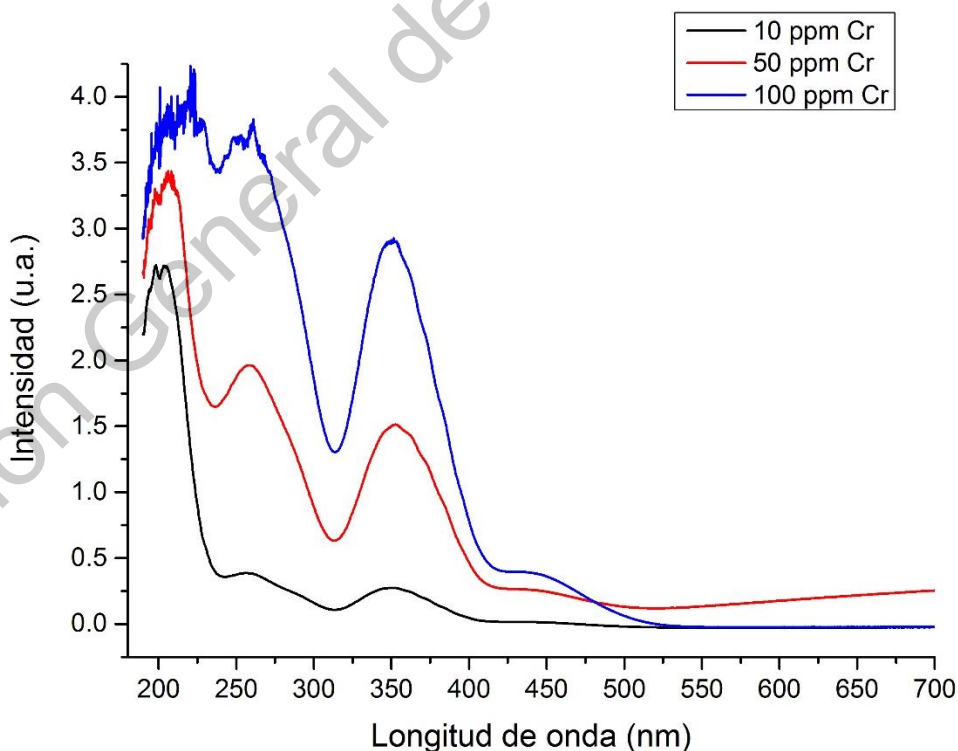
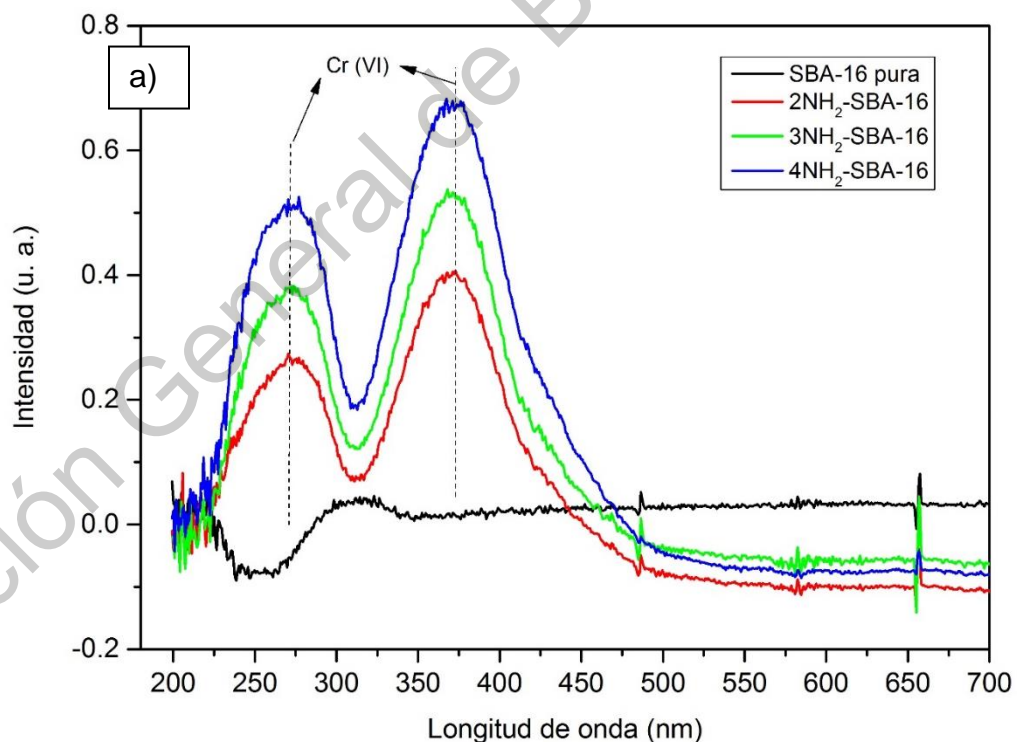


Figura 12. Espectrograma de Reflectancia Difusa en el rango UV-vis para las soluciones de cromo antes de adsorción.

Como se observa en la **Figura 13 (a, b)**, los espectros de los materiales adsorbentes, con diferentes cantidades de grupo amino (0.2, 0.3 y 0.4 moles), presentan bandas centradas en aproximadamente 275 y 375 nm que caracterizan a los iones de Cr (VI) adsorbidos en los materiales mesoporosos (Yu-Ting, Ting-Ting, Man, Yong-Liang, & Jian-Hua, 2017; Zhao, Li, Wang, Li, & Wang, 2015). Esto concuerda con las bandas observadas en la figura anterior (**Figura 12**).

En cambio, el espectro del material adsorbente SBA-16 puro (línea negra), no presenta los picos característicos del ion Cr^{6+} , esto nos indica que la SBA-16 pura no contiene sitios activos para la adsorción de iones de Cr (VI). Indicando que la SBA-16 pura (sin funcionalizar) no presenta sitios para la adsorción de iones Cr (VI).



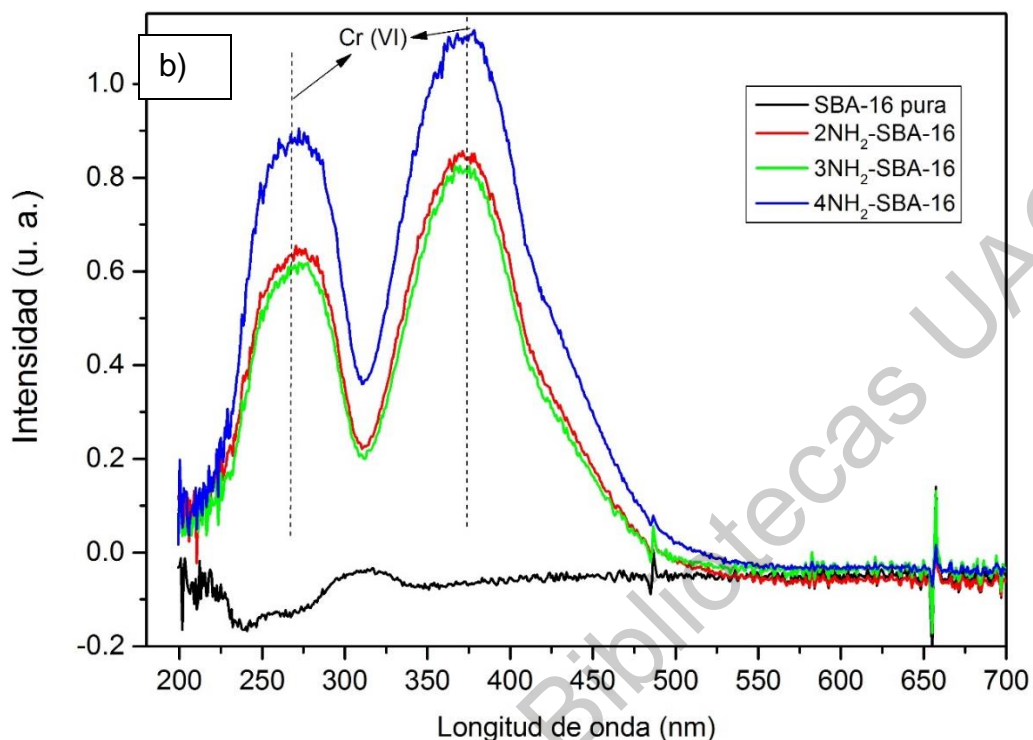


Figura 13. Espectros UV-vis de los iones de Cr (VI) adsorbidos en los materiales adsorbentes: a) experimento a pH 3, b) experimento a pH 4.7.

Estos resultados indican, que la presencia de los grupos amino en la SBA-16, constituyen los sitios donde se lleva a cabo la adsorción de los iones de Cr (VI).

Por otra parte, las bandas características de los iones de Cr (VI) adsorbidos en los materiales adsorbentes, se encuentran desplazadas a mayores longitudes de onda, en comparación con las mismas bandas de los iones de Cr (VI) en solución. Además, las intensidades de las bandas en 258 nm y 351 nm, se invierten cuando el cromo se encuentra adsorbido en el sólido. Estos cambios ponen de manifiesto una modificación en el ambiente electrónico del Cr, lo que a su vez indica que ha ocurrido una interacción química entre los iones de Cr (VI) y los grupos amino de los adsorbentes. Probablemente, esta interacción ocurre mediante una coordinación simple entre los iones cromato y los grupos amino. Sin embargo, hace falta un

estudio de caracterización más detallado para poder identificar este tipo de interacción, muy probablemente mediante XPS.

Finalmente, podemos afirmar que durante el proceso de adsorción de los iones de Cr (VI) estos no sufren un cambio en su estado de oxidación. Es decir, no ocurre una reducción de los iones de Cr (VI) a Cr (III).

8.9 Capacidad de adsorción

Los experimentos de adsorción de los iones de Cr (VI) por los diferentes materiales adsorbentes, SBA-16 y XNH₂-SBA-16, se realizaron en un reactor por lotes, utilizando soluciones acuosas con concentraciones conocidas de iones de Cr (VI). Los parámetros investigados para la adsorción de los iones de Cr (VI) fueron: tiempo de contacto (1, 3, 5, 12 y 24 h) a temperatura ambiente y a un pH de 2, el cual fue ajustado con una solución 0.1 M de HNO₃. Además, se variaron las concentraciones de los iones de Cr (VI) (10 y 50 ppm). Las soluciones de cromo se prepararon a partir de dicromato de potasio disuelto en agua desionizada. La concentración de iones de Cr (VI) en las soluciones iniciales y finales se determinó mediante la técnica de fluorescencia de rayos x (FRX).

En la **Figura 14** se observa el porcentaje de remoción de iones de Cr (VI) registrados por el adsorbente 3NH₂-SBA-16 a tiempos de contacto de 1, 3 y 5 h. La línea roja muestra la adsorción de iones de Cr (VI) a partir de una solución de cromo con una concentración de 10 ppm, y como podemos observar el mayor porcentaje de adsorción fue de 93.84% en la primera hora de tiempo de contacto. Por otro lado, la línea negra nos muestra la adsorción del cromo a partir de una solución de cromo de concentración de 50 ppm, en esta ocasión la mayor adsorción fue de 47.05% para un tiempo de contacto de 5 horas.

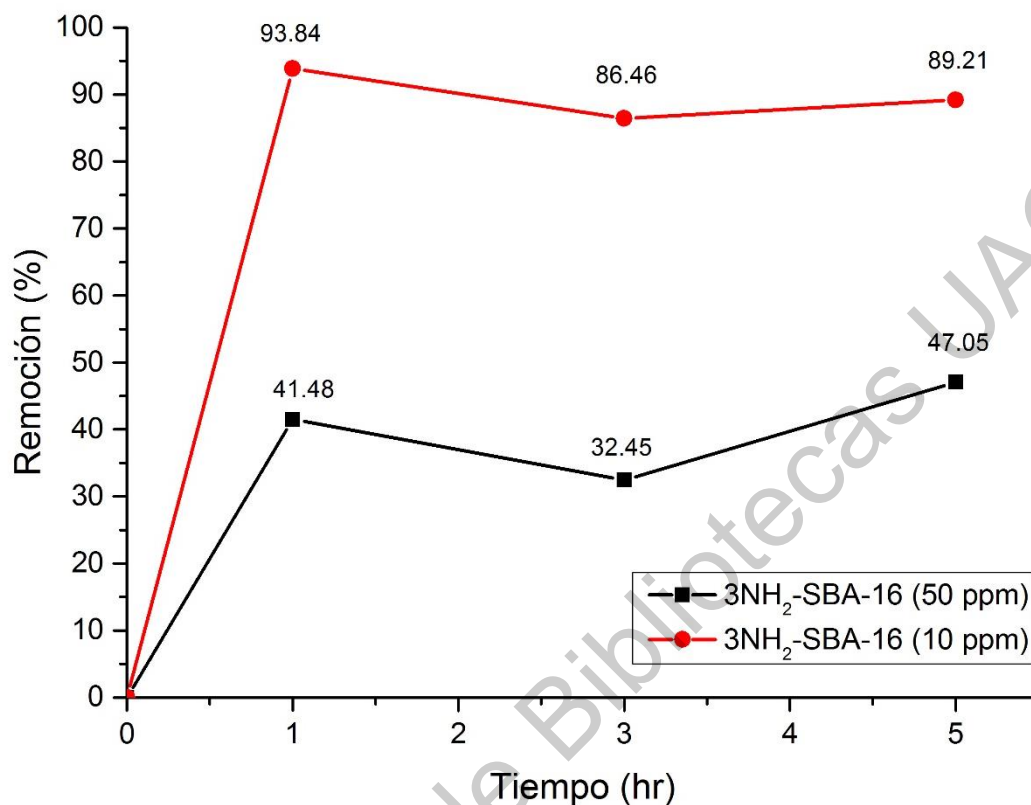


Figura 14. Remoción de la SBA-16 funcionalizada con 0.3 moles de APTES.

Estos resultados indican que, cuando la adsorción se realiza a un pH de 2.0, la capacidad de adsorción de cromo por los adsorbentes depende de la concentración de iones de Cr (VI) en la solución inicial. De tal manera que los adsorbentes muestran una mayor capacidad de adsorción de cromo cuando la solución inicial presenta baja concentración de cromo (10 ppm). Cuando la solución inicial presenta una alta concentración de cromo (50 ppm), la capacidad de adsorción disminuye de manera importante.

Por otra parte, en la **Figura 15** se muestra la capacidad de adsorción de los diferentes materiales adsorbentes en un tiempo de contacto de 24 h y una concentración de cromo de 10 ppm en la solución inicial. Como se observa en la gráfica el material que tuvo una mayor capacidad de adsorción fue el de 2NH₂-SBA-16 con una capacidad de 60.36%. El material puro no presenta adsorción de cromo,

esto nos indica que la capacidad de adsorción del material SBA-16 se debe exclusivamente a la presencia de los grupos amino.

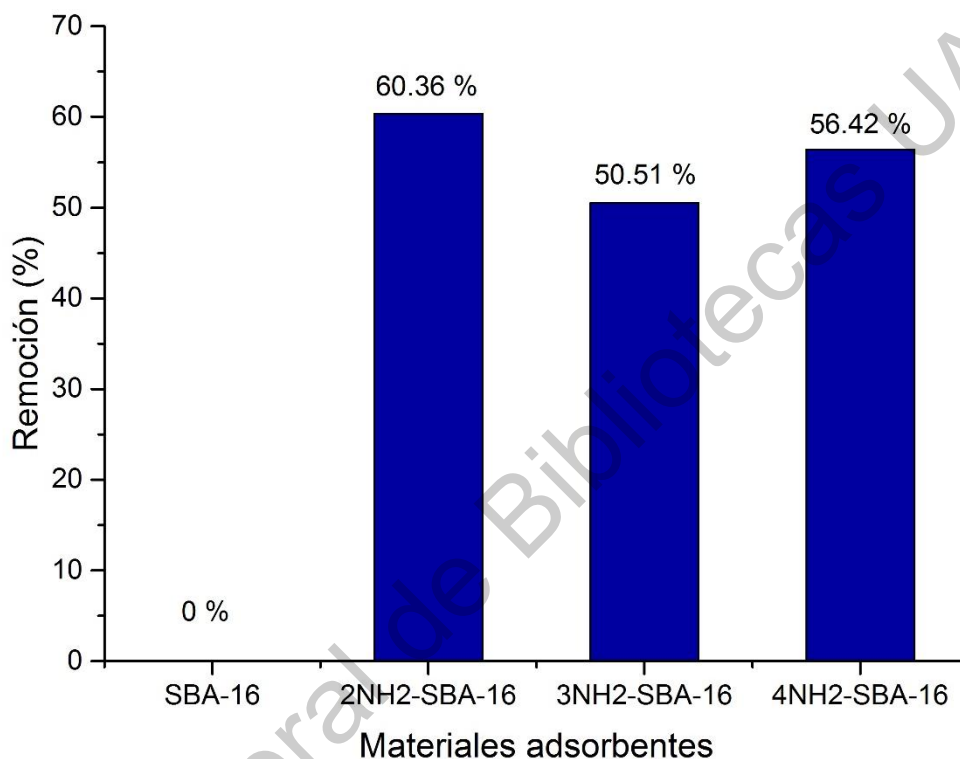


Figura 15. Remoción de cromo a una concentración de 10 ppm.

Además, se realizaron los experimentos de adsorción de los materiales adsorbentes 2NH₂-SBA-16, 3NH₂-SBA-16 y 4NH₂-SBA-16 para una solución de cromo de 10 ppm, pH 2 y tiempos de contacto 1, 3, 5 y 12 horas. En la **Figura 16** se observan las remociones del experimento de adsorción, el material 2NH₂-SBA-16 tuvo una mejor eficiencia de adsorción en la primera hora de contacto alcanzando un 97.75% de remoción de cromo, 3NH₂-SBA-16 tuvo una remoción del 93.84% y 4NH₂-SBA-16 del 75.94%.

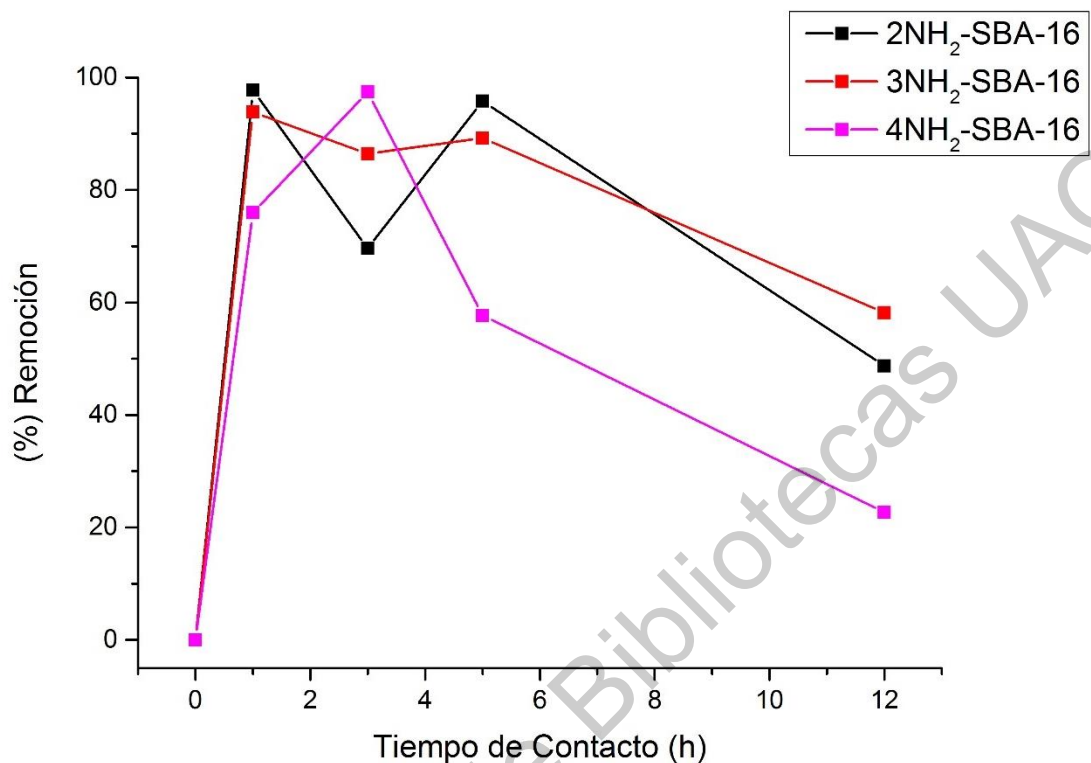


Figura 16. Experimento de Adsorción 10 ppm Cr, pH 2 a diferentes tiempos de contacto.

Para entender mejor los resultados obtenidos en la figura anterior (**Figura 16**), en la **Tabla 3** se presentan las concentraciones obtenidas en los experimentos de adsorción y el porcentaje de remoción al cual equivale a cada uno de los adsorbentes y sus tiempos de contacto. Por lo que se observa en la tabla, el material con mejor adsorción en una hora de tiempo de contacto fue el material 2NH₂-SBA-16. Además, se observa que los materiales 2NH₂-SBA-16 y 3NH₂-SBA-16 tienen una alta capacidad de adsorción en diferentes tiempos de contacto, a diferencia del material 4NH₂-SBA-16 que en un tiempo de contacto de 12 h tiene una capacidad de adsorción de apenas el 22.65%

Tabla 3. Concentraciones de Cromo después de la adsorción, y los porcentajes de remoción.

Muestra	Tiempo de contacto	Concentración	% Remoción
Estándar	*NA	9.8374	*NA
	1 h	0.2218	97.75
2NH2-SBA-16	3 h	2.9911	69.59
	5 h	0.4143	95.79
	12 h	5.0419	48.75
3NH2-SBA-16	1 h	0.6057	93.84
	3 h	1.3316	86.46
	5 h	1.0614	89.21
	12 h	4.1114	58.21
4NH2-SBA-16	1 h	2.3671	75.94
	3 h	0.2558	97.40
	5 h	4.1594	57.72
	12 h	7.6093	22.65

*NA= No aplica

IX. CONCLUSIONES

1. Las metodologías empleadas en este estudio permitieron preparar de manera exitosa la sílice mesoporosa ordenada SBA-16 (con arreglo cúbico de poros) y funcionalizarla superficialmente con diferentes concentraciones de grupos amino.
2. De acuerdo a los resultados de SBET y FT-IR los grupos funcionales amino se localizan predominantemente en la superficie interna de los poros.
3. La incorporación de los grupos amino en la superficie interna de los poros de la SBA-16 les confiere alta estabilidad térmica (puesto que se descomponen alrededor de los 300°C).
4. Este trabajo demostró que el material de sílice mesoporoso ordenado SBA-16 funcionalizado con una cantidad optimizada de grupos funcionales amino es eficaz en la eliminación de iones de Cr (VI) de soluciones acuosas. El adsorbente SBA-16 sin amina no mostró adsorción de iones Cr^{6+} en absoluto.
5. La capacidad de los adsorbentes está íntimamente relacionada con la accesibilidad de los iones de Cr^{6+} para llegar a los grupos amino, así como con la estructura de los poros del adsorbente donde se produce la captura de los iones Cr^{6+} .
6. La mayor capacidad de adsorción se logró con el adsorbente preparado utilizando la relación molar $0.2\text{NH}_2/\text{SBA-16}$. La estructura en forma de jaula de la SBA-16 modificada con amina demostró ser eficaz para la eliminación de iones de Cr (VI) de la solución acuosa.

X. REFERENCIAS

- Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M., & Gascón, V. (2009). Aquous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*(163), 213-221.
- Ahalya, N., Kanamadi, R. D., & Ramachandra, T. V. (2005). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology*, 8(3). doi:10.2225/vol8-issue3-fulltex-10
- ASTDR. (2012). Cromo. cas #7440-47-3.
- Baruah, A., Chaudhary, V., Malik, R., & Tomer, V. K. (2019). Nanotechnology Based Solutions for Wastewater Treatmen. En *Nanotechnology in water and wastewater treatment* (págs. 337-368). Elsevier Inc.
- Berk, Z. (2018). Adsorption and ion exchange. Elsevier Inc.
- Bianchi, V., Zantedeschi, A., & Majone, F. (1984). Trivalent Chromium is Neither Cytotoxic nor Mutagenic in Permealized Hamser Fibroblasts. *Toxicol*(23), 51-59.
- Cao, Z., Du, P., Duan, A., Guo, R., Zhao, Z., Zhang, H. L., . . . Chen, Z. (2016). Synthesis of mesoporous material SBA-16 with different morphologies and their application in dibenzothiophene hydridesulfurization. *Chemical Engineering Science*, 141-152.
- Cheng-Kuang, C., & I-Ming, C. (2001). Effect of hydrogen bonding on the glass transition behavior of poly(acrylic acid)/silica hubrid materials prepared by sol-gel process. *Polymer*, 6089-6093.
- Cheng-Kuang, C., Shu-Ling, P., I-Ming, C., & Sheng-Chung, N. (2001). Effects of heat treatment on the properties of polu(methyl methacrylate)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process. *Polymer*, 4189-4196.

- Colilla, M., & Vallet-Regí, M. (s.f.). Ordered Mesoporous Silica Materials. En *Comprehensive Biomaterials II* (págs. 644-685). Elsevier Inc.
- Dixit, S., Yadav, A., Dwivedi, P. D., & Das, M. (2015). Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production*, 39-49.
- Feliczak-Guzik, A., Jadach, B., Piotrowska, H., Murias, M., Lulek, J., & Nowak, I. (2016). Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups. *Microporous and Mesoporous Materials*(220), 231-238.
- Fellenz, N. A., Pérez De Berti, I. O., Soldati, A. L., Stewart, S. J., Marchetti, S. G., & Bengo, J. F. (2015). Changes on structural and magnetic properties of maghemite nanoparticles during their coverage with MCM-41. *Ceramics Iner.*(41), 15057-15066.
- Flodström, K., & Alfredsson, V. (2003). Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*(59), 167-176.
- Gnado, J., Dhamelincourt, P., Pélégri, C., Traisnel, M., & Le Maguer Mayot, A. (1996). Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 247-258.
- Gobin, O. C. (2006). In SBA-16 materials. Synthesis, diffusion and sorption properties. *PhD Thesis*.
- Granados Silvestre, M., Ortiz López, M. G., Montúfar Robles, I., & Iraheta, M. (2014). Micronutrientes y diabetes, el caso de los minerales. *Journal de Medicina y Cirujanos*, 119-125.
- Grudzien, R. M., Grabicka, B. E., & Jaroniec, M. (2006). *Adsorption* 12, 293.

- Gutiérrez-Ruiz, M. E., Villalobos-Peñalosa, M., & Miranda, J. A. (1990). Chromium Pollution Evaluation in Groundwaters of North Mexico City. . *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.*, 5-18.
- Hernández Morales, V., Nava, R., Acosta Silva, Y. J., Macías Sánchez, S. A., Pérez Bueno, J. L., & Pawelec, B. (2012). Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups. *Microporous and Mesoporous Materials*(160), 133-142.
- Jerin, V. M., Remya, R., Mariyam, T., & Java, T. V. (2019). Investigation on the Removal of toxic Chromium Ion From Waste Water using Fe₂O₃ Nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 27-31.
- Jiao, F., Li, W., Xue, K., Yang, C., & Qin, W. (2019). Recovery of chromium and magnesium from spent magnesia-chrome refractories by acid leaching combined with alkali precipitation and evaporation. *Separation and Purification Technology*.
- Kemal, M., & Omprakash, S. (2019). Recovery of chromium from tannery industry waste water by membrane separation technology: Health and engineering aspects. *Scientific African*.
- Kim, T.-W., Ryoo, R., Kruk, M., Gierszal, K. P., Jaroniec, M., Kamiya, S., & Terasaki, O. (2004). Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. *The journal of Physical Chemistry*, 108(31), 11480-11489. doi:10.1021/jp048582k
- Kim, T.-W., Ryoo, R., Kurk, M., Gierszal, K. P., Jaroniec, M., Kamiya, S., & Terasaki, O. (2004). Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. *J. Phys. Chem.*, 11480-11489.

- Kruger, J. (2001). Corrosion of Metals: Overview. En *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (págs. 1701-1707). Elsevier Science Ltd.
- Kumar, S., Malik, M. M., & Purohit, R. (2017). Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials. *Materials Today: Proceedings*, 350-357.
- Larkin, P. J. (2018). IR and Raman Spectra-Structure Correlations: Characteristic Group Frequencies. En *Infrared and Raman Spectroscopy* (págs. 85-134). Elsevier Inc.
- Lata, S., & Samadder, S. R. (2016). Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: A review. *Journal of Environmental Management*(166), 387-406.
- Ley de Aguas Nacionales. (Ulima refomra 24-03-2016 de 1992).
- Li, J., Miao, X., Zhao, J., Sun, X., & Wang, L. (2008). Synthesis, amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr(VI). *J. Coll. Interf. Science*, 309-314.
- Li, Y., Zhu, S., Liu, Q., Chen, Z., Gu, J., & Ma, J. (2013). N-doped porous carbon with magnetic particles formed in situ for enhanced Cr (VI) removal. *Water REs.*(47), 4188-4197.
- Ling ling, L., Xu-Biao, L., Lin, D., & Sheng-Lian, L. (2019). Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal from Water. En *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization* (págs. 83-147). Elsevier Inc.
- Liu, L., Luo, X.-B., Ding, L., & Luo, S.-L. (2019). Application of Nanotechnology in the removal of Heavy Metal from Water. En *Nanomaterials for the Removal of Pollutans and Resource Reutilization* . Elsevier Inc.
- Luan, Z., Fournier, J. A., Wooten, J. B., & Miser, D. E. (2005). *Microporous and Mesoporous Materials*.

- McCusker, L. B., Liebau, F., & Engelhardt, G. (2003). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*(58), 3-13.
- Mijaylova Nacheva, P., López Armenta, S., Ramírez Camperos, E., & Cardoso Vigueros, L. (2003). Tecnología para la remoción y recuperación del cromo trivalente en efluentes de curtido de pieles. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*, 21-37.
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Micro. Meso. Mater*(144), 15-18.
- Moreno Jaramillo, R. Á. (2007). Importancia del cromo en el organismo de personas con diabetes tipo II. *REvista tecnociencia universitaria Bolivia*.
- Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., & Issaabadi, Z. (2019). An Introduction to Nanotechnology. En *Interface Science and Technology* (págs. 1-27). Elsevier Ltd.
- Nemeriw, N., & Dasgupta, A. (1998). *Tratamiento de Vertidos Industriales Peligrosos*. Madrid: Ed. Días de Santos.
- Nnaji, C. O., Jeevanandam, J., Chan, Y. S., Danquah, M. K., Pan, S., & Barhoum, A. (2018). Engineered nanomaterials for wastewater treatment: current and future trends. En *Fundamentals of Nanoparticles* (págs. 129-168). Elsevier Inc.
- One, B.-L. (1988). Genetic Approaches in the Study of Chromium Toxicity and Resistance in Yeast and Bacteria. (J. Nriagu, & E. Nieboer, Edits.) *IN: Chromium in the Natural and Human Environments*, 20, 351-368.
- Panitz, J.-C., & Wokaun, A. (1997). Characterization of the Sol-Gel Process Using Raman Spectroscopy Organically Modified Silica Gels Prepared Via the

Formic Acid-Alkoxide Route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 251-263.

Patanjali, P., Singh, R., Kumar, A., & Chaudhary, P. (2019). Nanotechnology for water treatment: A green approach. En *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (págs. 485-501). Elsevier Inc.

Payne, J. C., Horst, M. A., & Godwin, H. A. (1999). *J. Am. Chem. Soc.*, 6850.

Pérez Quintanilla, D., & Sierra, I. (2014). Factors affecting Hg (II) adsorption on hybrid nanostructured silicas: influence of the synthesis conditions. *J. Porous Mater.*, 71-80.

Rao, S. N. (2018). Adsorption. En *Self Assembly Process at Interfaces - Multiscale Phenomena* (págs. 251-331).

Saad, R., Belkacemi, K., & Saha, S. H. (2007). Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. *J. Coll. Interf. Sc.*, 375-381.

Shah, A. T., Din, M. I., Kanwal, F. N., & Mirza, M. L. (2015). *Arabian J. Chem.* 8, 579.

Sing, K. W., Everett, D. H., Haul, R. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting physisorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem*, 57(4), 603-6019.

Slowing, I. I., Vivero-Escoto, J. L., Trewyn, B. G., & Lin, V. S. (2010). Mesoporous silica nanoparticles: structural design and applications. *J. Mater. Chem*(20), 7924-7937.

Sivaram, N. M., & Barik, D. (2019). Toxic Waste From Leather Industries. En *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation* (págs. 55-67). Elsevier Ltd.

- Soler-Illia, G., & Azzaroni, A. (2011). Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocks. *Chem. Soc. Rev.*,(40), 1107-1150.
- Tallant, D. R., Bunker, B. C., Brinker, C. J., & Balfe, C. A. (1986). Raman Spectra of Rings in Silicate Materials. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*(73), 261-267.
- Theodore, L., & Kunz, R. G. (2005). *Nanotechnology: Environmental Implications and Solutions*. New Jersey: Wiley-Interscience.
- Van Der Voort, P., Benjelloun, M., & Vansant, E. F. (2002). Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity. *J. Phys. Chem*, 9027-9032.
- Velikova, N., Vueva, Y., Ivanova, Y., Salvado, I., Fernandes, M., Vassileva, P., . . . Detcheva, A. (2013). Synthesis and characterization of sol-gel mesoporous organosilicas functionalized with amine groups. *J. Non-Crystal. Solids*, 89-95.
- Walcarius, A., & Mercier, L. (2010). Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *J. Mater. Chem.*, 4478-4511.
- Walrafe, G. E., Hokmabadi, M. S., & Holmes, N. C. (1986). Raman spectrum and structure of thermally treated silica aerogel. *J. Chem. Phys.*, 771-776.
- Wise, J. T., Shi, X., & Zhang, Z. (2019). Toxicology of Chromium (VI). In *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier Inc.
- World Health Organization. (1996). *Guidelines for drinking-water quality-Health criteria and other supporting information* (2nd ed. ed., Vol. 2). Geneva.
- World Health Organization. (1996). *Guidelines for drinking-water quality-health criteria and other supporting information*. 2(2nd ed.). Geneva.
- Xue, X., & Li, F. (2008). *Micropor. Mesopor. Mater.*, 116.

- Yang, H., Xu, R., Xue, X., Li, F., & Li, G. (2008). Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*(152), 600-608.
- Yokoi, T., Tatsumi, T., & Yoshitaken, H. (2004). Fe³⁺ coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, resistibility to inhibiting anions, and reusability after a simple treatment. *J. Coll. Interf. Sc.*(274), 451–457.
- Yoshitake, H. (2010). Design of functionalization and structural analysis of organically modified siliceous oxides with periodic structures for the development of sorbents for hazardous substances. *J. Mater. Chem.*, 4537-4550.
- Yu-Ting, Z., Ting-Ting, Z., Man, R., Yong-Liang, Y., & Jian-Hua, W. (2017). A 2D porous Fe₂O₃/graphitic-C₃N₄/graphene ternary nanocomposite with multifunctions of catalytic hydrogenation, chromium(VI) adsorption and detoxification. *Journal of Materials Chemistry A*(5), 3447-3455.
- Zeng, W. (2015). *J. Environ. Chem., Ecological, Geological & Geophysical Eng.* 9, 308.
- Zhao, D., Yang, P., Margolese, D. I., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures. *Chemical Communications* 22, 2499-2500.
- Zhao, J., Li, Z., Wang, J., Li, Q., & Wang, X. (2015). Capsular polypyrrole hollow nanofibers: an efficient recyclable adsorbent of hexavalent chromium removal. *Journal of Materials Chemistry A*(3), 15124-15132.

XI. ANEXOS



Figura 17. Equipo de Difracción de Rayos-X a bajos ángulos.

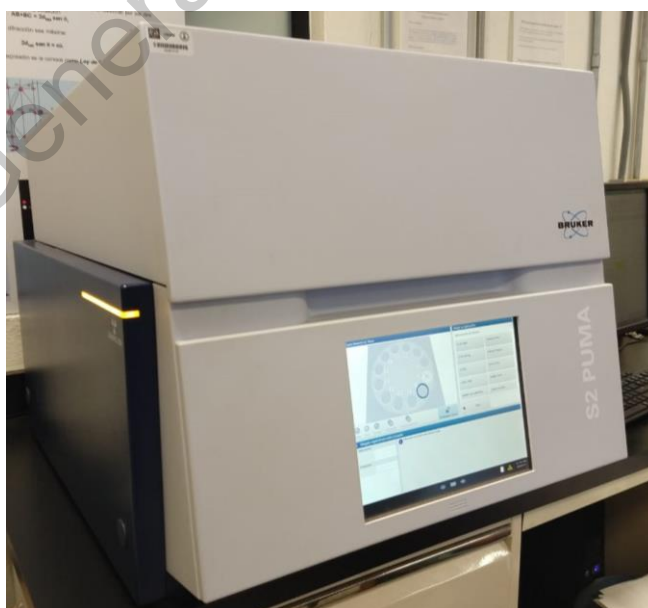


Figura 18. Equipo de Fluorescencia de Rayos-X

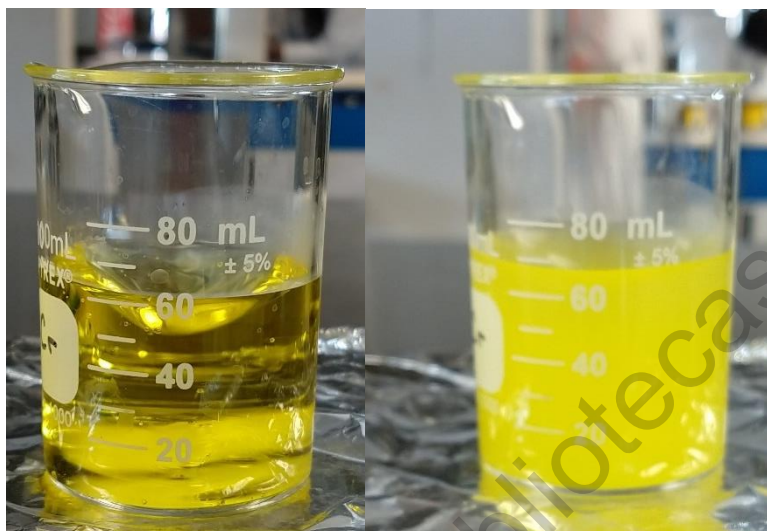


Figura 19. Experimento de adsorción: Izquierda, solución de cromo. Derecha, material adsorbente dispersado en la solución de cromo.

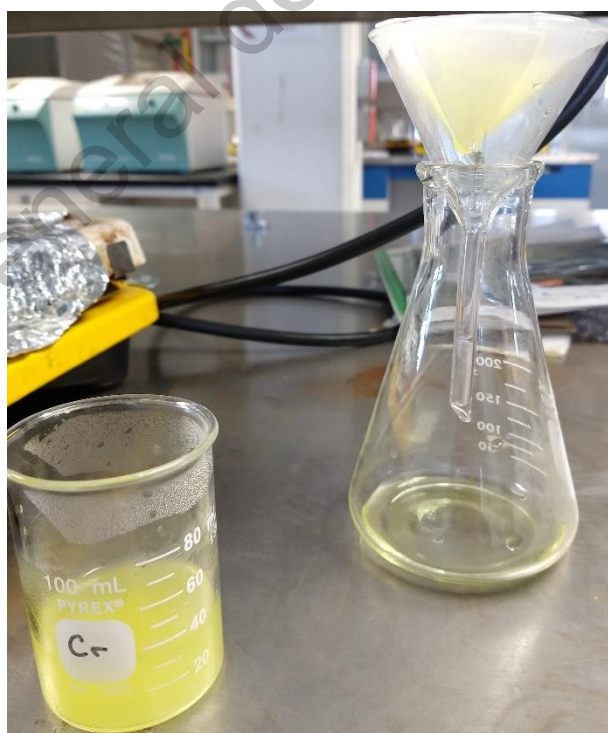


Figura 20. Recuperación del material adsorbente a través de filtración.



Figura 21. Sólidos recuperados después de la adsorción. De izquierda a derecha: SBA-16, 2NH₂-SBA-16, 3NH₂-SBA-16 y 4NH₂-SBA-16.