



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Doctorado Directo de Ingeniería en materiales

MALLAS MOLECULARES MESOPOROSAS DE SBA-15 Y SBA-16 FUNCIONALIZADAS CON GRUPOS $-NH_2$ PARA LA ADSORCION DE IONES DE PLOMO (II)

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Doctor en Ingeniería

Presenta:

Ing. Verónica Hernández Morales

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

SINODALES

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente

Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Secretario

Dr. Víctor Pérez Moreno
Vocal

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

Dr. Rodrigo Velázquez Castillo
Suplente

Nombre y Firma
Director de la Facultad

Firma

Firma

Firma

Firma

Firma

Nombre y Firma
Director de Investigación y
Posgrado

RESUMEN

Se investigó la influencia de las mallas moleculares mesoporosas de SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas con grupos amino en la respuesta de su capacidad de adsorción de iones de plomo (II) en soluciones acuosas. La SBA-15 y la SBA-16 se prepararon por el método sol-gel, utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice y surfactantes neutros Pluronic P123 (para la SBA-15) y Pluronic F127 (para la SBA-16) como agentes directores de las mesoestructuras. Los adsorbentes se prepararon por el método exsitu, con la incorporación de los grupos funcionales amino en la superficie interna de los mesoporos de la SBA-15 y SBA-16 previamente sintetizadas. Con el propósito de encontrar la concentración óptima de los grupos amino, este se incorporó en tres concentraciones diferentes. El precursor de los grupos amino fue el 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES). Los adsorbentes que presentaron las más altas capacidades de adsorción fueron los que se prepararon utilizando la relación molar de TEOS/APTES de 3.3. Los adsorbentes se caracterizaron por isothermas de adsorción-desorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA-DTG), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Independientemente de la concentración de los grupos amino, todas las muestras de NH₂/SBA-15(16) sintetizadas, presentaron mayores capacidades de adsorción para iones de Pb (II) en comparación con la SBA-15 y SBA-16 puras. Para la formulación de los adsorbentes óptimos, los datos experimentales mostraron que la máxima adsorción de iones de Pb (II) ocurrió en el intervalo de pH 5-6 con la adsorción máxima de 93% para la SBA-15 y de 99.97% para la SBA-16. Los resultados de las caracterizaciones por espectroscopia de UV-Vis y XPS de los adsorbentes después de la adsorción de iones de Pb (II) indican un mecanismo de adsorción de plomo a través de la interacción electrostática de van der Waals que ocurre entre los iones de Pb (II) y los grupos -NH₂ que se encuentran en la superficie del adsorbente. El mecanismo de adsorción de plomo a través del intercambio iónico de Pb (II) con iones del grupo amino ligados a la superficie ≡ Si-NH₃⁺, tal como se determina por XPS, está imposibilitada porque actúa repulsivamente al acercarse con los iones de plomo.

Palabras clave: Metales Pesados; Adsorbentes; Plomo (II); Grupos Funcionales y Sílices Mesoporosas.

SUMMARY

I

SBA-15 and SBA-16 substrates functionalized with -NH_2 groups were tested in adsorptive elimination of lead (II) from aqueous solutions. The $\text{NH}_2/\text{SBA-15}$ and $\text{NH}_2/\text{SBA-16}$ adsorbents were prepared by grafting of synthesized SBA-15 and SBA-16 substrates with different concentrations of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) in order to determine the optimum amine group concentration. The largest adsorption capacity showed sorbents prepared using tetraethyl orthosilicate (TEOS)/APTES molar ratio of 3.3. All sorbents were characterized by N_2 adsorption-desorption isotherms, powder X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA-DTG) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Regardless of the concentration of amine groups, all synthesized $\text{NH}_2/\text{SBA-15}$ and $\text{NH}_2/\text{SBA-16}$ samples showed higher adsorption capacity for Pb (II) ions than pure SBA-15 and SBA-16 materials. For the optimized sorbents formulation, experimental data showed that the maximum Pb (II) adsorption occurred in the range of pH 5-6 with adsorption maximum of 93 % for SBA-15 and 99.97% for SBA-16. The characterization of sorbents after Pb(II) adsorption by UV-Vis and XPS spectroscopes point out to a mechanism of lead adsorption through van der Waals electrostatic interaction between Pb(II) ions and -NH_2 groups located on the sorbents surface. The mechanism of lead adsorption through the ionic exchange of Pb(II) ions with surface $\equiv\text{Si-NH}_3^+$ groups, as determined by XPS, is precluded because they acts repulsively with approaching lead ions.

Key words: Heavy Metals; Adsorbents; Lead (II); Functional Groups; Mesoporous Silica.

**Este trabajo lo dedico especialmente a:
Mi madre y hermanos por su apoyo incondicional, amor, cariño y ejemplo.
El Dr. Rufino Nava por sus conocimientos, confianza y paciencia.
Así como a mi esposo e hijo por su paciencia respeto y amor.**

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rufino Nava Mendoza por su asesoramiento y dirección de esta tesis.

A la Prof. J.L.G. Fierro (ICP-CSIC, Madrid, España), por estimular el debate y la realización de análisis de XPS.

A la Ing. Silvia Angélica Macías Sánchez y a la Ing. Yuliana Acosta Silva por su apoyo en la realización de esta tesis.

Al programa de becas CONACYT ya que sin su apoyo no se podría haber realizado este trabajo de tesis.

A todos mis familiares y amigos que me apoyaron en las buenas y en las malas y que confiaron en mí. Y... A Dios por haberme dado la oportunidad de vivir esta experiencia al lado de toda la gente que es importante para mí.

INDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II REVISION DE LITERATURA	6
2.1.-IONES METÁLICOS.	6
2.1.1.- <i>pH como efecto de acumulación de iones metálicos pesados</i>	7
2.1.2.- <i>Efectos en la salud ocasionados por metales pesados</i>	7
2.1.3.- <i>Plomo</i>	8
2.1.4.- <i>Mercurio</i>	9
2.1.5.- <i>Arsénico</i>	11
2.1.6.- <i>Cadmio</i>	12
2.1.7.- <i>Cromo</i>	13
2.2.- MATERIALES MESOPOROSOS.....	13
2.2.1.- <i>Materiales Mesoporosos (SBA-15, SBA-16)</i>	15
2.3.- PROCESO SOL GEL	19
<i>El proceso Sol-Gel involucra diferentes etapas de las cuales las más importantes son las siguientes:</i>	20
2.3.1.- Hidrólisis y condensación de agua y alcohol	20
2.3.2.- Gelificación	22
2.3.3.- Madurado	22
2.3.4.- Secado	22
2.3.5.- <i>Calcinado</i>	22
2.4.- GRUPOS FUNCIONALES	23
2.4.1.- <i>Reacción Química para la obtención sílice amorfa modificada</i>	25
2.4.2.- <i>Grupo Amino</i>	25
2.5.- ADSORCIÓN	25
2.5.1.- <i>Mecanismo de adsorción de los iones de Pb⁺² en los grupos amino</i>	26
2.6.-HIPÓTESIS	28
2.7.-OBJETIVOS	28
2.7.1.- <i>Objetivo General</i>	28
2.7.2.- <i>Objetivos Particulares</i>	28
III. METODOLOGIA	29
3.1.-UBICACIÓN DEL ESTUDIO	29
3.2.- SÍNTESIS DE LAS SÍLICES MESOPOROSAS	29
3.3.- MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LAS SÍLICES MESOPOROSAS	29
3.4.-MATERIAL PRIMARIO PARA LA ELABORACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS (SBA-15 Y SBA-16).....	30
3.4.1.- <i>Reactivos utilizados para la síntesis de las sílices mesoporosas</i>	30
3.5.-REACTIVOS PARA LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS	31
(TABLA 3).....	31
3.6.-SÍNTESIS DEL MATERIAL MESOPOROSO (SBA-15)	31
3.7.-SÍNTESIS DEL MATERIAL MESOPOROSO (SBA-16)	34
3.8.-METODOLOGÍA PARA LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES MESOPOROSOS SBA-15 Y SBA-16).....	36
3.8.1.- <i>Procedimiento de modificación superficial de la SBA-15</i>	36
3.9.-CARACTERIZACIÓN DE LAS SÍLICES MESOPOROSAS PURAS Y FUNCIONALIZADAS	38
3.9.1.- <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	38
3.9.2.- <i>Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)</i>	38
3.9.3.- <i>Fisorción de Nitrógeno a 77K: S_{BET}</i>	38
3.9.4.- <i>Difracción de Rayos-X: DR-X</i>	38

3.9.5.-Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	39
3.9.6.-Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en el rango Ultravioleta visible (UV-vis).....	39
3.9.7.-Análisis Termogravimétrico: TGA y DTG.	39
3.9.8.-Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	40
3.10.-ADSORCIÓN DE PLOMO (II)	40
3.10.1.-Variables de Estado	40
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES.	42
4.2.- FISISORCIÓN DE N ₂	42
4.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	46
4.4.-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	48
4.5.-ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR).	49
4.6.-DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).	55
4.7.-ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA-DTG).....	58
4.8.-EVALUACIÓN DE LAS CAPACIDADES DE ADSORCIÓN.	62
4.8.1-Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplada (ICP-AES).	62
4.8.2.- Determinación de la Concentración Óptima del grupo amino en el soporte mesoporoso (SBA-15/16).....	62
4.8.3-Determinación de los Parámetros de Adsorción.....	64
4.8.4.- Factores que influyen para la adsorción de Pb(II) sobre los adsorbentes SBA15-0.3NH ₂ y SBA16-0.3NH ₂	69
IV. CONCLUSIONES	79
V. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	80
ANEXOS	88

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades Texturales de los Materiales Mesoporosos SBA-15 y SBA-16.....	19
Tabla 2. Reactivos para la elaboración de las sílices mesoporosas.....	31
Tabla 3. Reactivos para la funcionalización.....	31
Tabla 4. Concentraciones de los grupos funcionales.....	36
Tabla 5. Condiciones experimentales para la adsorción de plomo con NH_2	41
Tabla 6. Propiedades Texturales de los materiales mesoporosos puros y funcionalizados.....	46
Tabla 7. Vibraciones características del material puro y modificado.....	52
Tabla 8. Energías de enlace (eV) de los electrones del primer nivel y de la ultima paca de electrones del material SBA15-0.3 NH_2 adsorbente antes y después de la adsorción Pb(II) de las soluciones Contaminadas con Pb.....	73

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Niveles de plomo en la sangre ($\mu\text{g}/\text{dL}$) y sus efectos (Roper <i>et al.</i> , 1991).....	9
Figura 2. Fases de la familia de la sílice (M41S).....	14
Figura 3. Ruta de síntesis para la sílice mesoporosa SBA-15.....	15
Figura 4. Esquema de la sílice mesoporosa SBA-15 con arreglo hexagonal en los poros.....	15
Figura 5. Esquema de la sílice mesoporosa SBA-16 con arreglo Cubico en los poros.	16
Figura 6. Estructura del Director de la estructura de tres bloques precursor de la sílice mesoporosa SBA-15 y SBA-16.	17
Figura 7. Mecanismo de formación de la SBA-15.	18
Figura 8. Anclaje del grupo mercapto a la superficie de la SBA-15 (Lam <i>et al.</i> , 2006).	24
Figura 9. Proceso de adsorción de Pb^{+2} en los grupos amino (Lam Koon Fung. 2006).	27
Figura 10. Metodología para la elaboración del Material Mesoporoso SBA-15.....	33
Figura 11. Elaboración del material mesoporoso SBA-16.....	35
Figura 12. Elaboración de la funcionalización de la SBA-15 con grupos NH_2	37
Figura 13. Isotermas de adsorción-desorción del material SBA15 pura y modificada superficialmente con grupos amino.	43
Figura 14. Distribución del diámetro de poro del material SBA15 pura y modificada superficialmente con grupos amino.	43
Figura 15. Isotermas de adsorción-desorción del material SBA16 pura y modificada superficialmente con grupos amino.	45
Figura 16. Distribución del diámetro de poro del material SBA16 pura y modificada superficialmente con grupos amino.	45
Figura 17. Imágenes de TEM del adsorbente SBA15-0.3 NH_2 , muestra los poros paralelos nanotubular (arriba) y bien ordenada de matriz hexagonal de mesoporos del soporte SBA-15 (abajo).....	47
Figura 18. Imagen de HRTEM del material de sílice mesoporoso SBA-16.....	48
Figura 19. HRTEM del material mesoporoso modificado superficialmente con grupos amino SBA16-0.3 NH_2	48
Figura 20. Muestra la imagen de SEM para la sílice mesoporosa SBA-15.	49
Figura 21. Imagen de SEM del material de sílice mesoporoso SBA-16.....	49
Figura 22. Espectro infrarrojo del soporte SBA-15.	50
Figura 23. Espectro infrarrojo del soporte SBA-15.....	51
Figura 24 a). Espectro infrarrojo del soporte SBA15- XNH_2	53
Figura 25 a). Espectro infrarrojo del soporte SBA16- XNH_2	54
Figura 26. Difractograma de los materiales SBA15- XNH_2 a bajos ángulos.....	56
Figura 27. Difractograma de los materiales SBA16- XNH_2 a bajos ángulos.....	57
Figura 28. Termograma de TGA-DTG del material SBA-15.	58
Figura 29. TGA del material SBA15- XNH_2	60
Figura 30. DTG del material SBA15- XNH_2	60
Figura 31. TGA del material SBA16- XNH_2	61

Figura 32. DTG del material SBA16-XNH ₂	61
Figura 33. Adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C por 1h, utilizando el adsorbente SBA15-XNH ₂	63
Figura 34. Adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C por 1h, utilizando el adsorbente SBA16-XNH ₂	63
Figura 35. Adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C, 35°C y 40°C en un rango de tiempo de 0- 120 min, utilizando el adsorbente SBA15-0.3NH ₂	65
Figura 36. Adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C en un rango de tiempo de 20-120 min, utilizando el adsorbente SBA16-0.3NH ₂	65
Figura 37. Efecto del pH para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C por una hora, utilizando el adsorbente SBA15-0.3NH ₂	67
Figura 38. Efecto del pH para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C por una hora, utilizando el adsorbente SBA16-0.3NH ₂	67
Figura 39. Efecto de la temperatura para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, pH 5, por 1hora, utilizando el adsorbente SBA15-0.3NH ₂	68
Figura 40. Efecto de la temperatura para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, pH 5, por 1hora, utilizando el adsorbente SBA16-0.3NH ₂	69
Figura 41. Efecto de la concentración inicial de Pb (II) para la adsorción de Pb(II) ,con un pH 5, 1hora de contacto, T 30°C, utilizando el adsorbente SBA15-0.3NH ₂	70
Figura 42. Efecto de la temperatura para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, pH 5, por 1hora, utilizando el adsorbente SBA16-0.3NH ₂	71
Figura 43. Espectro UV-vis del adsorbente SBA16-0.3NH ₂ antes y después de la adsorción de 200 y 400 ppm de Pb(II).....	72
Figura 44. El espectro XPS del adsorbente SBA15-0.3NH ₂ antes y después de la adsorción de plomo de las soluciones conteniendo 200 y 400 ppm de Pb(II) ions.	74
Figura 45. XPS Pb 4f espectros del primer nivel antes y después de la adsorción de plomo utilizando el material SBA15-0.3NH ₂ de una solución conteniendo 200 y 400 ppm de iones Pb(II).....	75
Figura 46. (a) N 1s espectro del primer nivel antes y después de la adsorción de plomo en el material SBA15-0.3NH ₂ . (b) Representación esquemática de su estructura interior de sus poros con grupos ≡Si-NH ₃ ⁺ , (c) y de su superficie mostrando los enlaces de van der Waals o su mecanismo de la interacción de los grupos ≡Si-NH ₂ con iones Pb(II).	76

I. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son elementos que tienen pesos atómicos entre 63.5 y 200.6 gr. y una densidad de $> 5 \text{ gr/cm}^3$ (Srivastava y Majumder, 2008).

Con el rápido desarrollo de industrias, tales como la metalmeccánica, minería, fertilizantes, pilas, papel y la de pesticidas, la descarga de metales pesados en aguas residuales ha incrementado directa o indirectamente en el medio ambiente, el incremento en el consumo de metales pesados causó la contaminación ambiental en los Estados Unidos (Warren y Delavault, 1960; Cannon y Bowles, 1962; Yang et al., 2002), en Inglaterra (Davies y Holmes, 1972), en Nueva Zelanda (Ward y Brooks, 1974), en Hong Kong (Ho, 1990), en China (Yang et al., 1997), en México, en Polonia y en muchas otras ciudades (Hoilett, 2006).

A diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales pesados no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos, además muchos de los iones de metales pesados son conocidos por ser tóxicos o cancerígenos (Cannon y Bowles, 1962). Dentro de los de especial interés en el tratamiento de aguas residuales industriales se encuentran el plomo, zinc, cobre, níquel, mercurio, cadmio y cromo (Han et al., 2001).

El plomo puede causar daños al sistema nervioso central, también puede dañar el riñón, el hígado, el sistema reproductivo, los procesos celulares básicos y las funciones del cerebro. Los síntomas por intoxicación son: anemia, insomnio, dolor de cabeza, mareos, irritabilidad, debilidad de los músculos, alucinaciones y daños renales (Naseem y Tahir 2001).

Frente a las normas reguladoras más estrictas, en la actualidad los metales pesados son los contaminantes ambientales prioritarios y se están convirtiendo en uno de los principales problemas en todo el mundo. Por tanto, los metales pesados deben ser retirados de las aguas residuales para evitar intoxicación a las personas y la contaminación del medio

ambiente por estos iones tóxicos. Los métodos tales como la precipitación química, intercambio iónico, filtración por membranas y el tratamiento electroquímico son métodos que se están utilizando actualmente para la remediación de iones de metales pesados en aguas residuales (Meena et al., 2005). La aplicación de los métodos antes mencionados no son viables económicamente para la eliminación de estos metales (Basso et al., 2002). En estos términos, el tratamiento de adsorción es apropiado y justificado. La adsorción se reconoce ahora como un método eficaz y económico para la remediación de metales pesados en aguas residuales. El proceso ofrece flexibilidad en el proceso y en su diseño, en muchos casos se pueden tratar aguas residuales con alta calidad del efluente resultante. Además, la adsorción en algunos casos es reversible, los adsorbentes pueden ser regenerados por procedimientos adecuados de desorción.

Un número de materiales han sido utilizados para remover metales pesados de aguas residuales. Varias publicaciones recientes han utilizado materiales baratos de origen natural (sustratos de lignocelulosa) por ejemplo: paja de trigo, cáscara de cacahuate, lignina, helecho arbóreo, cáscara de gramo, fibra de coco, estos han sido utilizados para remover metales pesados (Parab et al., 2005; Saeed et al., 2005; Sciban et al., 2006; Anirudhan et al., 2008). Se encontró que estos sustratos tienen una buena capacidad de adsorción debido a que son sustancias asociadas con la celulosa tales como la lignina, tanino y la pectina, que contienen polifenoles, hidroxilo alifático y grupos carboxílicos. Las principales desventajas de estos materiales son su baja resistencia a las fuerzas abrasivas en aplicaciones de proceso por lotes o columna y a la lixiviación de algunos compuestos orgánicos (extractos de agua) durante la adsorción (Yang, 2003).

En procesos de adsorción, el adsorbente necesita una alta área superficial, poros pequeños como es el caso de materiales microporos y mesoporosos, lo que da como resultado una gran superficie específica responsable de la adsorción. El tamaño de poro, distribución del poro y el área específica de la superficie, así como la química de la superficie, son los principales factores en el proceso de adsorción (Kresge, 1992). Los aerogeles de sílice reúnen estas condiciones debido a que son sistemas nanoestructurados extremadamente porosos (hasta 99%) con altas áreas superficiales específicas (500-1000 m²

/gr), baja densidad (tan bajo como 5 kg/m^3) estos materiales exhiben una alta capacidad de adsorción para la eliminación de metales pesados en aguas residuales, la cual es comparable o incluso superior a la de los adsorbentes usados comúnmente (Lee y Yi, 2001; Antoschuk y Jaroniec, 2002; Bibby y Mercier, 2002; Hossain y Mercier, 2002; Walkarius et al., 2002).

Por otra parte, una de las propiedades más importantes de la sílice es la posibilidad de modificar su superficie química con la incorporación de grupos orgánicos funcionales (Kresge et al., 1992). Aunque la sílice mesoporosa como adsorbente podría ser más cara que el uso de adsorbentes naturales de bajo costo (lignina, fibra de coco, madera, carbón activado, etc.), el uso de la sílice como adsorbente ofrece varias ventajas para hacerlos más atractivos.

Debido a sus propiedades texturales únicas, el descubrimiento de la sílice mesoporosa con arreglo hexagonal en los poros (Yoshitake et al., 2002) ha estimulado un renovado interés en su uso y diseño para adsorbentes y catalizadores.

Además, mediante la funcionalización de grupos orgánicos en la superficie de los poros de la sílice da como resultado un material mesoporoso híbrido funcionalizado Yee et al., 2003; Zhang et al., 2007 ; Liu et al., 2000; Walkarius y Delacote, 2003; Landau et al., 1999; De Clercq et al., 2003; Zhao et al., 1998 ; Zhao, Q. Huo et al., 1998.

Estos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos se han reportado que exhiben mejores propiedades de sorción hacia iones de metales pesados, superiores a los obtenidos con gel de sílice funcionalizada con el mismo ligante (Khodakov et al., 2005; Kang et al., 2004).

Desafortunadamente, muchos estudios han investigado extensamente el material de sílice mesoporosa MCM-41, el cual presenta bajas propiedades mecánicas y una baja estabilidad hidrotérmica. Se ha demostrado que la baja estabilidad hidrotérmica del material MCM-41 se debe a la hidrólisis de las paredes delgadas de los poros (grosor de 1-2 nm) (Perez-Quintanilla et al., 2006; Li et al., 2007). Zhao et al. (1998) desarrolló la sílice mesoestructurada SBA-15, la cual consiste de poros cilíndricos paralelos con arreglo

hexagonal en la celda unitaria. La SBA-15 por lo general tiene poros más grandes que la MCM-41 (SBA-15 poros con un rango de 5 a 30 nm), y con mayor volumen de poro.

Por otra parte, en comparación con otros sustratos de sílice mesoestructurados, la SBA-15 exhibe paredes de los poros gruesas (entre 3,1 y 6.4 nm) que proporcionan una alta estabilidad hidrotérmica (Wang et al., 2006; Gao et al., 2007), idóneo para su uso en medios acuosos. Otro material mesoporoso de la misma familia SBA-16, es un material con arreglo cúbico en la celda unitaria (Zhao et al., 1998), al igual que la SBA-15, la SBA-16 cuenta con poros gruesos (entre 5 a 7 nm), lo que le proporciona propiedades mecánicas e hidrotérmicas adecuadas para su uso en efluentes contaminados con iones metálicos pesados (Hoang et al., 2005).

La modificación de la superficie de la SBA-15 y SBA-16 con especies orgánicas se pueden utilizar para la adsorción de iones de metales pesados.

Los grupos funcionales, tales como tiol (Kang et al., 2004; Perez-Quintanilla et al., 2006), imidazol (Li et al., 2007) amino (Liu et al., 2000; Wang et al., 2005), poliol (Wang y Zhang, 2006) iminodiacético (Gao et al., 2007) fueron incorporados dentro de la red inorgánica de la SBA-15. La SBA-15 funcionalizada con grupos tiol mostró una selectividad excepcional para la adsorción de Hg^{2+} (Liu et al., 2000; Perez-Quintanilla et al., 2006) y para metales nobles (Kang et al., 2004) a partir de efluentes contaminados. Para el caso de imidazol-SBA-15 este exhibió una alta capacidad de adsorción para el Cr^{+6} (Li et al., 2007). La SBA-15 funcionalizada superficialmente con grupos amino presentó una alta afinidad por diferentes iones metálicos, tales como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} y Ni^{2+} (Wang et al., 2005). Wang et al. (2006). De igual forma fue reportado una gran capacidad de adsorción en el caso de la SBA-15 con tiol (Gao et al., 2007).

En el caso de la SBA-16 siendo este de la misma naturaleza de la SBA-15 difiriendo solo en el arreglo de sus poros, presenta un comportamiento similar, al ser funcionalizado con grupos amino a diferentes concentraciones fue selectiva y efectiva hacia la adsorción de metales pesados en aguas residuales y con un bajo costo de síntesis. (Mihaela et al., 2008; Seogil et al., 2007; Byunghwan et al., 2001; Kang et al., 2004).

Considerando las propiedades de los materiales mesoporosos de SBA-15 y SBA-16 junto con las del grupo amino, el objetivo del estudio fue investigar la efectividad de la utilización de la SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas con grupos amino, como adsorbentes para la recuperación de iones de Pb (II) a partir de una solución acuosa. Para lograr este objetivo, las condiciones para la adsorción, incluyendo concentración de grupos amino, tiempo de contacto, pH y concentración inicial de iones de Pb (II) fueron requeridos para poder ser optimizados con respecto a la eficiencia de la remoción de Pb (II).

Además, para entender la adsorción de los iones de Pb (II), en relación con la SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas con grupos amino, se presentaron las evidencias fisicoquímicas para las características fisicoquímicas de la SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas, mediante los espectros de FTIR, difracción de rayos X (XRD), isotermas de adsorción-desorción de N₂, análisis termogravimétrico (TGA-DTG), rayos X y espectroscopía de fotoelectrones (XPS). La idea principal de este trabajo fue la investigación de la naturaleza de los sitios sorbentes involucrados en la adsorción de plomo (II).

En este sentido, los resultados de XPS proporcionarán la base para la evaluación de la naturaleza y la ubicación de los sitios de adsorción en los sustratos SBA15-XNH₂ y SBA16-XNH₂ para la recuperación de iones de plomo (II).

II REVISION DE LITERATURA

2.1.-Iones metálicos.

El efecto nocivo de metales en la salud se reconoció por Hipócrates, quien describió el dolor abdominal en un hombre dedicado a la extracción de metales. Dentro de los metales pesados hay dos grupos:

Oligoelementos o micronutrientes que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn. Estos elementos minoritarios que se encuentran en muy bajas concentraciones en el suelo y agua que al evolucionar la vida, adaptándose a estas disponibilidades, ha ocurrido que las concentraciones más altas de estos elementos se han vuelto tóxicas para los organismos, forman parte de sistemas enzimáticos, como el cobalto, zinc, molibdeno, o como el hierro que forma parte de la hemoglobina. Su ausencia causa enfermedades, su exceso intoxicaciones.

Metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Cu, Ni, Sb, Bi. Estos son los metales tóxicos cuya concentración en el ambiente puede causar daños en la salud de las personas. Los términos metales pesados y metales tóxicos se usan como sinónimos pero sólo algunos de ellos pertenecen a ambos grupos. La toxicidad de estos metales se debe a su capacidad de combinarse con una gran variedad de moléculas orgánicas, pero la reactividad de cada metal es diferente y consecuentemente lo es su acción tóxica. Usualmente las moléculas suelen tener dentro de su estructura grupos sulfidrilos los cuales se combinan con facilidad con los metales pesados produciendo inhibición de las actividades enzimáticas del organismo.

Los iones de metales pesados se pueden ser encontrados:

- Al quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la solución del suelo o bien fijados por procesos de adsorción, complejación y precipitación.
- Al ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las cadenas tróficas, pueden pasar a la atmósfera por volatilización.
- Al movilizarse a las aguas superficiales o subterráneas.

2.1.1.- pH como efecto de acumulación de iones metálicos pesados

El pH es un factor esencial. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, El pH tiene un importante efecto sobre la materia orgánica. El pH, es un parámetro importante para definir la movilidad del catión, debido a que en medios de pH moderadamente alto se produce la precipitación como hidróxidos. En medios muy alcalinos, pueden nuevamente pasar a la solución como hidrox complejos. Si el pH es elevado entonces puede bajar la toxicidad metálica por precipitación como carbonatos e hidroxidos. La adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del suelo (y por tanto, también su solubilidad).

2.1.2- Efectos en la salud ocasionados por metales pesados

La exposición a metales pesados en determinadas circunstancias es la causa de la degradación y muerte de vegetación, ríos, animales e, incluso, de daños directos en el hombre.

Hoy día se conoce mucho más sobre los efectos de estos elementos, cuya exposición está relacionada con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón, e, incluso, con casos de muerte.

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente.

La toxicidad de los metales pesados se basa en que estos influyen de diversas formas en los procesos fisiológicos de los organismos. Los metales más peligrosos para toda forma de vida son el mercurio, el cadmio y el plomo.

2.1.3- Plomo.

El plomo no es esencial biológicamente. Es el más ubicuo de los metales tóxicos. Los efectos adversos son más críticos en niños, bebés, neonatos y el feto. Las principales fuentes son los alimentos, pintura antigua (antes 1986), agua contaminada, aire contaminado por industria, barro vidriado, gasolina de los 70's a 90's.

Efectos tóxicos. Encefalopatía. Los signos y síntomas de intoxicación por plomo incluyen letargo, vómito, irritabilidad, reducción en apetito, mareos, ataxia, disminución del estado de conciencia, coma, muerte. En autopsias se encuentran edemas cerebrales severos por extravasación capilar, así como pérdida de neuronas e incremento de células gliales. Si ocurre recuperación, pueden presentarse secuelas de epilepsia, retardo mental, neuropatía óptica y ceguera. Los niveles de plomo en sangre a los que se presentan efectos en niños en $\mu\text{g/dL}$ se representan en la Figura 1.

Las fuentes de contaminación por plomo son múltiples e incluyen a las fundidoras, las fábricas de baterías, algunas pinturas, la loza de barro vidriado cocida a baja temperatura y las gasolinas con tetraetilo de plomo (que se dejaron de usar en México en 1997). Es recomendable vigilar los niveles del plomo en la sangre para valorar la exposición a este peligroso metal. Se recomienda tener hábitos de higiene estrictos, sobre todo en los niños para evitar que el plomo entre por la boca. Puede uno protegerse evitando fumar, reduciendo la ingestión de bebidas alcohólicas (el alcohol favorece la absorción del plomo) y consumiendo cereales, frutas y hortalizas de cultivo orgánico. Se debe evitar el uso de loza de barro vidriado, sobre todo para cocinar o guardar alimentos con alta acidez. Ingerir vitamina D es una buena idea así como tomar alimentos ricos en calcio y hierro (leche, yoghurt, frijoles, tortillas, etc.). Si la persona afectada vive cerca de una fuente

emisora de ese metal como fundidoras, fábricas de pigmentos o de baterías, es recomendable cambiar de domicilio.

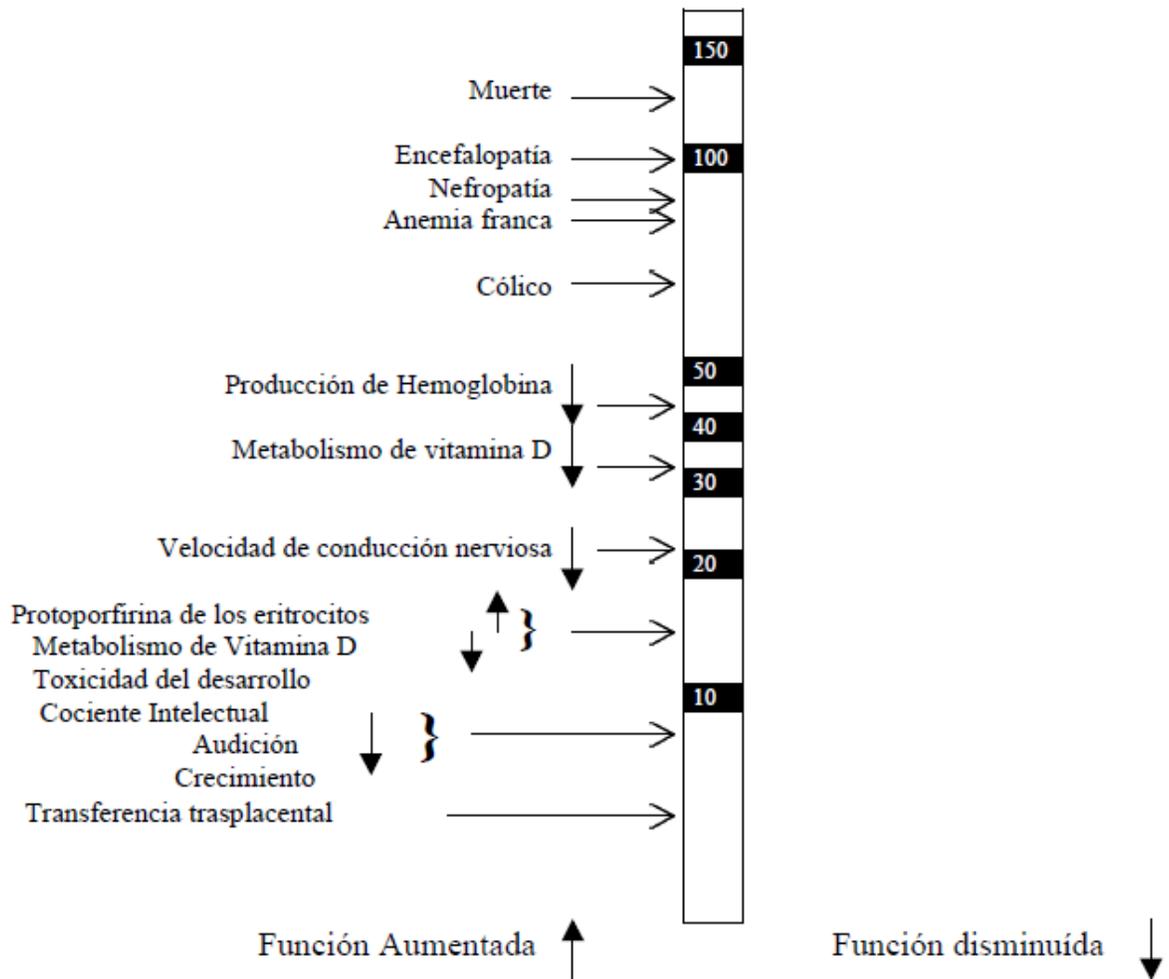


Figura 1. Niveles de plomo en la sangre (µg/dL) y sus efectos (Roper *et al.*, 1991).

2.1.4.- Mercurio.

El mercurio está presente en diversas rocas y también en carbón mineral. Otra forma en la cual el mercurio entra a los ecosistemas es por procesos de manufactura que lo requieren o cuando destruimos objetos que lo contienen como termómetros, baterías o algunos equipos electrónicos. Una vez liberado en la atmósfera puede depositarse en forma seca o húmeda en cuerpos de agua. En este elemento el mercurio elemental puede ser

transformado por microorganismos en metil-mercurio, que es una forma más toxica que el mercurio metálico.

Pequeñas cantidades de mercurio aún se utilizan en diversos productos medicinales y cosméticos, incluyendo biocidas, aclaradores de piel, antisépticos tópicos, laxativos, vermífugos, etc. En 1970 se prohibió en EU el uso de etil y metilmercurio como fungicidas para proteger semillas.

El fenilmercurio se utilizó en EU para proteger pinturas del ataque de hongos hasta el año 1991. En general 80% del mercurio entra a la atmósfera por la quema de carbón fósil, minería, fundición y por la quema de residuos sólidos. Alrededor del 15 % proviene de plaguicidas, fertilizantes y desechos municipales que contienen baterías, termómetros, etc.

Casi todas las personas tienen alguna cantidad de mercurio en sus cuerpos. Este mercurio ha entrado por diversas vías; dependiendo del país y sus hábitos alimenticios, una vía común es la ingestión de peces que contienen mercurio. El metilmercurio fácilmente ingresa a peces tanto de agua dulce como salada.

La exposición a este metal puede ocasionar daño permanente en riñones y en el cerebro.

Los signos y síntomas clínicos después de la exposición son diversos; los principales son disturbios sensoriales en las partes distales de las cuatro extremidades, ataxia cerebelar, contracción concéntrica del campo visual, movimiento ocular perturbado ocasionado por el sistema nervioso central, imposibilidad para oír, en nivel del SNC, y perturbación del equilibrio, también originado por el SNC.

Los metales, al igual que otros contaminantes orgánicos o inorgánicos, entran al cuerpo por varios órganos, tales como la piel, el sistema respiratorio, o el sistema digestivo. También debe mencionarse que los ojos, como parte del sistema tegumentario, pueden ser vía de entrada para diversas sustancias. Una ruta adicional de ingreso al cuerpo humano son

las inyecciones medicamentosas, que pueden acarrear diversos contaminantes. Una vez los contaminantes han entrado al cuerpo humano, son redistribuidos por el sistema sanguíneo y llevados a otros órganos corporales, tales como el hígado, huesos, etc.

2.1.5.- Arsénico.

El arsénico se encuentra en muchas formas alotrópicas y tiene propiedades a la vez metálicas y no metálicas. Fue descubierto en el siglo XIII por Alberto Magno (aunque se cree que se empleó mucho antes como adición al bronce para dar un acabado lustroso). Paracelso (1493-1541) lo introdujo en la ciencia médica. Schroeder en 1649 publicó dos métodos de preparación del elemento. El arsénico se presenta en forma natural en rocas sedimentarias y rocas volcánicas (forma el 0,00005% de la corteza terrestre) y también en aguas geotermales. En la naturaleza se presenta con mayor frecuencia en forma de sulfuro de arsénico (oropimente, As_2S_3) y arsenopirita ($FeAsS$), encontrándose éstos, generalmente, como impurezas en depósitos mineros

Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta e inhalación. El arsénico es acumulable en el organismo por exposición crónica y superados ciertos niveles de concentración.

Puede ocasionar afecciones como alteraciones de la piel (relajamiento de los capilares cutáneos y la dilatación de los mismos), lesiones dérmicas (neoplasias de piel), vasculopatías periféricas ("enfermedad del pie negro"), además de enfermedades respiratorias; neurológicas (neuropatías periféricas), cardiovasculares y diversos tipos de cáncer (pulmón, ríñón, hígado, vejiga y de piel).

Además, personas que ingieren de forma prolongada arsénico inorgánico, vía agua de bebida, pueden presentar hiperqueratosis palmo- plantar cuya manifestación principal es la pigmentación de la piel y callosidades localizadas en las palmas de las manos y pies.

2.1.6.- Cadmio

La toxicidad del cadmio es muy compleja y se basa en las múltiples posibilidades que tiene para formar macromoléculas remplazando otros metales que desempeñan un papel importante en la actividad enzimática.

El cadmio causa daños en los riñones y en las enzimas e interfiere en el sistema hormonal, deriva sus características toxicológicas de su semejanza química con el zinc un micro alimento esencial para las plantas, los animales y los seres humanos. La alta exposición puede conducir a la enfermedad obstructora del pulmón y se ha ligado al cáncer de pulmón, aunque los datos referentes al último son difíciles de interpretar debido a los diferentes factores que originan el cancer.

El cadmio puede también producir efectos en el tejido oseo (osteomalacia, osteoporosis) en seres humanos y los animales. Fumar un paquete de 20 cigarrillos puede conducir a la inhalación alrededor de 2-4 μg del cadmio, pero los niveles pueden variar extensamente.

La exposición adicional a los seres humanos se presenta a través del cadmio en el aire ambiente y agua potable. Debido a su toxicidad, el cadmio se encuentra sujeto a una de las legislaciones más severas en términos ambientales y de salud humana. En la vida acuática, el cadmio puede incorporarse a los peces a través de dos rutas principales:

- ✓ Ingestión
- ✓ Introducción en las agallas.

En el caso de los humanos, el cadmio se puede adquirir por dos vías: ingestión e inhalación.

Sus efectos pueden ser divididos en dos categorías:

- ✓ **Agudos:** fiebre de vapores de metal (*metal fume fever*) causada por una exposición severa; los síntomas son equivalentes a los de la gripe; en 24 horas se desarrolla

generalmente un edema pulmonar agudo, el que alcanza su máximo en 3 días; si no sobreviene la muerte por asfixia, el problema puede resolverse en una semana.

- ✓ **Crónicos:** la consecuencia más seria del envenenamiento por cadmio es el cáncer. Los efectos crónicos que primero se observan son daño en los riñones. Los problemas óseos han sido observados en Japón. se denominó como la enfermedad "*itai-itai*" (por consumo de arroz contaminado con cadmio; causa: irrigación). Otros problemas incluyen anemia, decoloración de los dientes, y pérdida del sentido del olfato (anosmia).

2.1.7.- Cromo.

El cromo (Cr) es un metal que posee varias valencias: 0, +2, +4, +5, +6 . Pero el cromo que tienen importancia en higiene industrial corresponde a la valencia +3 que es cancerígeno, sin absorción dérmica, pero sí por vía gastrointestinal. En tanto, el cromo +6, que es absorbido por la piel y fácilmente ingresa a las células, en donde es reducido a +3, también reviste peligrosidad. El cromo +3 causa cáncer de pulmón, perforación del tabique nasal, bronquitis, asma y dermatitis de contacto. Los trabajadores más expuestos son aquellos que trabajan en sectores productivos del acero, cromado, fundiciones de cromo, de ferrocromo y pinturas que lo usan como pigmento.

2.2.- Materiales Mesoporosos.

Existen tres tipos de materiales mesoporosos relevantes, a base de SiO_2 que se obtienen mediante diferentes procedimientos de síntesis. El primero es la familia de sílice y aluminosilicatos denominada M41S (Figura 2) presentada por el grupo Mobil, la cual incluye las fases con arreglo de los poros: hexagonal MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41, Composición de Materiales Mobil No. 41), cúbica MCM-48 (Mobil Composition of Matter No. 48) y laminar MCM-50 (Mobil Composition of Matter No. 48).

La preparación de los materiales M41S involucra surfactante iónico, como agente director de la estructura, por ejemplo el bromuro de cetiltrimetil amonio CTAB. Se forman por un mecanismo de autoensamble iónico representado por el mecanismo S^+I . Stucky y et al., (Ciesla,1994; Huo, 1995; Stucky, 1994) extendió este mecanismo a una serie completa

de otros mecanismos de ensamble electroestático, incluyendo el mecanismo inverso $S^{-}I^{+}$. El mecanismo mediado por un contra ión $S^{+}X^{-}I$ y su inverso $S^{-}X^{+}I$ (X = ion adicional).

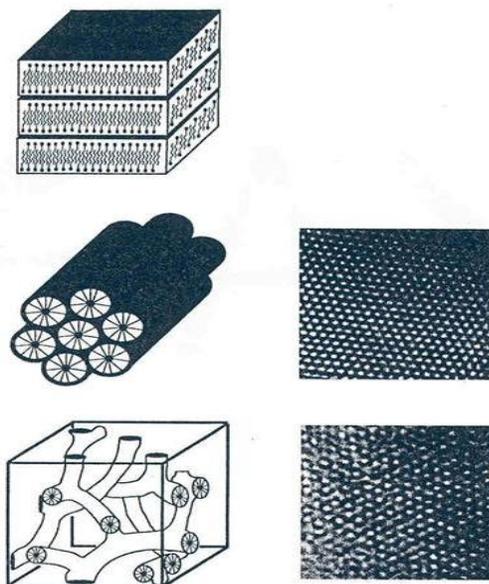


Figura 2. Fases de la familia de la sílice (M41S)

El siguiente tipo de material lo introdujo el grupo de Pinnavaia quien sintetizó MMS's (Mallas Moleculares Mesoporosas), utilizando surfactantes eléctricamente neutros cuya actividad se basa en el enlace de hidrogeno y el autoarreglo entre ellas mismas (Zhang, 1996; Zhang and Wang, 1996; Bagshaw et al., 1996; Prouzet et al., 1997; Bonnevot et al., 1998; Tanev and Pinnavia, 1995; Zhao and Huo, 1998).

Finalmente Stuckey and et al., para el tercer tipo de material, introdujeron una nueva ruta de síntesis que involucra el uso de copolímeros anfifílicos de dos y tres bloques como agentes directores de la estructura (surfactante no iónico). Estos materiales representados por la SBA-15 y SBA-16 (Santa Bárbara Amorfo No. 15 y No. 16, respectivamente) tienen orden de largo alcance, largos mesoporos con un tamaño uniforme y paredes gruesas las cuales los hacen más estables mecánica, térmica e hidrotérmicamente que los materiales M41S (Ciesla et al., 1994; Huo et al., 1995; Stucky et al., 1994). En la Figura 3 se presenta un posible mecanismo para la preparación de la SBA-15.

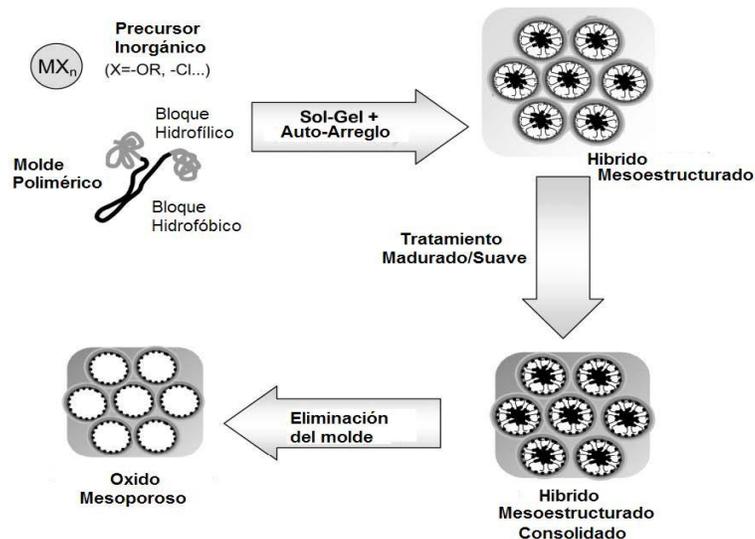


Figura 3. Ruta de síntesis para la sílice mesoporosa SBA-15

2.2.1.- Materiales Mesoporosos (SBA-15, SBA-16).

Los materiales denominados SBA-15 y SBA-16 (Santa Bárbara Amorfo No. 15 y No.16 respectivamente) fueron desarrollado por Stucky and et al. La SBA-15 (Figura 4) tiene una estructura hexagonal de poros uniformes (honeycomb-like). Puede ser preparado en un amplio rango de tamaños de poro (4.6 nm a 30 nm) y espesores de pared de poro (3.1 nm a 6.4 nm). Esto se logra variando la temperatura (35 °C a 140 °C) y tiempo de reacción (11 h a 72 h) durante su preparación.



Figura 4. Esquema de la sílice mesoporosa SBA-15 con arreglo hexagonal en los poros.

La SBA-16 (Figura 5) tiene una estructura con arreglo cubico en los poros y e la misma manera que para el material mesoporoso SBA-15, se puede preparar con un amplio rango de tamaños de poro.

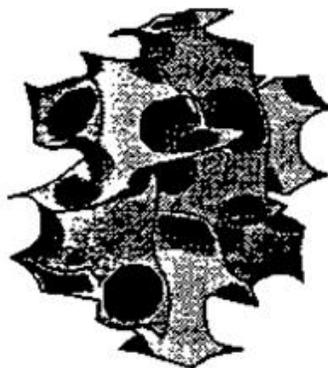


Figura 5. Esquema de la sílice mesoporosa SBA-16 con arreglo Cubico en los poros.

En ocasiones el tamaño de poro se puede modificar agregando un agente de hinchamiento como el 1,3,5-trimetilbenceno (Mesityleno). El surfactante se puede recuperar por extracción con un solvente (Etanol) o se puede eliminar por calcinación, en ambos casos se obtiene un material altamente ordenado y con estabilidad mecánica, térmica e hidrotérmica.

Los materiales mesoporosos (SBA-15 y SBA-16) se sintetizan por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfifílicos de bloques) como agentes directores de estructura y precursores inorgánicos neutros. El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa.

El copolímero de bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles.

Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los grupos de cabeza del surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorgánico-surfactante) ordenada de forma hexagonal. Durante la etapa de madurado la mesoestructura se consolida adquiriendo sus características finales.

Finalmente, el surfactante de tres bloques polioxido de etileno-polioxido de propileno-polioxido de etileno [(Figura 6) (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ para la SBA-15 y PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆ para la SBA-16)] se eliminan por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.

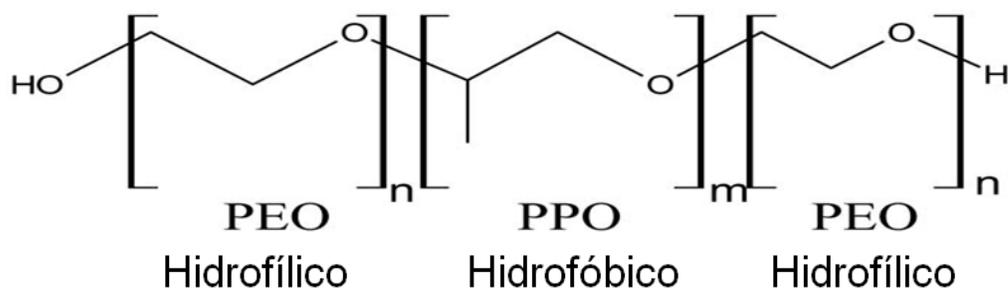


Figura 6. Estructura del Director de la estructura de tres bloques precursor de la sílice mesoporosa SBA-15 y SBA-16.

Los bloques del director de la estructura, es decir el pluronic P123 y F127 (con diferente longitud de cadena). Forman micelas las cuales se organizan de acuerdo a su carácter hidrofílico ó hidrofóbico, el PEO por su carácter polar se encuentra en contacto con el medio acuoso siendo este agua y HCl 4M o 2M según sea el caso del material mesoporoso (SBA-15 y SBA-16). En cambio el PPO por su carácter no polar se sitúa en contacto con las demás micelas formando tubos micelares dando lugar a la formación deseada, ya sea hexagonal o cúbica dependiendo del pluronic empleado. Posteriormente, la sílice se deposita sobre la parte hidrofílica del surfactante enlazándose con los grupos OH, es decir se deposita sobre la estructura deseada formada por las micelas, dando lugar a un híbrido mesoestructurado.

Posteriormente se lleva a cabo un tratamiento de madurado a 80 °C por 24 ó 48 h. (según sea el material sintetizado) para dar oportunidad y tiempo a las micelas y a las partículas de sílice para la formación de la estructura híbrida consolidada.

En la etapa de calcinación se eleva la temperatura a 500°C lo que permite a la estructura híbrida consolidada la eliminación de la parte orgánica del material, lo que constituye al surfactante. Este se elimina dejando solamente la parte inorgánica (Si-O-Si) con la estructura deseada (Figura 7).

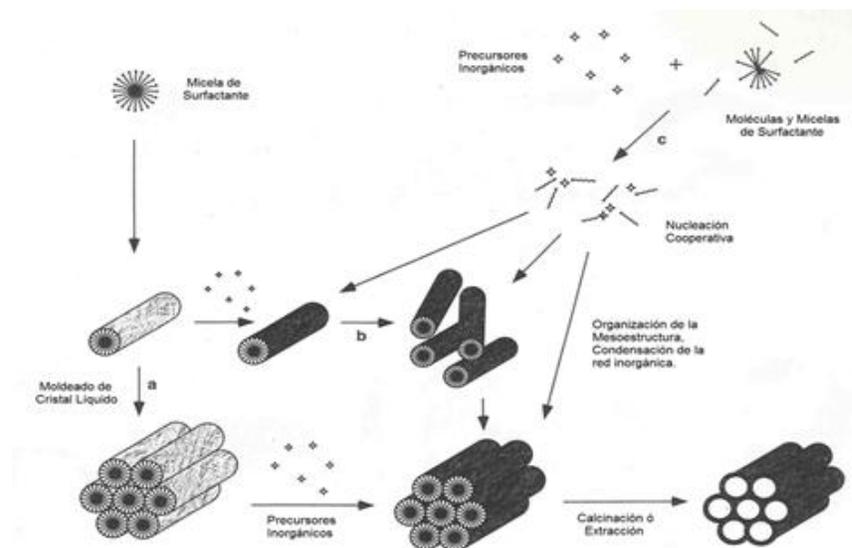


Figura 7. Mecanismo de formación de la SBA-15.

Las propiedades texturales de la SBA-15 obtenida por Flodström, K. y Alferdsson, V. (Flodström, 2003; Zhao et al., 1998; Flodström and Alfredsson, 2003) por el proceso Sol-Gel con tetraetil-orto-silicato (TEOS) como precursor de la sílice y Pluronic P123 como agente director de la estructura, bajo condiciones ácidas y a temperatura de 35 °C, como se muestra en la tabla 1.

Las propiedades texturales de la SBA-16 obtenidas por el proceso Sol-Gel con tetraetil-orto-silicato (TEOS) como precursor de la sílice y Pluronic F127 como agente director de la estructura, bajo condiciones ácidas y a temperatura de 35 °C, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades Texturales de los Materiales Mesoporosos SBA-15 y SBA-16.

Material	Estructura	Área Superficial (m ² /g)	Diámetro de Poro (nm)	Volumen de Poro (cm ³)
SBA-15	Hexagonal	1000	6	1
SBA-16	Cubica	940	3.5	1

Como se puede apreciar (tabla 1), las propiedades texturales apropiadas de la SBA-15 y la SBA-16, permitirán llevar a cabo su modificación superficial con grupos amino.

2.3.- Proceso Sol Gel.

El proceso Sol-Gel como su nombre lo indica, es un proceso químico homogéneo que involucra una transformación continua de una solución a una dispersión coloidal (sol) y la condensación del sol para formar una red en fase líquida continua (gel).

Los Soles son dispersiones de sólidos coloidales de partículas muy pequeñas (diámetros menores de 500 nm) que se encuentran dispersas en un medio. No pueden observar a simple vista ni con un microscopio óptico común, por lo que sólo es posible usando microscopios electrónicos. Otra característica es que estos no pueden ser detenidos por la mayoría de los papeles filtro debido a su pequeñísimo tamaño.

Los Geles forman redes complejas tridimensionales, las cuales se forman mediante uniones de hidrógeno formando un sólido semi-rígido. En los Geles el medio de dispersión inicial se encuentra absorbido por las partículas de soles como una esponja con agua.

El proceso Sol-Gel se ha utilizado desde mediados del año 1800, ya que permite obtener materiales de alta dureza y homogeneidad a temperaturas no elevadas en comparación con otras técnicas como el método tradicional cerámico.

Muchos trabajos en el campo de la preparación de materiales inorgánicos (cerámicos) por el método Sol-Gel, se han realizado utilizando como precursores alcóxidos metálicos, ya que estos brindan la posibilidad de controlar la reacción de hidrólisis y de condensación por medios químicos, además de que reaccionan rápidamente con el agua.

Los alcóxidos metálicos más ampliamente utilizados para la preparación de la sílice son los alcoxisilanos, tales como el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraétilortosilicato (TEOS). También existen otros alcóxidos como los aluminatos (fuente de alúmina), titanatos (fuente de titania) titania anatasa., etc.

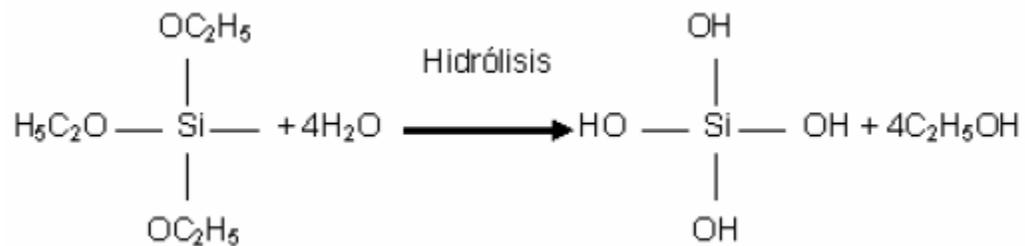
En general, la síntesis de materiales cerámicos por Sol-Gel se ha reconocido por su versatilidad, y porque permite un mejor control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales de los sólidos obtenidos. El método Sol-Gel permite obtener materiales con alta área superficial (alta porosidad).

El proceso Sol-Gel involucra diferentes etapas de las cuales las más importantes son las siguientes:

2.3.1.- Hidrólisis y condensación de agua y alcohol.

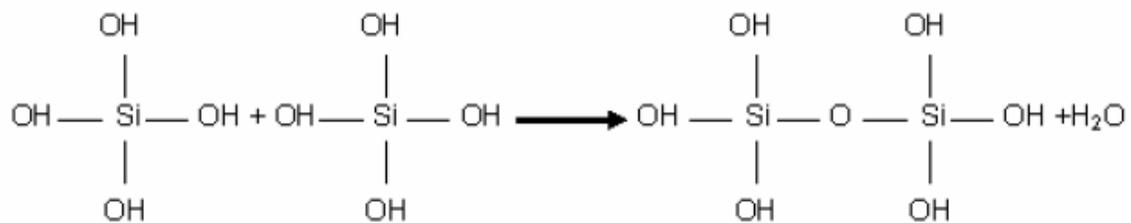
Estas etapas son las más importantes del proceso ya que en éstas se determina la estructura final que presentará el material y por lo tanto sus características físicas y químicas. Estas dos etapas se llevan a cabo simultáneamente.

Al realizar la mezcla de los reactivos, los coloides (soles) se encuentran dispersos en la solución, la cual generalmente es agua y etanol. El tetraétilortosilicato (TEOS), precursor de la sílice, reacciona con el agua dándose una reacción de hidrólisis.

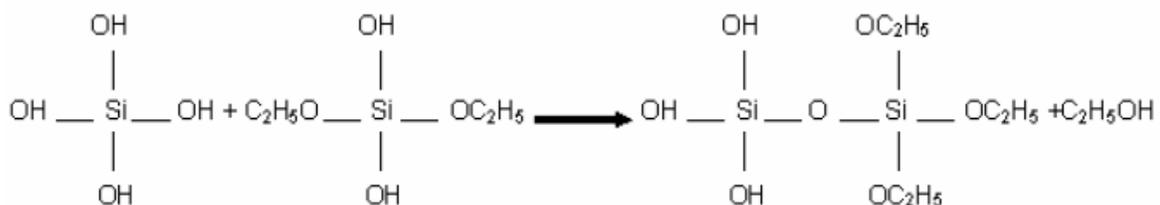


En esta hidrólisis los grupos alcoxilos (OC_2H_5) son sustituidos por hidroxilos (OH) y dan como producto etanol y silanol (hidróxidos del silicio). Simultáneamente, se llevan a cabo las reacciones de condensación para la formación de los enlaces siloxanos, Si-O-Si, que pueden ocurrir en dos maneras:

Reacción de condensación de agua mediante la reacción entre dos grupos hidroxilos de los hidróxidos de silicio.



Reacción de condensación de alcohol mediante la reacción de un grupo hidroxilo (Si-OH) con un grupo alcoxido (Si- OC_2H_5). Esta última reacción continúa realizándose, hasta formar una red sólida tridimensional (gel) la cual contiene en sus poros agua y etanol.



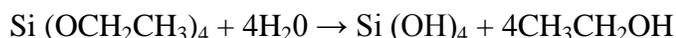
Existe una serie de factores los cuales van a afectar las estructuras del gel como son la temperatura, la concentración de electrolitos, la naturaleza del precursor y el tipo de alcóxido utilizado. Un factor muy importante que debemos controlar es la velocidad de reacción, a la cual se realizan tanto la hidrólisis como la condensación.

2.3.2.- Gelificación.

Es la transformación del sol en gel. En esta etapa las partículas de sílice condensadas se unen entre sí para dar forma a una red tridimensional. Físicamente, esta etapa se puede identificar por generarse un aumento en la viscosidad de la solución.

2.3.3.- Madurado.

Esta etapa es un periodo de tiempo de reposo en el cual continúan condensándose partículas y uniéndose hasta encontrar la estabilidad de la estructura a formar.

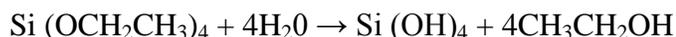


2.3.4.- Secado.

Consiste en la eliminación del líquido que contiene el gel, este líquido se encuentra dentro de los poros formados por la red.

2.3.5.- Calcinado.

Etapa donde se eleva la temperatura a 500°C para la eliminación del material orgánico, es decir a esta temperatura el grupo alcóxido (SI-OC₂H₅) se calcina, dejando en el material solamente enlaces siloxanos (Si-O-Si).



A 500°C



2.4.- Grupos funcionales.

La modificación superficial se puede realizar de dos maneras: pueden ser enlazadas durante la formación de las micelas y la estructura de la sílice que posteriormente se elimina el director de la estructura o la plantilla por medio de un ácido suave, sin embargo como la síntesis en gran medida afecta a las propiedades de la sílice mesoporosa sintetizada por tal razón solo algunas sustancias químicas pueden ser impregnadas por este método, ó por el método ex-situ (ruta de modificación empleada para este trabajo), es decir partiendo de la sílice mesoporosa previamente preparada. (Lam et al., 2006).

Debido a que la superficie de la sílice mesoporosa se compone de una alta densidad de grupos silanoles después de la eliminación del director de la estructura, esto da una oportunidad para la reacción de silanoles y grupos funcionales dando lugar a su modificación, posteriormente, los grupos funcionales se hacen reaccionar por oxidación brindando propiedades químicas a la sílice para la adsorción de iones metálicos.

La modificación se extiende a una gran variedad de productos químicos que pueden ser inmovilizados en los poros de la sílice mesoporoso, incluidas las enzimas y proteínas.

Las sílices mesoporosas son utilizadas por sus adecuadas propiedades texturales (Área superficial, diámetro de poro, volumen de poro), dando lugar a que esta gran superficie, proporciona una alta concentración de sitios activos para las reacciones (Figura 8).

Después de la modificación de la superficie de la sílice mesoporosa, esta se utiliza como adsorbente, de moléculas orgánicas (Zhao et al., 2005), colorantes (Yan et al., 2006), iones metálico (Katiyar et al., 2005), etc.

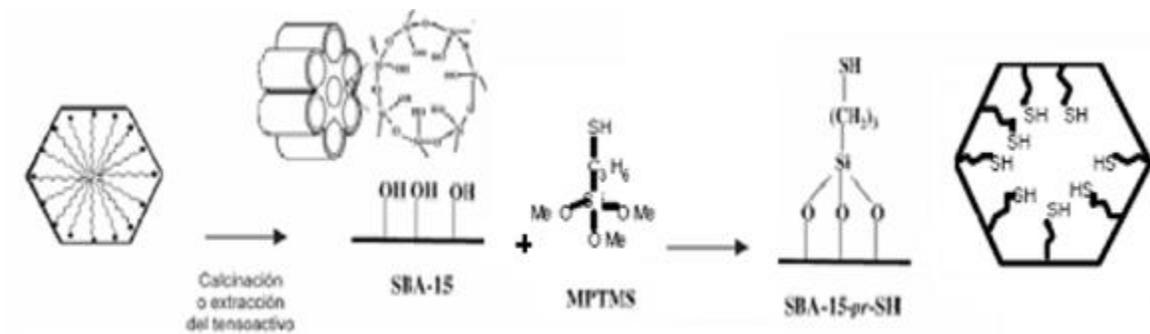


Figura 8. Anclaje del grupo mercapto a la superficie de la SBA-15 (Lam et al., 2006).

Se ha escogido el grupo funcional amino por la ley de Lewis de ácidos fuertes y suaves. (Mattigod et al., 2006).

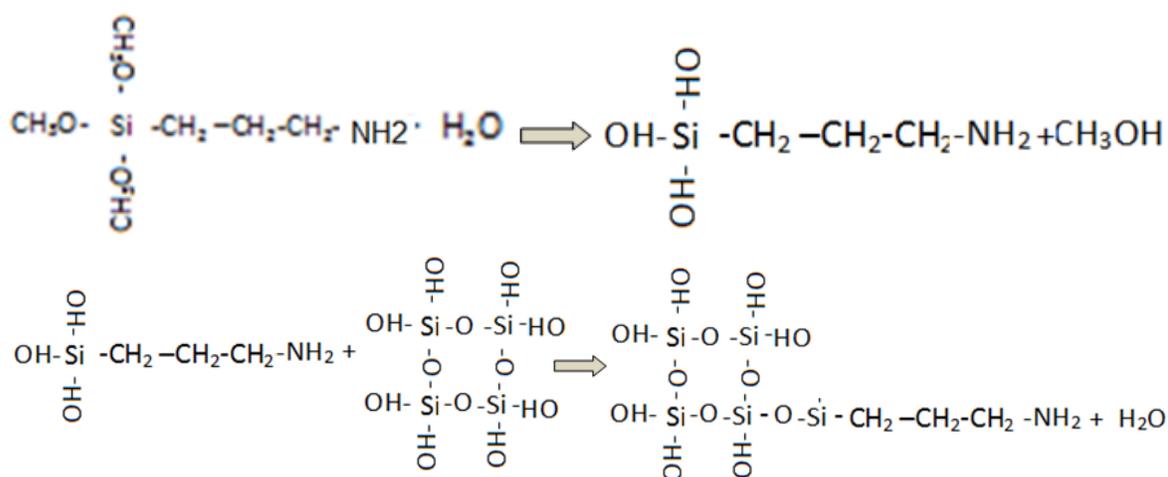
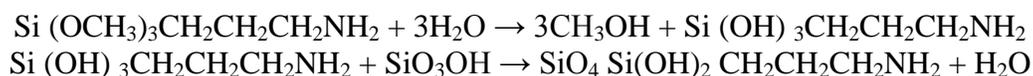
La variación en comportamiento de los materiales de sílices mesoporosas funcionalizadas se deberá a tres situaciones, que son los objetos de estudio del presente trabajo de investigación:

- ✓ A las diferentes propiedades texturales y a la diferente morfología de los poros de las sílices mesoporosas, que influenciarán el grado de interacción entre la superficie de las sílices mesoporosas y los diferentes grupos funcionales.
- ✓ A la diferente naturaleza química de las sílices mesoporosas, debido a su modificación superficial con el grupo funcional amino, debido a que este grupo funcional orgánico puede presentar diferentes tipos de enlaces químicos hacia los iones de metales pesados, lo que se verá reflejado en su selectividad hacia cada uno de los iones metálicos.
- ✓ Al grado de adsorción de los iones metálicos en el interior de los mesoporos de la SBA-15 y SBA-16. Este grado de adsorción, se controlará, por una parte con el contenido (% en mol) del grupo funcional amino y por la otra por los procesos difusivos en el interior de los poros de la SBA-15 y SBA-16.

Lo anterior, permitirá modular el grado de interacción entre los iones de los metales pesados y del grupo funcional superficial en los materiales de sílices mesoporosas, lo que se verá reflejado en la selectividad hacia ciertos iones y sobre todo en la capacidad de adsorción.

2.4.1.- Reacción Química para la obtención sílice amorfa modificada.

2.4.2.- Grupo Amino.



Posteriormente, con estos materiales mesoporosos funcionalizados se podría diseñar membranas de separación, en donde, se esperaría que el grupo funcional superficial presente buenas propiedades de estabilidad térmica y química. Lo que permitirá un apropiado diseño de las membranas de separación. (Junkal et al., 2006; Mavrov et al., 2003).

2.5.- Adsorción.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. Por medio de los materiales mesoporosos funcionalizados serán enlazados químicamente los iones metálicos, eliminándolos de las aguas contaminadas.

El comportamiento de adsorción de un adsorbente depende principalmente del grupo funcional dando lugar a mecanismos diferentes de adsorción, por lo tanto se puede esperar una adsorción selectiva dependiendo de las propiedades electrónicas del grupo funcional.

La selectividad de adsorción está basada en la interacción electrostática entre los iones del metal y el adsorbente. (Lam et al., 2006).

En la adsorción los átomos superficiales atraen las moléculas en la superficie a través de una adsorción química o quimisorción. Este tipo de adsorción tiene la misma característica de una reacción química ya que las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de las fuerzas de valencia del mismo tipo que tiene lugar entre átomos y moléculas. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado adsorción física o menos frecuentemente fisorción. El calor desprendido durante la adsorción física es relativamente bajo, el equilibrio se alcanza rápidamente, siendo fácilmente reversible.

2.5.1.- Mecanismo de adsorción de los iones de Pb^{+2} en los grupos amino.

El efecto del pH en la adsorción del Pb^{+2} la adsorción del metal alcanza la capacidad máxima a pH 5.0 aumentando en pH básicos. A pH bajos, el aminopropyl está protonado. La carga positiva de los grupos funcionales repele al metal. Cuando el pH aumenta, más y más iones H_3O^+ dejan la superficie del adsorbente lo que ocasiona sitios disponibles para la adsorción de $Pb(II)$. En otras palabras, como el pH se vuelve alcalino, la superficie del adsorbente se carga negativamente favoreciendo la adsorción de iones $Pb(II)$, aunque la precipitación de óxido de plomo puede ocurrir también (Singh et al., 1993; Ucurum et al., 2009).

A medida que el aminopropyl no se distribuye uniformemente en la superficie del adsorbente un tamaño mayor de iones pueden conducir a una mayor utilización de los sitios de adsorción relativamente aislados.

Cuando los iones de Pb^{+2} entran en contacto con la superficie de sílice modificada con grupos amino se forman un enlace covalente coordinado entre el grupo amino y el ion metal como se muestra en la (figura 9).

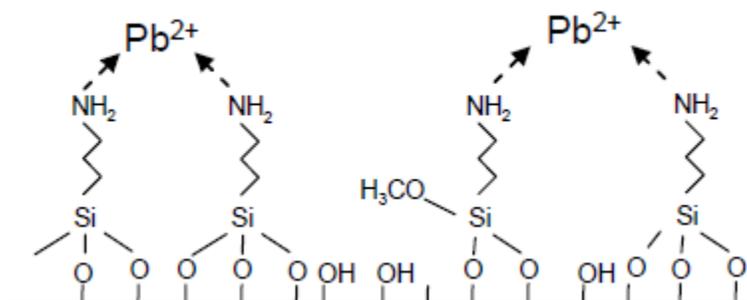


Figura 9. Proceso de adsorción de Pb^{+2} en los grupos amino (Lam Koon Fung, 2006).

2.6.-Hipótesis.

Las adecuadas propiedades texturales (área superficial, diámetro de poro, volumen de poro y morfología del poro) de los materiales mesoporosos de SBA-15 y SBA-16 permitirán una alta funcionalización y estabilización de los grupos amino en la superficie interna de los poros y en consecuencia incrementar su eficiencia en la adsorción de iones de plomo (II) en soluciones acuosas.

2.7.-Objetivos.

2.7.1.-Objetivo General.

Desarrollar mallas moleculares mesoporosas de SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas superficialmente con grupos amino que incrementen la adsorción de iones de plomo (II) en soluciones acuosas.

2.7.2.-Objetivos Particulares.

1. Desarrollar la metodología experimental para la síntesis de las mallas moleculares mesoporosas de SBA-15 y SBA-16, y para la funcionalización con grupos aminos en la superficie interna de sus poros.
2. Determinar las propiedades texturales y estructurales de las mallas moleculares mesoporosas SBA-15 y SBA-16 puras y funcionalizadas con grupos amino.
3. Determinar la estabilidad térmica de los grupos funcionales amino enlazado en la superficie interna de los poros de la SBA-15 y SBA-16.
4. Evaluar la capacidad de adsorción de los materiales mesoporosos funcionalizados en la adsorción de iones de plomo (II) en soluciones acuosas.
5. Establecer una relación funcional entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales mesoporosos funcionalizados y su capacidad de adsorción.

III. METODOLOGIA

3.1.-Ubicación del estudio.

El estudio se realiza en el estado de Querétaro en la Universidad Autónoma de Querétaro en la facultad de Ingeniería (20°35' 24. 20''N, 100°24'44.25''O).

3.2.- Síntesis de las Sílices Mesoporosas.

Las sílices mesoporosas de SBA-15 y SBA-16 se han seleccionado de acuerdo a sus adecuadas propiedades texturales: alta área superficial (m^2/g), diámetro de poro grande (6 - 7 nm) y alto volumen de poro ($1\text{cm}^3/\text{g}$). Lo que permitirá, una apropiada funcionalización superficial y promoverá una mejor interacción entre el soporte funcionalizado y los iones plomo (II). Además, permitirá incrementar la concentración de los grupos amino y con ello mejorar su capacidad de adsorción.

La SBA-15 se preparó de acuerdo al procedimiento descrito por Zhao et al., utilizando el surfactante neutro Pluronic P123 (copolímero de tres bloques, BASF) como agente director de la meso-estructura y tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) como la fuente de sílice, mediante el proceso sol-gel y en medio ácido.

La SBA-16 se preparó de acuerdo al procedimiento descrito por Flodström & Alfredsson, utilizando el surfactante neutro Pluronic F127 (copolímero de tres bloques, BASF) como agente director de la meso-estructura y tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) como la fuente de sílice, mediante el proceso sol-gel y en medio ácido.

3.3.- Modificación Superficial de las Sílices Mesoporosas.

La modificación superficial de la SBA-15 y de la SBA-16 con grupos amino (NH_2), se realizó por el método de post-síntesis, como se indica a continuación: la SBA-15 y la SBA-16 se suspenderán en una solución que contiene el precursor del grupo amino (3-

aminopropil trimetóxisilano, disuelto en etanol). Se utilizarán diferentes cantidades de este precursor. (Byunghwan et al., 2001; seogil et al., 2007).

3.4.-Material primario para la elaboración de Materiales Mesoporosos (SBA-15 y SBA-16).

Material de Laboratorio

- Matraz de vidrio de fondo redondo de tres bocas (500 ml).
- Termómetro (100°C).
- Vaso de Precipitado (250 ml).
- Cajas de Petri.
- Capsulas de Porcelana.
- Probeta (50 ml).
- Pipeta (10 ml).
- Propipeta
- Bomba de Vacío
- Parrilla
- Controlador de T (Termopar).
- Soporte Universal
- Mantilla
- Frasco de Propileno

3.4.1.-Reactivos utilizados para la síntesis de las sílices mesoporosas.

(Tabla 2).

- Pluronic P 123 y Pluronic F127, copolímeros anfifílicos de tres bloques (PEO, PPO, PEO) como agentes directores de la estructura (surfactantes no iónicos).
- Tetraetilortosilicato (TEOS), precursor de la sílice.
- Soluciones acuosas de ácido clorhídrico 4M y 2M, proporciona un ambiente ácido para la reacción entre el director de la estructura (Pluronic P123, F127) y el precursor de la sílice (TEOS).

Tabla 2. Reactivos para la elaboración de las sílices mesoporosas.

Nombre	Marca	Pureza	Observaciones
Pluronic P123	Basf	99.99%	Irritación en ojos y piel
Pluronic F127	Basf	99.99%	Irritación en vías respiratorias, ojos y piel
Ácido Clorhídrico	Baker	38%	Corrosivo
Tetraetilortosilicato	Aldrich	98%	Irritación en ojos y piel
Etanol	Merck	99.99%	Etanol Absoluto
Agua Desionizada	Tecnología y Control Ambiental		

3.5.-Reactivos para la Modificación Superficial de los Materiales Mesoporosos

(Tabla 3)

- ✓ 3-aminopropiltrimetoxisilano
- ✓ Etanol Puro

Tabla 3. Reactivos para la funcionalización

Nombre	Marca	Pureza	Observaciones
3-aminopropiltriethoxisilano	Aldrich	99%	Corrosivo, causa quemaduras.
Etanol	Aldrich	99%	Irritante al Contacto con los ojos y piel

3.6.-Síntesis del material mesoporoso (SBA-15).

El material de sílice mesoporosa SBA-15 se preparó utilizando el surfactante Pluronic P123 como agente director de la estructura y tetraetilortosilicato (TEOS) como la fuente de sílice, mediante el proceso sol-gel y en medio ácido (Figura 10).

A continuación se describe un resumen del procedimiento.

Se pesan 4.8 g de surfactante de pluronic P123, posteriormente se deposita el pluronic 123 en un vaso de precipitados en el cual se disuelve con 112.5 ml de agua desionizada y 75 ml de una solución 4M de HCl a temperatura ambiente y en agitación. Se obtiene una solución del surfactante. La solución se coloca en un matraz de vidrio de fondo redondo de tres bocas, se incrementa la temperatura a 35 °C, la cual se mantiene por una hora y media, (la solución se mantiene en agitación durante el proceso), posteriormente se agrega el TEOS (alcóxido precursor de la sílice SiO₂) y se mantiene a 35°C por 24 horas.

Al término de las 24 horas se lleva a cabo el proceso de madurado. Para lo cuál, la solución se transfiere a un frasco de polipropileno y se cierra, este se introduce en la mufla y se programa a una temperatura a 80°C por 24 horas.

El sólido obtenido se recupera por filtración a condiciones ambientales. Se realizan varios lavados al sólido con agua desionizada para eliminar el exceso de HCl.

El material se seca a temperatura ambiente y después a 110 °C por 24 horas, para eliminar por completo las moléculas de agua contenidas en el material. Se calcina a 500 °C durante 6 horas. En este proceso se eliminan las moléculas orgánicas del surfactante pluronic P123. Finalmente se obtiene la sílice mesoporosa SBA-15.

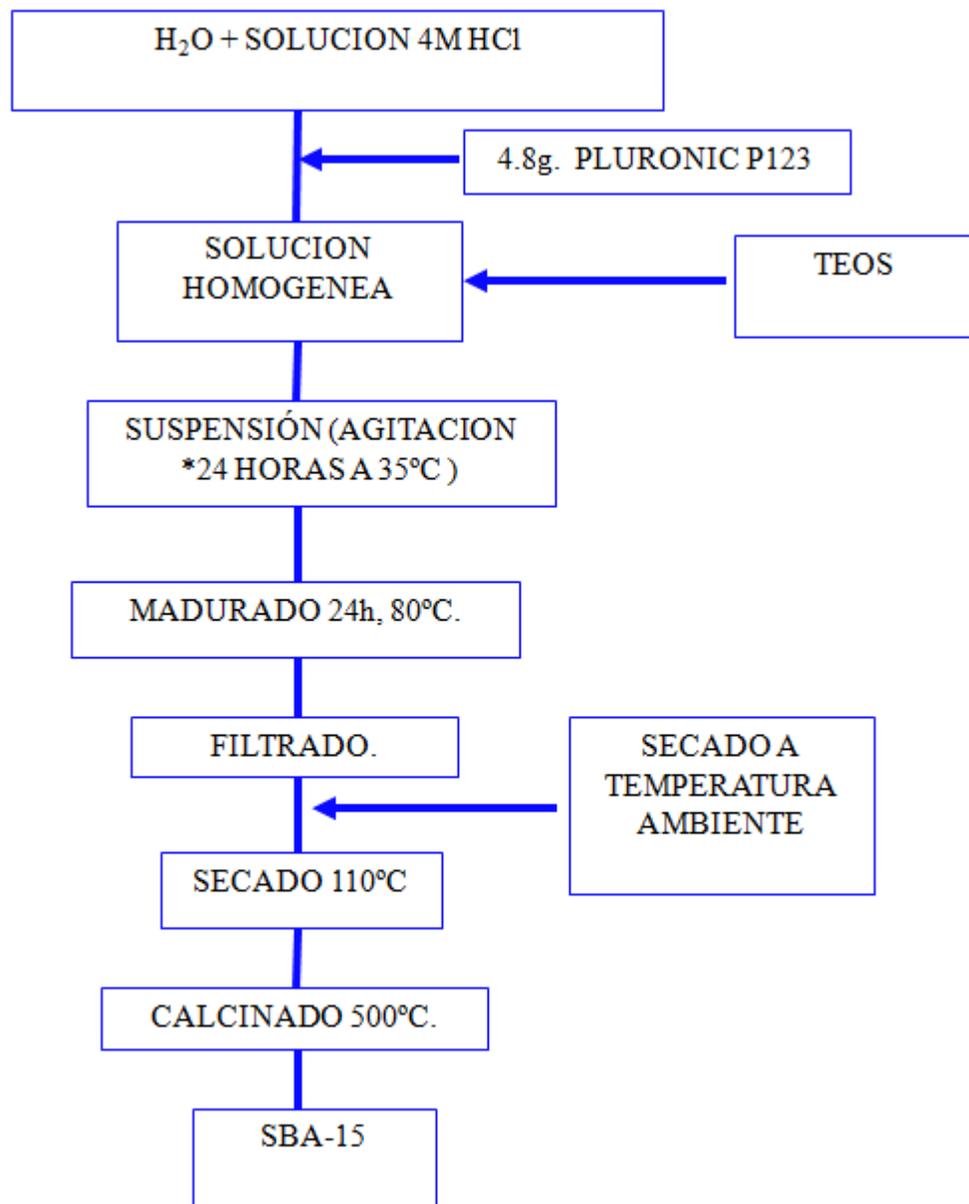


Figura 10. Metodología para la elaboración del Material Mesoporoso SBA-15

3.7.-Síntesis del material mesoporoso (SBA-16).

A continuación se describe un resumen del procedimiento.

Como primer paso se pesan 8 g de surfactante pluronic F127. Posteriormente se deposita el pluronic F127 en un vaso de precipitados en el cual se disuelve con 60 ml de agua desionizada y 240 ml de una solución 2M de HCl a temperatura ambiente y en agitación. Se obtiene una solución del surfactante.

La solución se coloca en un matraz de vidrio de fondo redondo de tres bocas, (la solución se mantiene en agitación durante el proceso), se agrega el TEOS a temperatura ambiente por 24 horas.

Al término del tiempo se lleva a cabo el proceso de madurado. La solución se transfiere a un frasco de polipropileno el cual se introduce en la mufla y se programa a una temperatura de 80°C por 48 horas. El sólido obtenido se recupera por filtración a condiciones ambientales. Se realizan varios lavados al sólido con agua desionizada para eliminar el exceso de HCl.

El sólido se seca a temperatura ambiente y después a 110 °C por 24 horas, para eliminar por completo las moléculas de agua contenidas en el material. Posteriormente se calcina a 500 °C durante 6 horas. En este proceso se eliminan las moléculas orgánicas del surfactante pluronic P123. Finalmente se obtiene la sílice mesoporosa SBA-15 (Figura 11).

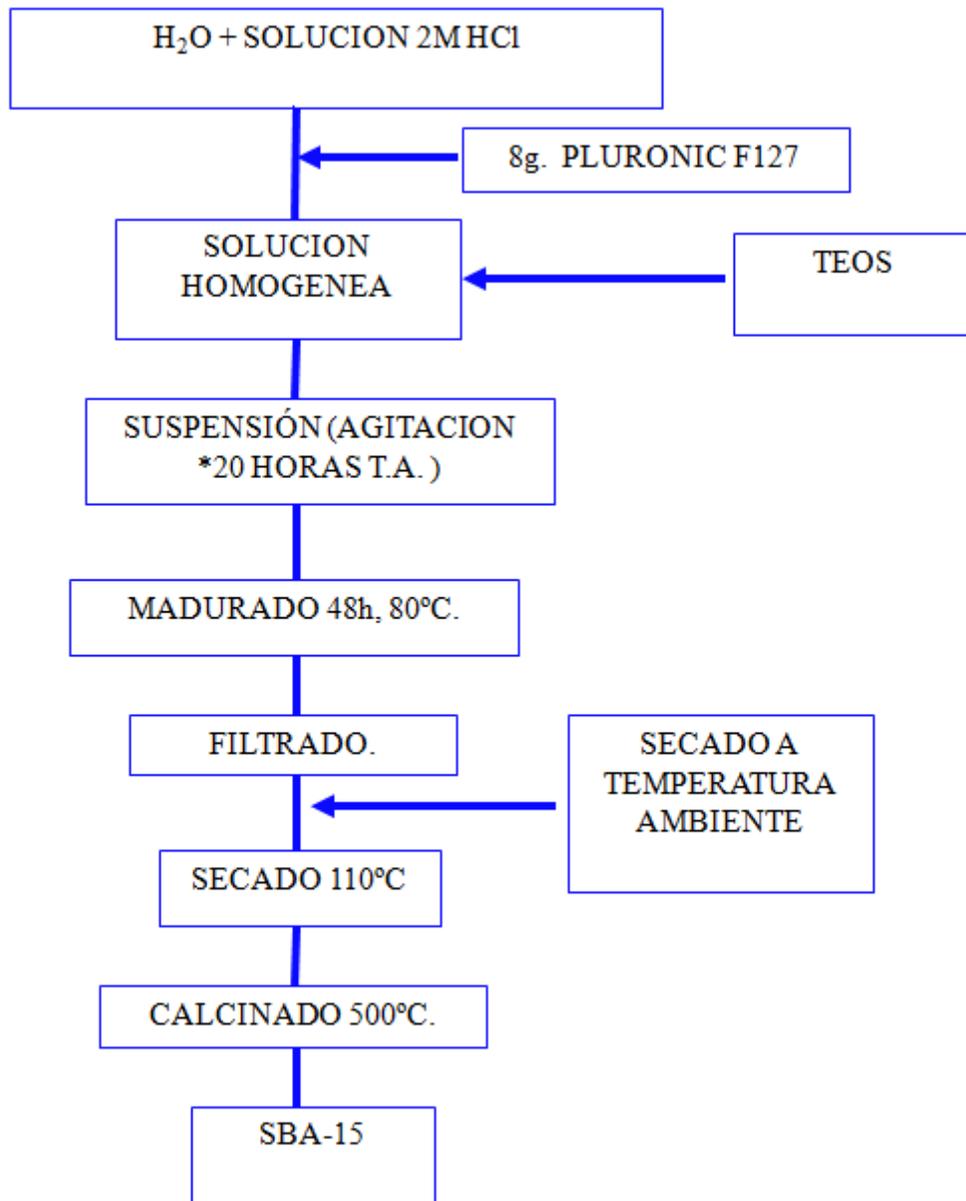


Figura 11. Elaboración del material mesoporoso SBA-16

3.8.-Metodología Para la Modificación Superficial de los Materiales Mesoporosos SBA-15 y SBA-16).

La funcionalización superficial de la sílice mesoporosa SBA-15 se realizó por el método “ex-situ”.

El precursor del grupo NH_2 , fue el APTES. Se utilizaron diferentes cantidades de este precursor, con el propósito de variar la concentración superficial de grupos amino (Tabla 4).

Tabla 4. Concentraciones de los grupos funcionales

Nomenclatura	Concentración del grupo funcional
SBA15-0.2 NH_2	0.2 NH_2
SBA15-0.3 NH_2	0.3 NH_2
SBA15-0.4 NH_2	0.4 NH_2
SBA16-0.2 NH_2	0.2 NH_2
SBA16-0.3 NH_2	0.3 NH_2
SBA16-0.4 NH_2	0.4 NH_2

*0.20 NH_2 APTES = 0.2 mol y 0.8 mol de TEOS

3.8.1.-Procedimiento de modificación superficial de la SBA-15.

A continuación se describe un resumen del procedimiento.

Se pesan 2.3 g de la sílice mesoporosa SBA-15. Por otra parte, en un vaso de precipitados se vierten 2.9 ml de APTES y 31 ml de etanol, la solución se agita a temperatura ambiente por 15 min.

A la solución anterior, se le adiciona los 2.3 g de SBA-15, la suspensión se agita por 45 min. Posteriormente se adiciona a esta suspensión 44 ml de agua desionizada y se mantiene en agitación por 45 min.

La recuperación del sólido se realiza por filtración. Finalmente, se realiza un proceso de secado a 110°C por 16 horas.

Este procedimiento (Figura 12) se repite para cada una de las diferentes concentraciones de APTES 0.2, 0.3 y 0.4 moles de precursor a 0.8, 0.7 y 0.6 moles de TEOS, respectivamente, ya sea para la sílice mesoporosa SBA-15 ó SBA-16.

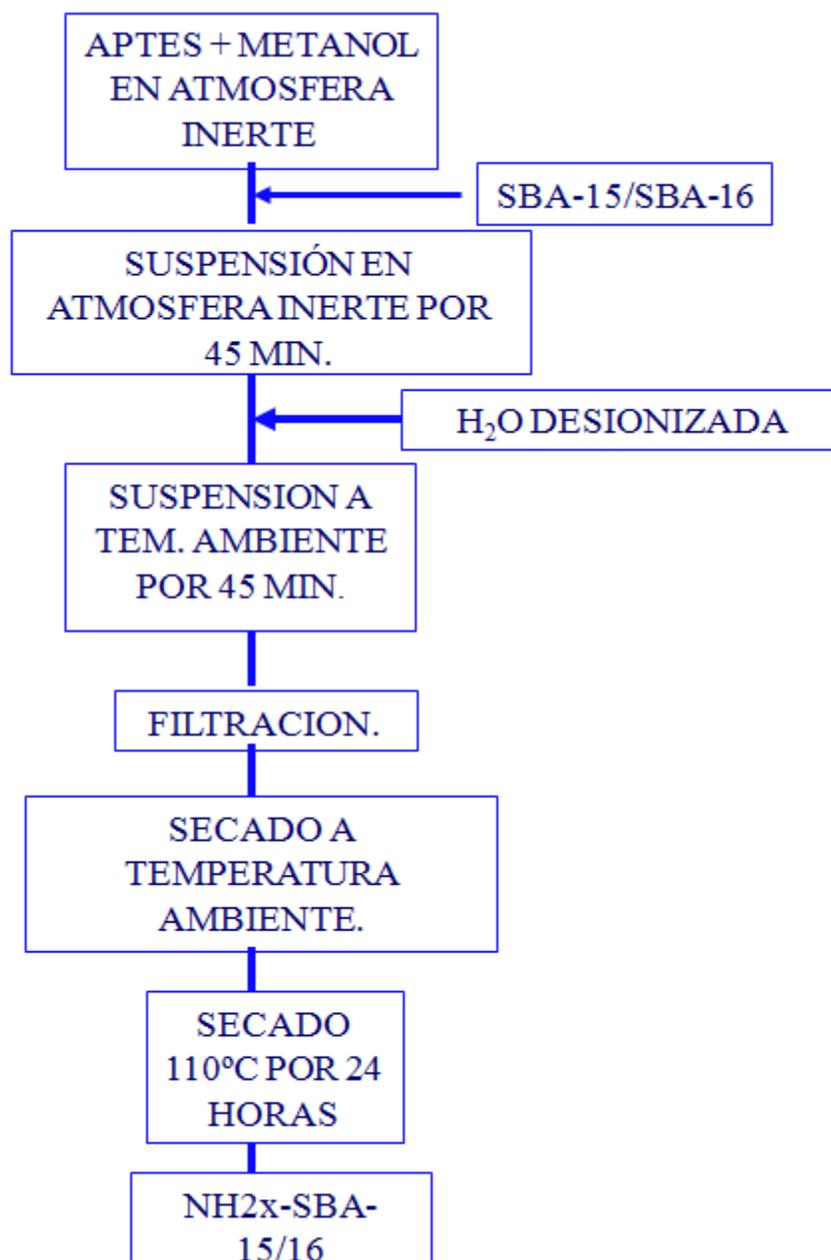


Figura 12. Elaboración de la funcionalización de la SBA-15 con grupos NH₂

3.9.-Caracterización de las sílices mesoporosas puras y funcionalizadas.

3.9.1.-Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las imágenes de SEM de las sílices mesoporosas SBA-15 y SBA-16 se obtuvieron con un microscopio JEOL JSM-6060 LV. Las muestras en forma de pastilla se colocaron en los portamuestras y se recubrieron con carbón.

3.9.2.-Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

Las imágenes de HRTEM de las sílices mesoporosas SBA-15 y SBA-16 se obtuvieron en 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. Las muestras en forma de polvo se colocaron en rejillas recubiertas con carbón.

3.9.3.-Fisiorción de Nitrógeno a 77K: S_{BET} .

Para conocer las propiedades texturales de los materiales mesoporosos, tales como volumen de poro, distribución de poro, área superficial se determinaron las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K en el equipo Micromeritics TriStar 3000. Previo al análisis, la muestra se desgasificó a 200 °C a vacío durante 18 h, para asegurar una superficie seca, limpia y libre de especies débilmente adsorbidas. El área específica de la muestra se calculó de acuerdo a la ecuación de B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) utilizando los datos de la isoterma de adsorción en el intervalo de presiones relativas de $0.03 < P/P^0 < 0.3$. La distribución del tamaño de poro se calculó mediante el método de B.J.H. (Barrett-Joyner-Halenda) y utilizando los datos de la isoterma de desorción. El volumen total de poro se estimó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa de 0.98.

3.9.4.-Difracción de Rayos-X: DR-X.

Para verificar la presencia del arreglo hexagonal y cúbico de los mesoporos en la SBA-15 y SBA-16, respectivamente, se realizó un estudio por difracción de rayos-X a

bajos ángulos en el rango de 2θ de 0 a 5° . Para lo cual se utilizó un difractómetro de rayos-X de la marca Rigaku modelo Miniflext con una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406\text{nm}$).

3.9.5.-Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

Con el propósito de verificar la presencia del grupo funcional amino NH_2 en la superficie de la SBA-15 y SBA-16, a través de sus vibraciones, se realizó la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

Los espectros de vibración de IR de las muestras en polvo, se midieron en un espectrofotómetro Bruker Vector 33, en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} .

3.9.6.-Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en el rango Ultravioleta visible (UV-vis).

Para conocer la cuantificación de la concentración de plomo (II) antes y después de la adsorción, se efectuó el análisis por DRS UV-vis.

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

3.9.7.-Análisis Termogravimétrico: TGA y DTG.

Para evaluar la estabilidad térmica de los grupos funcionales amino en el interior de los poros de los materiales mesoporosos, se realizó un análisis termogravimétrico TGA/DTG.

Los análisis de TGA/DTG se realizaron en un equipo 2950 TGA HR V5.4^a, en un rango de temperatura de 25°C a 600°C y con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Los datos del DTG se obtendrán de la derivada de los datos del análisis térmico TGA.

3.9.8.-Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los espectros fotoelectrónicos de rayos-X del adsorbente funcionalizado antes y después de la adsorción del Pb (II), se registraron en un espectrómetro VG Escalab 200R de electrones equipado con un analizador semiesférico de electrones, utilizando MgK α ($h\nu = 1253,6$ eV, 1 eV = $1,603 \times 10^{-19}$ J) fuente de rayos-X. Después de la desgasificación a 10^{-6} mbar, las muestras se transfirieron a la cámara de bombeo de iones, en el que se mantuvo la presión residual inferior a 4×10^{-9} mbar durante la adquisición de datos. La energía de enlace (BE) del pico de Si 2p a $103,4$ eV se tomó como patrón interno. La precisión de los valores se fue de $\pm 0,1$ eV. Las intensidades de los picos se estima mediante el cálculo de la integral de cada pico después de restar un fondo en forma de S y el montaje del pico experimental a una combinación de Lorentzian / Gaussian líneas (10L/90G). Los contenidos atómicos de la superficie se estimó a partir de las áreas de los picos, ajustado por los factores de sensibilidad correspondientes (Wagner et al., 1979).

3.10.-Adsorción de plomo (II).

3.10.1.-Variables de Estado.

Se llevó a cabo una serie de muestreos y mediciones de las variables de estado: temperatura, pH, tiempo de contacto en la adsorción, concentración de la solución inicial en ppm del ion metálico Pb $^{+2}$, tipo de adsorbente (SBA-15 y SBA-16 modificadas con diferentes concentraciones de grupos amino). De igual forma y para establecer las condiciones adecuadas para la adsorción de este ión metálico, se realizaron mediciones para las mismas variables de estado mediante el diseño experimental como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones experimentales para la adsorción de plomo con NH₂

Soporte	Concentracion NH₂	Concentración Pb⁺² (ppm)	T (°C)	Tiempo de Reacción (min)	pH
SBA-15/16		50		20	1
	0.2	100	35	40	3
	0.3	200	25-30	60	5
	0.4	400	40	80	7
		600		100	
		800		120	

La cuantificación de la concentración de iones plomo (II) antes y después de la adsorción se realizó por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango ultravioleta-visible (UV-vis) y por espectroscopia de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). (Byunghwan et al., 2001; Seogil et al., 2007).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Caracterización de los adsorbentes.

4.2.- Fisisorción de N₂.

En la Figura 13 se muestran las isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno de los materiales SBA15-0.3NH₂, SBA15-0.4 NH₂ y SBA15 pura. La SBA15 modificada con grupos amino, muestra que la presencia de los grupos amino en la superficie de la SBA-15 no modifica su estructura con arreglo hexagonal en los poros que es característica de esta sílice. Todos los materiales exhiben isotermas de tipo IV con una curva de histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Las isotermas muestran una región bien definida en el rango de presiones relativas altas ($0.6 < P/P^0 < 0.8$) que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos uniformes (Tanev P.T, et al., 1995; Zhao D. et al., 1998).

En la Figura 14 se exhiben las distribuciones de los diámetros de poro de las muestras de SBA-15, SBA15-0.3NH₂ y SBA15-0.4 NH₂. Se puede ver claramente que todos los materiales, tanto la SBA-15 como las funcionalizadas con grupos amino, presentan distribuciones de tamaño de poro muy similares alrededor de los 6 nm. Estos resultados indican que se ha logrado una alta dispersión de los grupos funcionales en la superficie interna de los poros de la SBA-15. Lo anterior se demostrará con las altas áreas superficiales que presenten los materiales de SBA-15 funcionalizados.

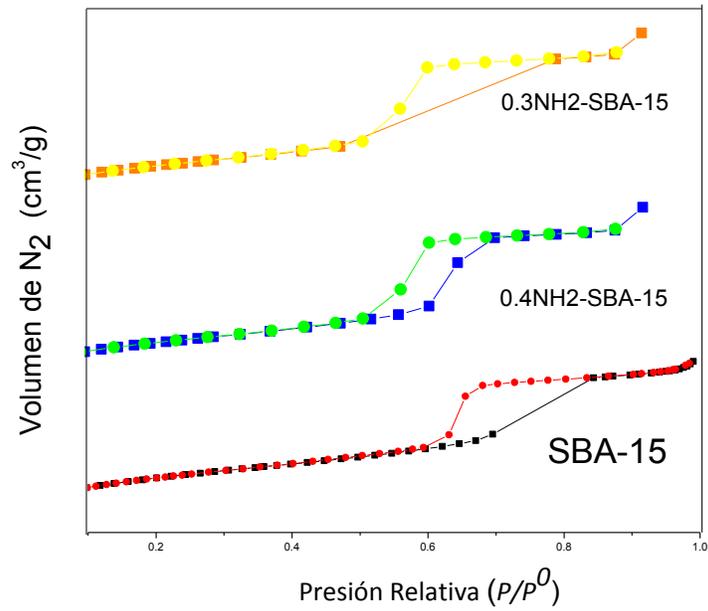


Figura 13. Isothermas de adsorción-desorción del material SBA15 pura y modificada superficialmente con grupos amino.

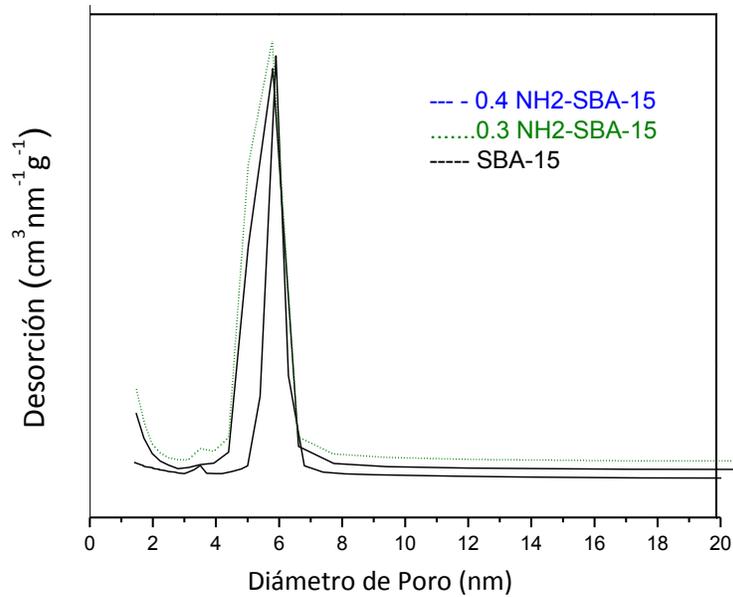


Figura 14. Distribución del diámetro de poro del material SBA15 pura y modificada superficialmente con grupos amino.

En la Figura 15 se presenta la isoterma de adsorción-desorción de N₂ del material de sílice mesoporoso SBA-16 pura y modificada con grupos amino. Como se puede observar en la figura 15, el material SBA-16 exhibe una isoterma de adsorción del tipo IV con una curva de histéresis H2 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Sing et al., 1985).

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 altas ($0.4 < P/P_0 < 0.6$) que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos uniformes. La curva de adsorción-desorción de nitrógeno del material es similar a la reportada en la literatura para el material de sílice mesoporoso SBA-16 con poros tipo cuello de botella (Van Deer Voort et al., 2002; Kim et al., 2004). La SBA-16 modificada con las diferentes concentraciones de APTES muestran una isoterma y una histéresis similar a la de la SBA16 pura, esto nos indica que la incorporación de los grupos amino no altera la estructura de la sílice manteniendo sus características texturales, es decir, área superficial, diámetro y volumen de poro, como lo podemos observar en la tabla 6

La Figura 16 muestra la distribución del tamaño de poro del material de sílice mesoporoso SBA-16 pura y funcionalizada con grupos amino. La distribución se calculó con los datos de la isoterma de desorción mediante el método B.J.H. y el material de sílice mesoporoso SBA-16 muestra una distribución uniforme en el tamaño de poro, centrado aproximadamente en 3.4 nm, características del material mesoporoso con arreglo cubico en los poros. También, los materiales de SBA-16 funcionalizados con grupos amino, presentan una distribución de tamaño de poro centrado aproximadamente en 3.4 nm, muy similar a la de la SBA-16 pura, indicando una alta dispersión de los grupos funcionales amino en la superficie interna de los poros de la SBA-16.

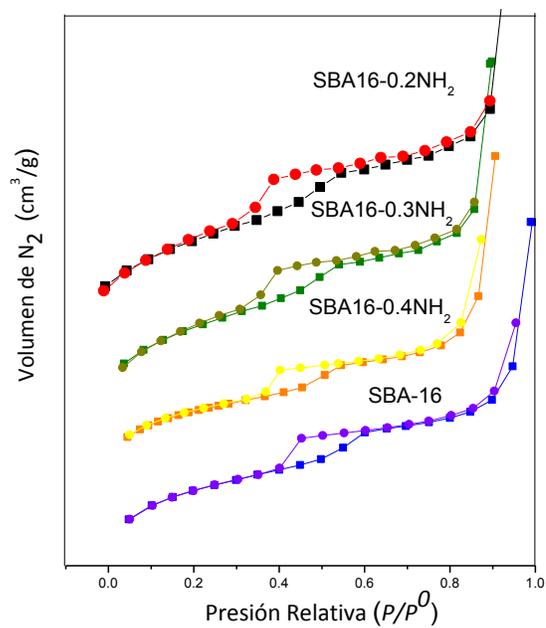


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción del material SBA16 pura y modificada superficialmente con grupos amino.

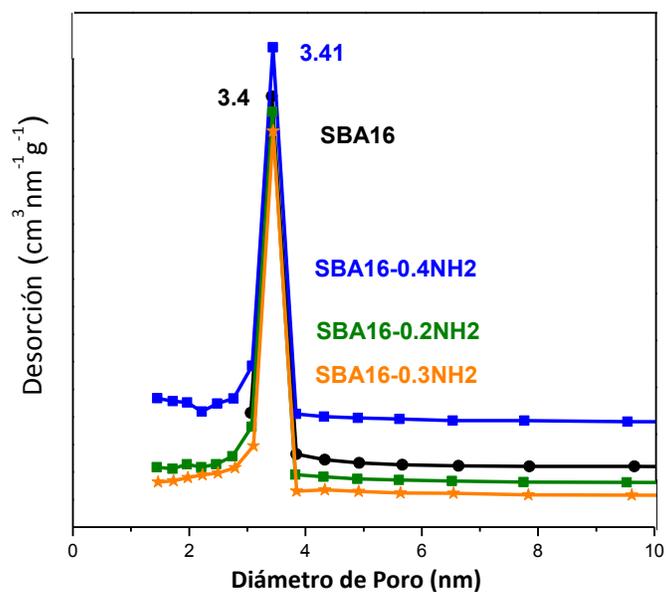


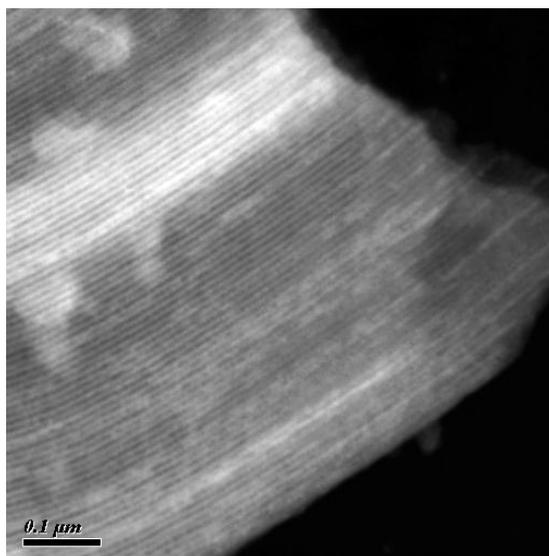
Figura 16. Distribución del diámetro de poro del material SBA16 pura y modificada superficialmente con grupos amino.

Tabla 6. Propiedades Texturales de los materiales mesoporosos puros y funcionalizados

Material	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
SBA-15	933.4	0.841	5.91
SBA-16	865.2	0.628	3.82
SBA15-0.3NH ₂	475.2	0.678	5.7
SBA15-0.4NH ₂	469.8	0.692	5.7
SBA16-0.2NH ₂	524.9	0.432	3.41
SBA16-0.3NH ₂	499.9	0.423	3.41
SBA16-0.4NH ₂	524.1	0.411	3.41

4.3.- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La micrografía electrónica de transmisión (TEM) verificó los resultados de la estructura hexagonal en los poros en la SBA-15 sintetizada. La Figura 17 muestra las imágenes de TEM de la muestra SBA15-0.3NH₂. Una disposición hexagonal bien ordenada de mesoporos se puede ver cuando el haz de electrones es paralelo al eje principal de los poros cilíndricos. Cuando el haz de electrones es perpendicular al eje principal, la presencia de los poros paralelos nanotubular de la matriz SBA-15 se ponen de manifiesto.



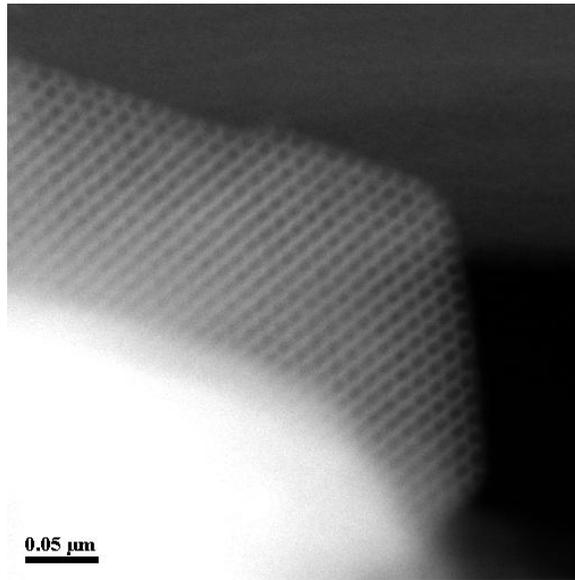


Figura 17. Imágenes de TEM del adsorbente SBA15-0.3NH₂, muestra los poros paralelos nanotubular (arriba) y bien ordenada de matriz hexagonal de mesoporos del soporte SBA-15 (abajo).

La imagen obtenida por HRTEM del material de sílice mesoporoso SBA-16 sintetizado se presenta en la Figura 18. En ella se puede observar que el material de sílice mesoporosa SBA-16 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 (Flodström y Alfredsson, 2003).

En la figura 19 se muestra el HRTEM del material SBA-16 modificado con grupos amino (SBA16-0.3NH₂) y como podemos observar la estructura cúbica no se modifica ni se distorsiona con la presencia de los grupos amino, lo que está de acuerdo con los resultados de S_{BET} , los cuales indicaron la conservación de la estructura mesoporosa de la SBA-16.

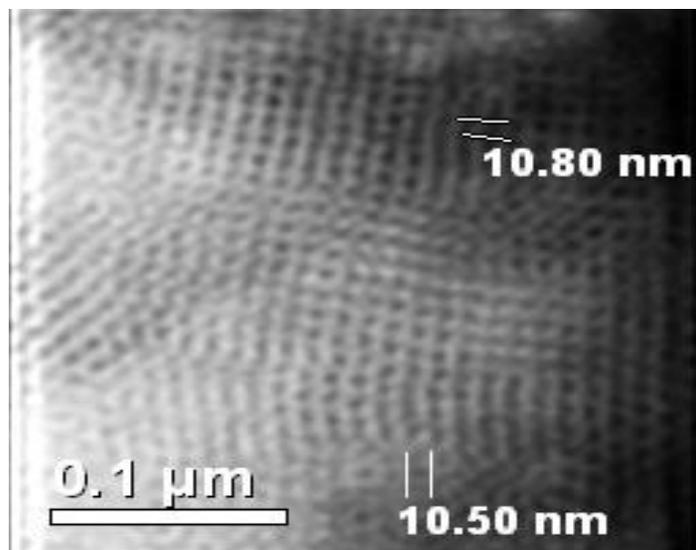


Figura 18. Imagen de HRTEM del material de sílice mesoporoso SBA-16.

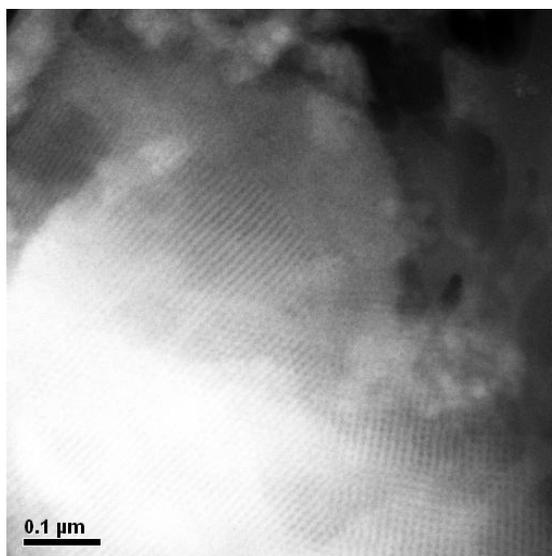


Figura 19. HRTEM del material mesoporoso modificado superficialmente con grupos amino SBA16-0.3NH₂

4.4.-Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La Figura 20 muestra la imagen de SEM del material de sílice mesoporoso SBA-15. En ella se evidencia que las partículas de la SBA-15 tiene la forma de cilindros curvados de

tamaño altamente uniforme (aproximadamente de 400-500 nm de diámetro y de 1-1.2 μm de longitud).

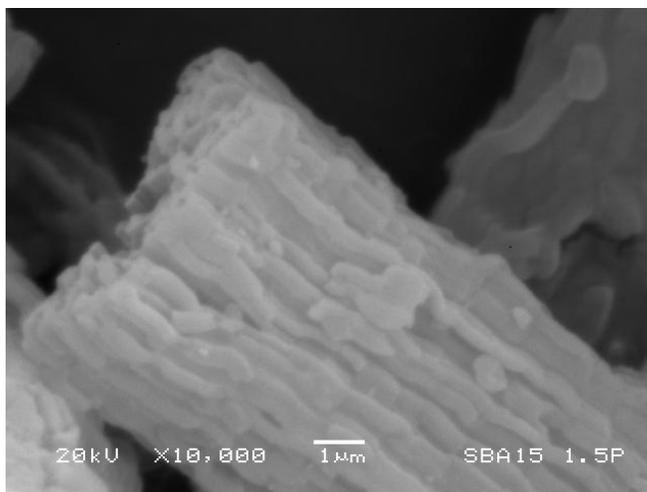


Figura 20. Muestra la imagen de SEM para la sílice mesoporosa SBA-15.

La Figura 21 muestra la imagen de SEM del material de sílice mesoporosa SBA-16. En ella se evidencia que las partículas del material de sílice SBA-16 tiene la forma de esferas de tamaño altamente uniforme (aproximadamente de 5.0 μm de diámetro).

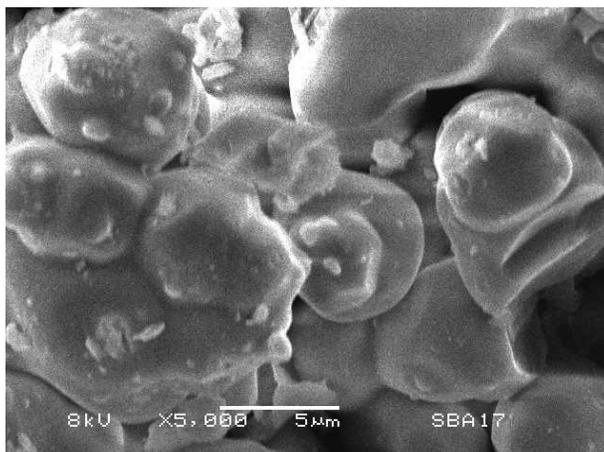


Figura 21. Imagen de SEM del material de sílice mesoporoso SBA-16.

4.5.-Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

La Figura 22 muestra el espectro de IR de la sílice mesoporosa, SBA-15, donde se observa un espectro típico de la sílice (SiO_2). Las bandas a 811 y 1087 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones simétricas y antisimétricas del enlace Si-O-Si. La banda a 463 cm^{-1} se ha asignado a la vibración de torsión del enlace Si-O-Si. La banda a 967 cm^{-1} pertenece a la vibración del grupo silanol (Si-OH). La banda a 1635 cm^{-1} corresponde al H_2O libre. Finalmente, la banda ancha e intensa centrada en 3442 cm^{-1} se asigna a la superposición de las vibraciones correspondientes tanto del H_2O físicamente adsorbida como a grupos silanoles. Las asignaciones anteriores se realizaron con base a lo reportado en la literatura (Zhao, Chmelka et al., 1998). Estas mismas bandas se presentan en la SBA-16 como se aprecia en la Figura 23 ya que los dos materiales son puramente sílice, difiriendo solo en la estructura del arreglo de los poros.

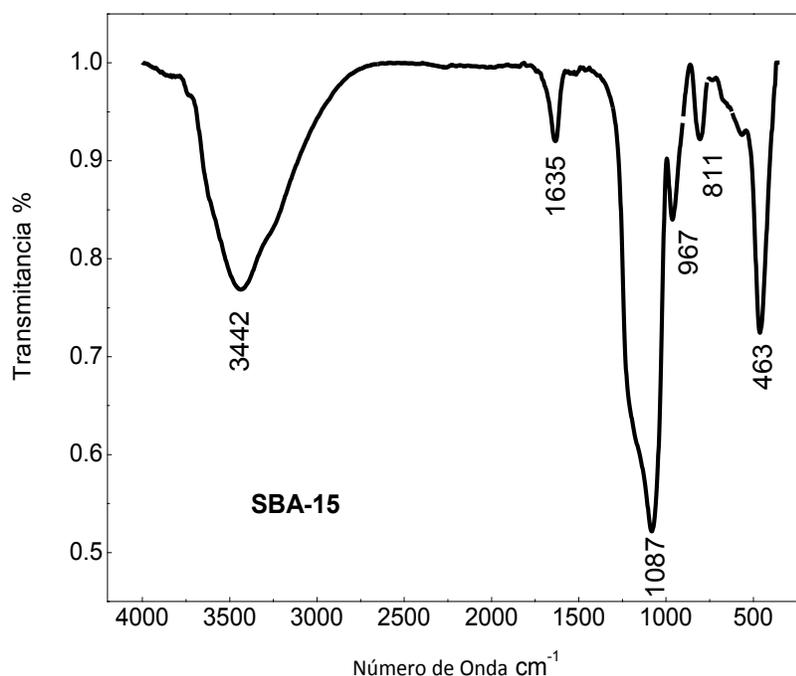


Figura 22. Espectro infrarrojo del soporte SBA-15.

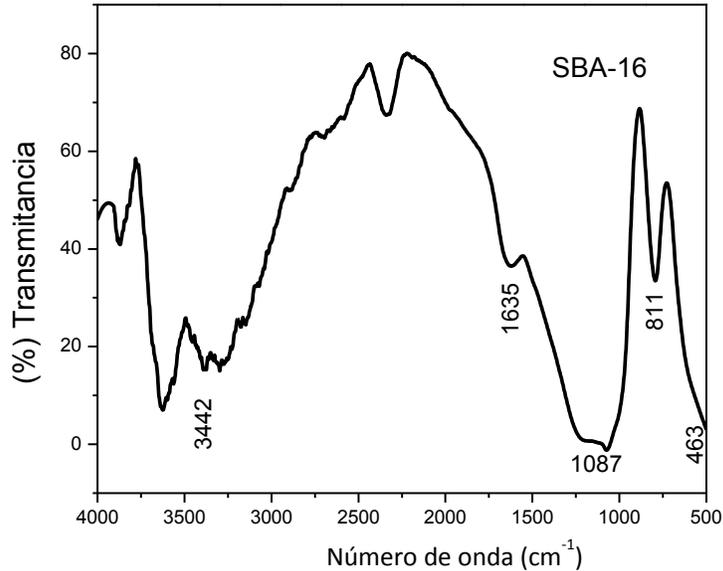


Figura 23. Espectro infrarrojo del soporte SBA-15

En las Figura 24 a), muestra los espectros de IR de la SBA-15 funcionalizada superficialmente con grupos amino XNH₂-SBA-15. En ellas se pueden observar las bandas características que corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-C de estiramiento en 680-690 y 1200 -1250 C-H (2937 y 2860 cm⁻¹) que corresponden a los grupos metilenos, N-H (1558, 950 y 3270 cm⁻¹), C-N (1650 cm⁻¹). Estos resultados indican la presencia de los grupos -NH₂ en la superficie de la SBA-15. (Figura 24 b), c) muestran los picos representativos del grupo amino a diferentes rangos)

En el caso del soporte mesoporoso SBA-16 ocurren picos similares ya que solamente cambia el soporte que es puramente sílice mostrando de igual manera los bandas correspondientes a las vibraciones típicas del SiO₂ así como el grupo funcional amino (Figura 25 a), b)).

En la tabla 7 se muestran las vibraciones características del soporte (SBA15 ó SBA16) y del material híbrido funcionalizado con grupos amino.

Tabla 7. Vibraciones características del material puro y modificado

Especie Química	Vibración	Número de Onda (cm^{-1})
Si-O-Si	Simétrica	811
Si-O-Si	Asimétrica	1087
Si-O-Si	Torsión	463
Si-OH	Estiramiento	963
H-O-H	Flexión	3442
H-O-H	Estiramiento	1635
C-H	Flexión	2937 y 2860
Si-C	Estiramiento Simétrica	680-690
Si-C	Estiramiento asimétrica	1200-1250
N-H	Estiramiento	950, 1558 y 3270
C-N	Estiramiento	1650

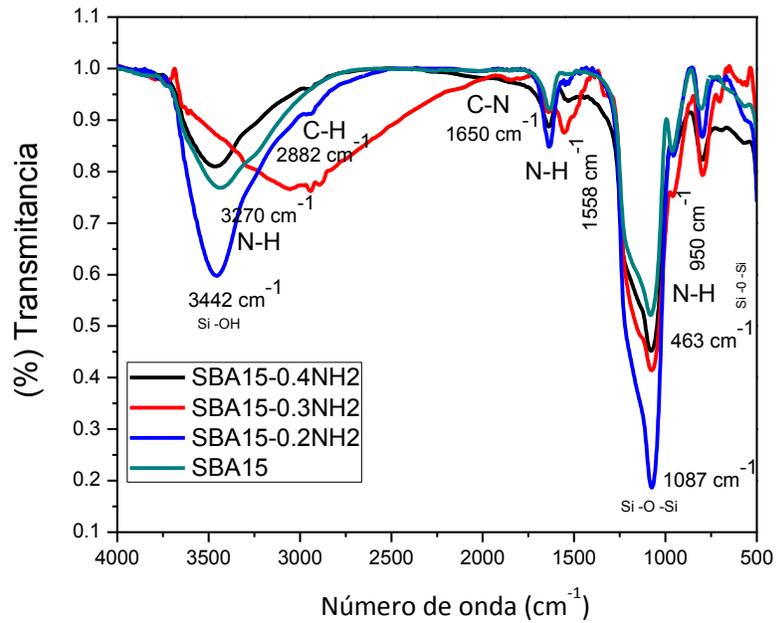


Figura 24 a). Espectro infrarrojo del soporte SBA15-XNH₂

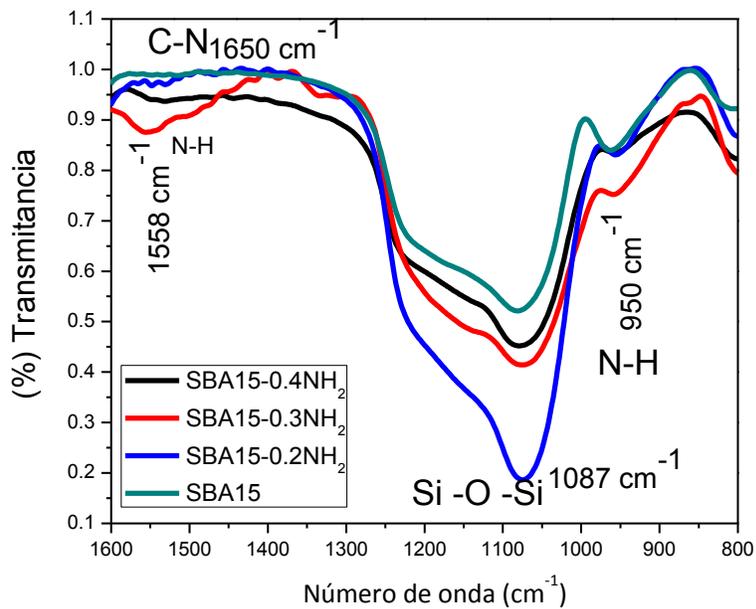


Figura 24 b): Espectro infrarrojo del soporte SBA15- XNH₂ en el rango de 800 a 1600 cm⁻¹

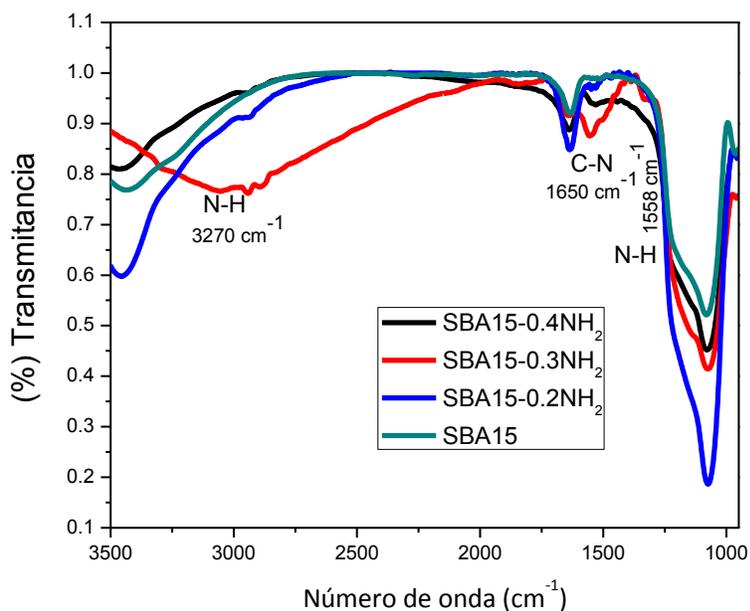


Figura 24 c): Espectro infrarrojo del soporte SBA15-XNH₂ en el rango de 1000 0 3500 cm⁻¹

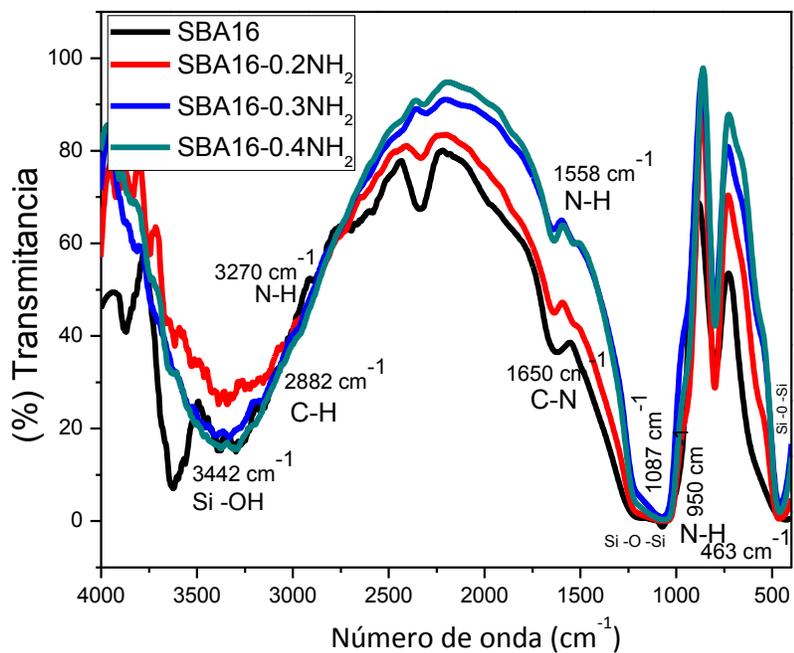


Figura 25 a). Espectro infrarrojo del soporte SBA16-XNH₂

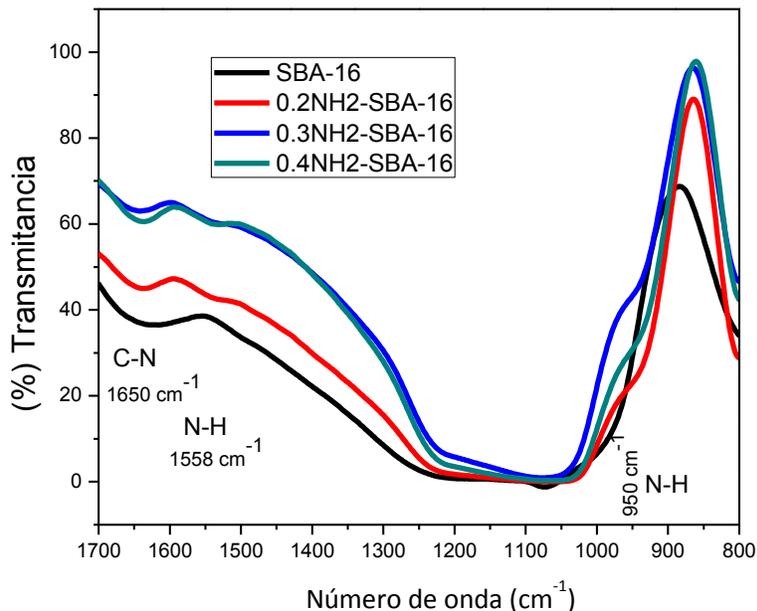


Figura 25 b): Espectro infrarrojo del soporte SBA16-XNH₂

4.6.-Difracción de rayos-X (DRX).

La Figura 26 muestra los difractogramas de rayos X a ángulos bajos de las muestras SBA15-0.4NH₂, SBA15-0.3NH₂, SBA15-0.2NH₂ y SBA15. Como se ve en esta figura, todas las muestras SBA-15-NH₂ muestran tres picos bien definidos de difracción típicos, que se asocian con una simetría bi-dimensional p6mm hexagonal de los poros de la SBA-15: una reflexión intensa centrada aproximadamente en $2\theta \approx 1.0$ y dos picos de baja intensidad en aproximadamente $2\theta \approx 1.7$ y 2.0° , lo que puede ser mostrado como las reflexiones en hkl (100), (110) y (200), respectivamente (Grieken et al., 2009). Por lo tanto, se podría deducir que la estructura mesoporosa de la SBA15 no sufrió modificación después de su funcionalización con grupos amino. Sin embargo, se puede observar que la posición de la reflexión correspondiente a la SBA-15 (1° en 2θ) se desplaza ligeramente a mayores ángulos (1.1° en 2θ) cuando la SBA-15 está funcionalizada superficialmente. Este resultado indicó que la funcionalización SBA15 se produce dentro de su estructura

mesoporosa, de modo que el grupo funcional amino se encuentra sobre la superficie interna del adsorbente SBA-15.

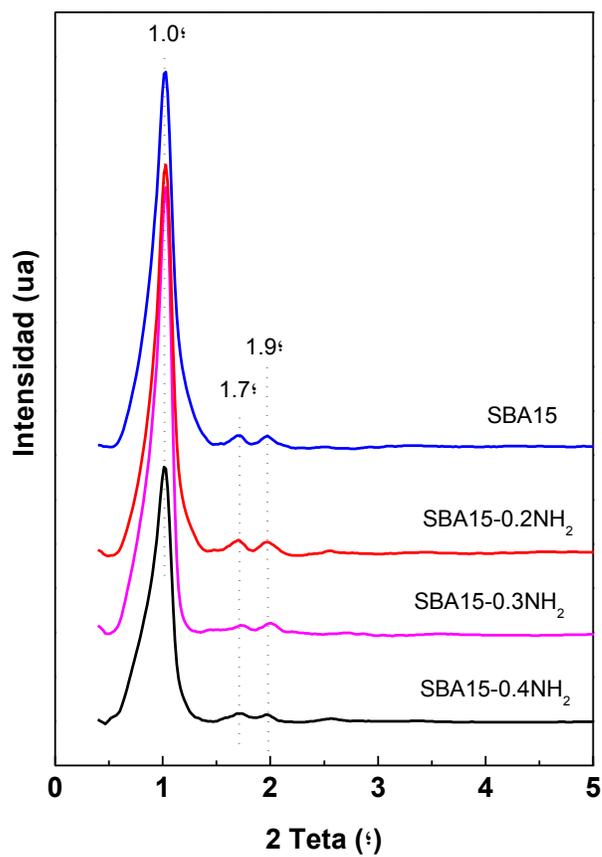


Figura 26. Difractograma de los materiales SBA15-XNH₂ a bajos ángulos

La Figura 27 muestra los difractogramas de rayos X a ángulos bajos de las muestras SBA16-0.4NH₂, SBA16-0.3NH₂, SBA16-0.2NH₂ y SBA16 pura. Como se ve en esta figura, todos los materiales muestran una primera reflexión muy intensa en aproximadamente en 0.9° en 2θ, seguida por otras dos reflexiones muy débiles en 1.2° y 1.5° en 2θ, que de acuerdo a la literatura corresponden a las reflexiones (1 0 0), (2 0 0) y (2 1 1), respectivamente, asociadas con la simetría cúbica (Van Deer-Voort et al., 2002; Kim et al., 2004).

De igual forma que en el caso de la SBA-15, se puede observar que la posición de la reflexión correspondiente a SBA15 (0.9° en 2θ) se desplaza ligeramente, sin embargo los dos picos débiles se desplazan a ángulos mayores, lo que indica la funcionalización del material mesoporoso.

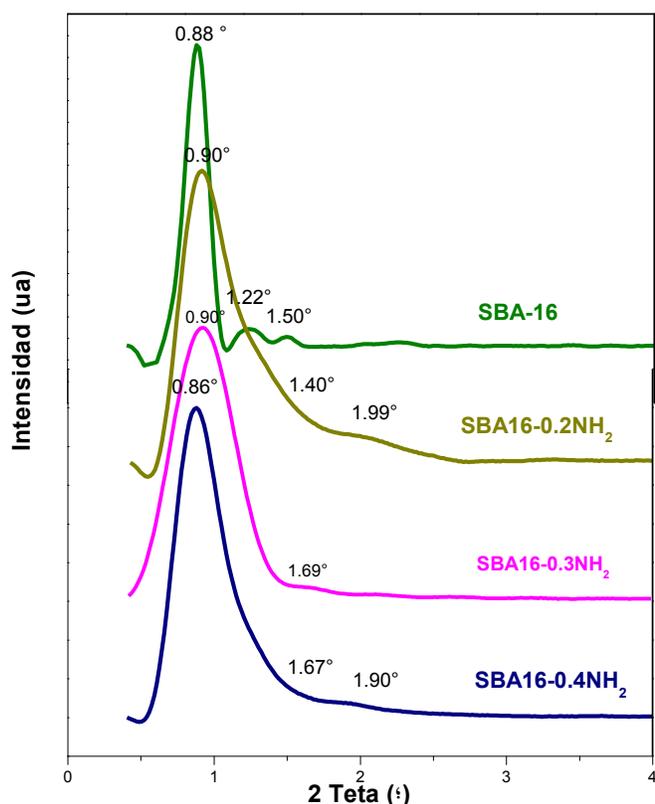


Figura 27. Difractograma de los materiales SBA16-XNH₂ a bajos ángulos

4.7.-Análisis Termogravimétrico (TGA-DTG).

En la Figura 28 se presenta la curva de TGA y DTG de la SBA-15. La pérdida total de peso fue aproximadamente del 10% en peso, desde la temperatura ambiente hasta 600°C. Presenta un primer pico en 45 °C y un segundo pico muy amplio y débil centrado en 250 °C, que corresponden a la deshidratación y a la deshidrolización de la sílice (SiO₂), respectivamente (Flodström & Alfredsson ; 2003).

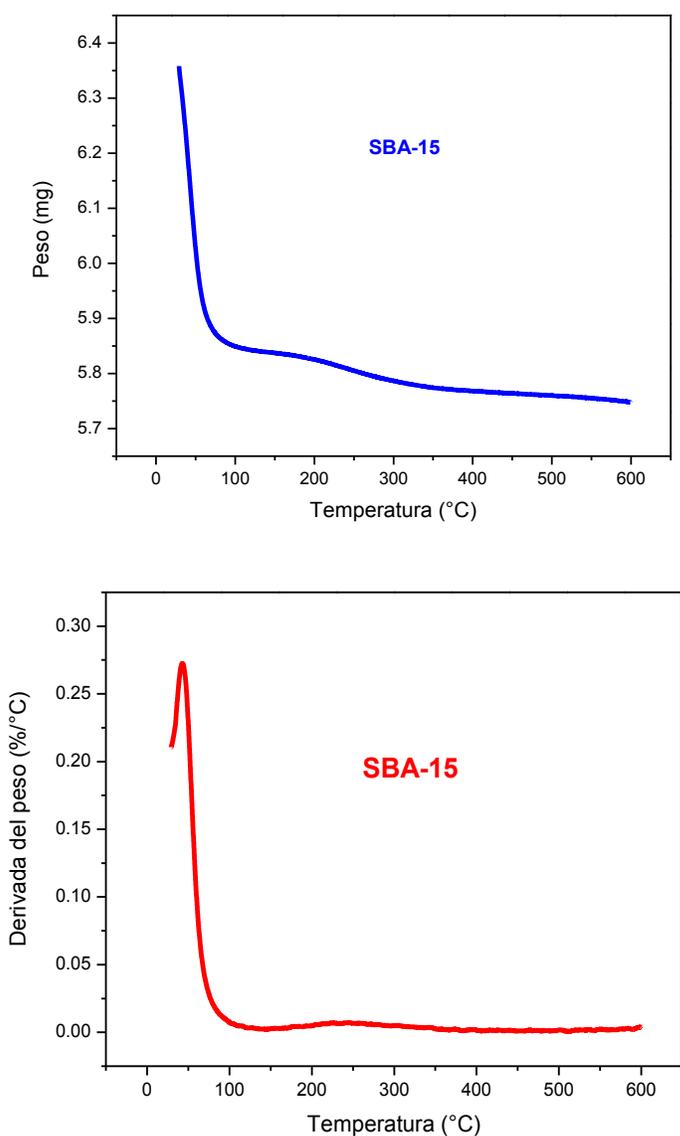


Figura 28. Termograma de TGA-DTG del material SBA-15.

La Figura 29 presenta la curva de TGA de las muestras 0.2NH₂-SBA15, 0.3NH₂-SBA15, 0.4NH₂-SBA15 y SBA15 pura. Las isotermas muestran un primer punto de inflexión en aproximadamente 45°C y otros dos puntos de inflexión en aproximadamente 298 y 317°C. El primer pico se relaciona con la pérdida de agua debido a la deshidratación de la SBA-15 y los otros dos picos se relacionan con la descomposición del grupo amino y de los grupos metilenos, que toma lugar en dos etapas. El DTG de los materiales se muestran en la Figura 30 donde se pueden apreciar los picos definidos de la descomposición del grupo amino con respecto a la curva de la SBA-15 pura.

Los resultados del análisis termogavimétrico demuestran la presencia de los grupos funcionales en la superficie de la SBA-15 e indica claramente que estos grupos tienen alta estabilidad térmica (se descomponen por arriba de los 250°C) (Figuras 29 y 31). Al igual que lo que ocurre para las muestras SBA16-0.2NH₂ SBA16-0.3NH₂ SBA16-0.4NH₂ y la SBA-16 pura. (Figura 31 TGA y Figura 32 DTG).

En resumen, las sílices mesoporosas (SBA-15 y SBA-16) le dan estabilidad térmica a los grupos funcionales amino.

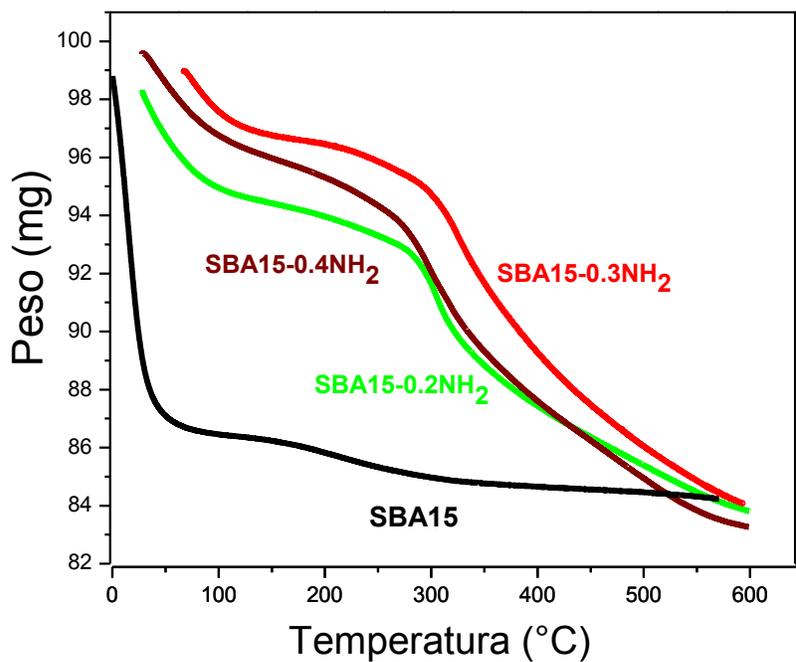


Figura 29. TGA del material SBA15-XNH₂.

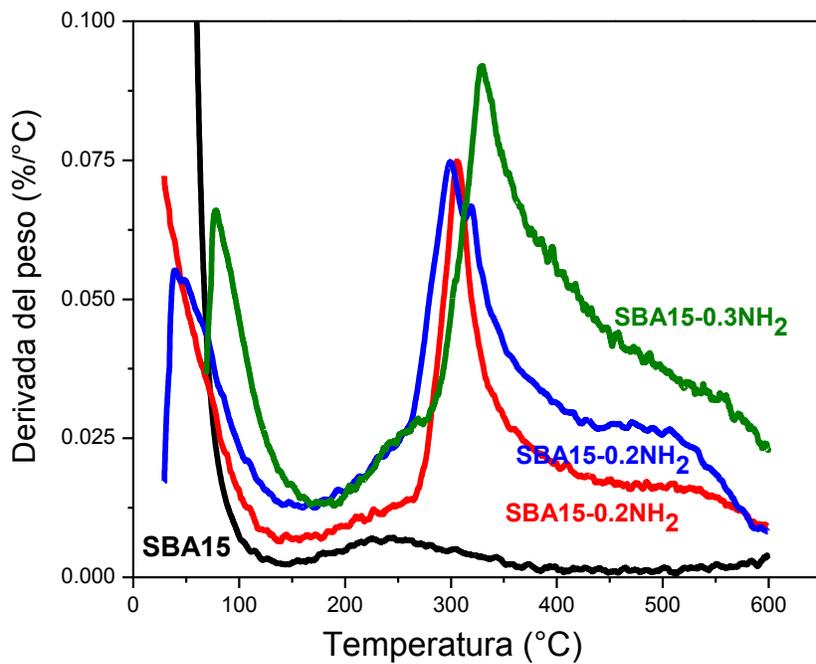


Figura 30. DTG del material SBA15-XNH₂.

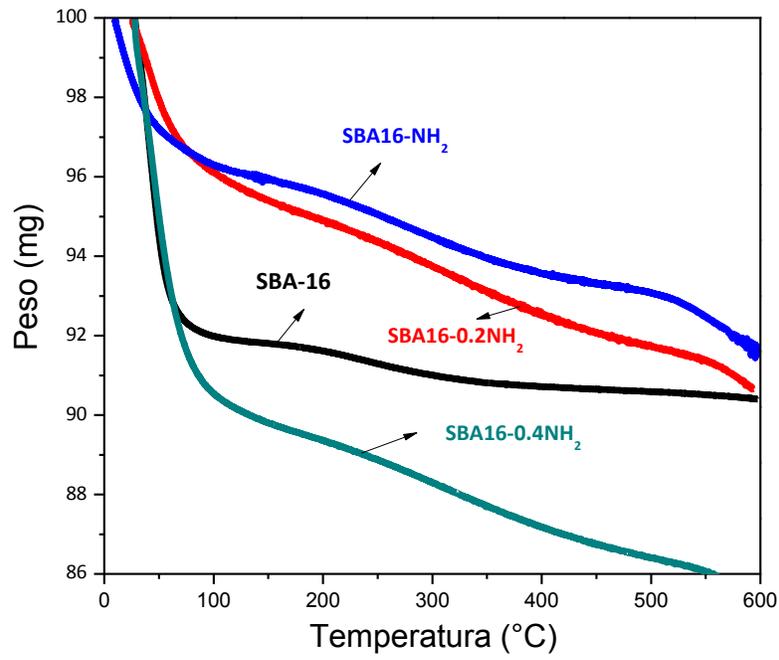


Figura 31. TGA del material SBA16-XNH₂.

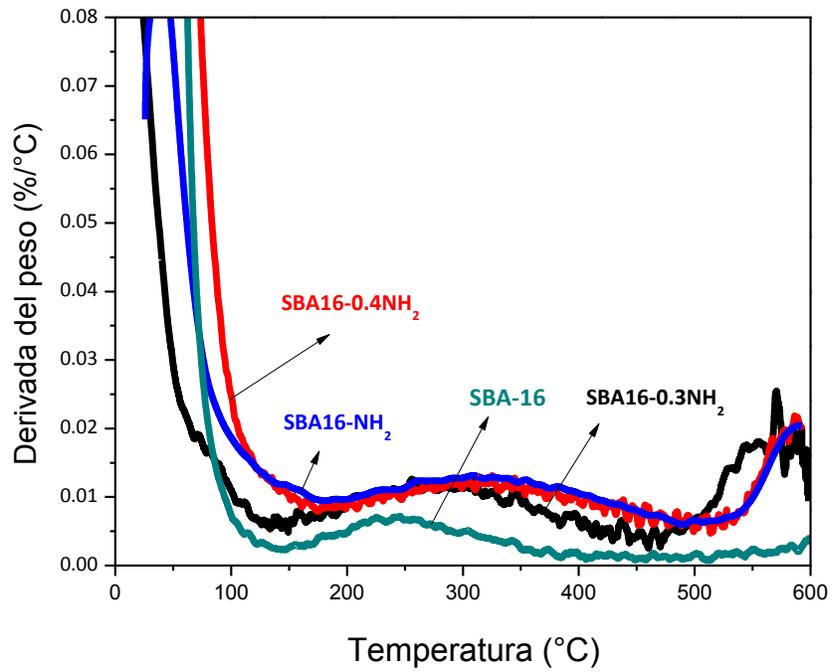


Figura 32. DTG del material SBA16-XNH₂.

4.8.-Evaluación de las capacidades de adsorción.

4.8.1-Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplada (ICP-AES).

4.8.2.- Determinación de la Concentración Óptima del grupo amino en el soporte mesoporoso (SBA-15/16).

El comportamiento de la concentración de grupos amino en la adsorción de iones de Pb (II) se realizó a las siguientes condiciones: pH natural, a 30 °C durante 1 h y una solución de 200 ppm de Pb(II). Como se muestra en la Figura 33, la adsorción aumenta cuando la relación de TEOS/APTES disminuye, debido a un aumento de aminopropil presente en la estructura. La adsorción alcanza un máximo cuando la relación molar del adsorbente TEOS/APTES es de 3.3 (SBA15-0.3NH₂), y el porcentaje de adsorción máxima fue de aproximadamente el 90% de los iones de plomo. Además, aumentando aún más el contenido de grupos amino tuvo un efecto insignificante sobre la adsorción de iones Pb (II). Por lo tanto, la relación óptima del adsorbente TEOS/APTES para la adsorción de iones de Pb (II) se consideró de 3.3.

En el caso del uso del soporte de SBA-16, este presenta un comportamiento similar, pero con una capacidad de adsorción mayor que para el caso de la SBA-15, como se puede apreciar en la Figura 34. Esto se debe a la morfología de los poros del soporte, es decir, a la estructura cúbica en los poros del material mesoporoso SBA-16, presentando un adsorción máxima en SBA16-0.3NH₂ con un 99.99% de adsorción de iones Pb(II) en las mismas condiciones de reacción para el material SBA15-0.3NH₂.

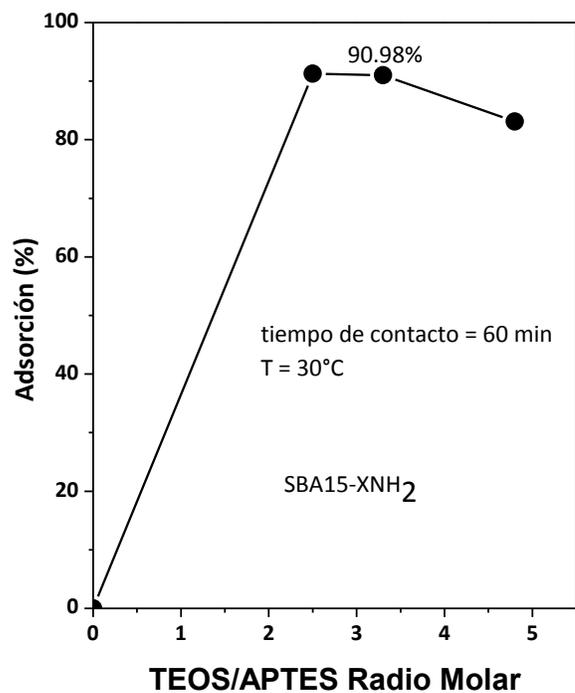


Figura 331. Adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C por 1h, utilizando el adsorbente SBA15-XNH₂.

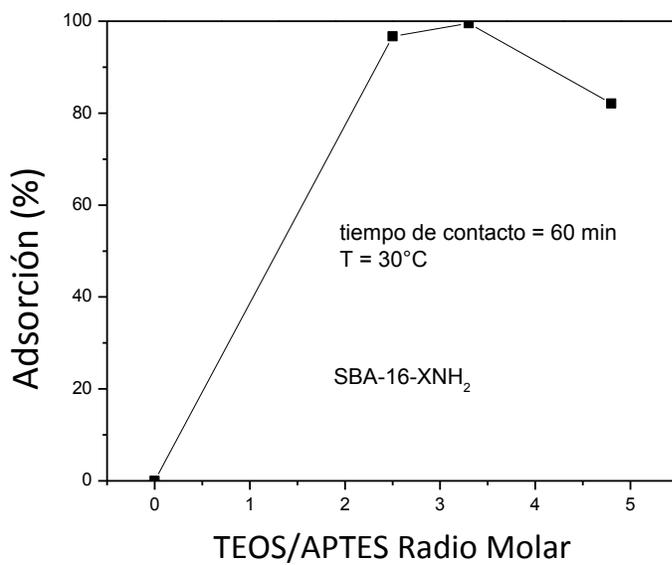


Figura 34. Adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C por 1h, utilizando el adsorbente SBA16-XNH₂.

4.8.3-Determinación de los Parámetros de Adsorción.

Para los adsorbentes con las mayores capacidades de adsorción de iones de Pb (II), en los cuáles se tiene una relación de TEOS/APTES de 3.3, tanto para la SBA-15 como para la SBA-16 (SBA15-0.3NH₂, SBA16-0.3NH₂), se realizó una serie de experimentos con el propósito de determinar las condiciones óptimas de adsorción, como el pH de la solución, el tiempo de contacto y la concentración inicial de plomo en solución.

Los adsorbentes con las más altas capacidades de adsorción de iones de Pb (II), se recuperaron por filtración y se analizaron mediante las técnicas de UV-VIS y XPS, a fin de determinar la naturaleza de los sitios de la adsorción.

El efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción del material funcionalizado SBA15-0.3NH₂ ó SBA16-0.3NH₂ se efectuó para tiempos de adsorción dentro del rango de 20-120 min, bajo pH natural (de 5) y a tres diferentes temperaturas de 30, 35 y 40 ° C (para el caso de la SBA15-0.3NH₂, con el soporte de SBA-16 se mantuvo la temperatura a 30°C). Independientemente de la temperatura de adsorción, se observó que la adsorción inicial de Pb (II) fue rápida en SBA15-0.3NH₂ alcanzar el equilibrio en menos de 60 min (Figura 35). Por lo tanto, el tiempo de contacto de 60 min se utilizó en las siguientes secciones. Es evidente que la SBA15-0.3NH₂ poseía una cinética rápida para la adsorción de Pb (II) en solución acuosa, lo que da lugar a una saturación a 60 min. Este fenómeno se puede explicar en la cantidad de los grupos amino presentes en la superficie de la SBA15-0.3NH₂, por lo que los iones fácilmente llegan a los sitios de adsorción y luego son atrapados por el sorbente. Nuevamente podemos observar que el soporte SBA-16 funcionalizado (Figura 36) presenta una mayor capacidad de adsorción con respecto al soporte SBA-15 funcionalizado, este comportamiento se asigna a la morfología cúbica de los poros de la sílice mesoporosa SBA-16.

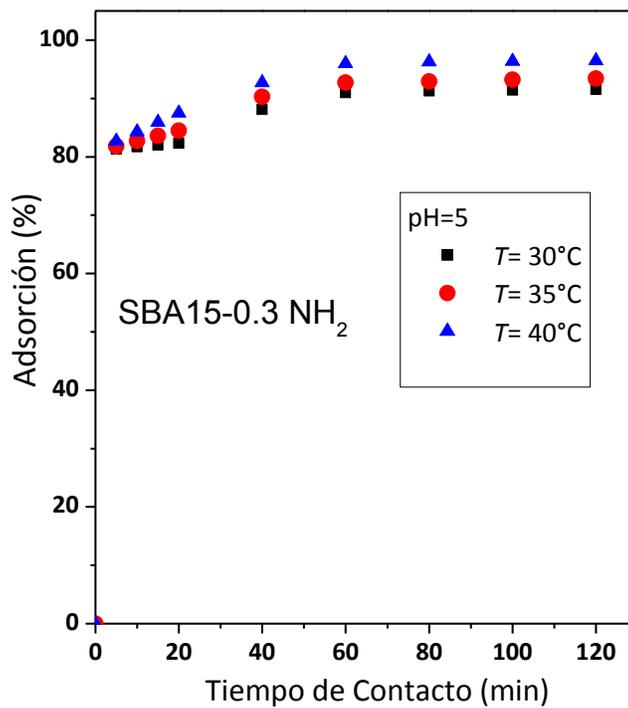


Figura 35. Adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C, 35°C y 40°C en un rango de tiempo de 0- 120 min, utilizando el adsorbente SBA15-0.3NH₂.

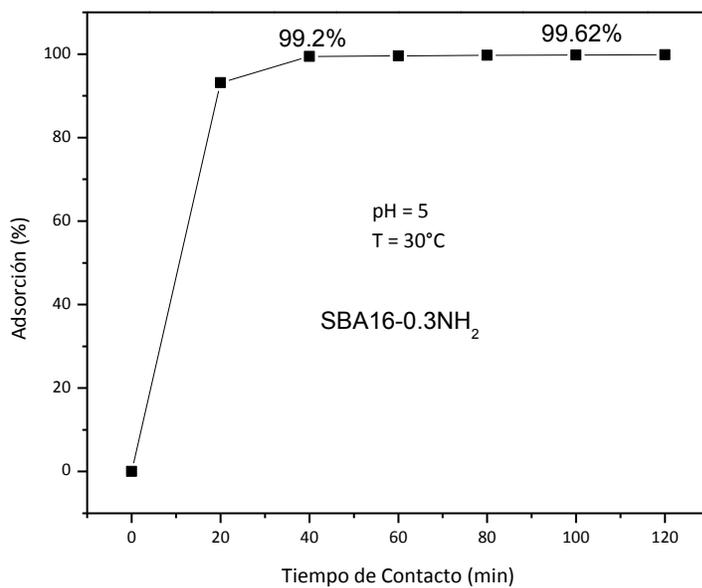


Figura 36. Adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C en un rango de tiempo de 20-120 min, utilizando el adsorbente SBA16-0.3NH₂.

El efecto del pH para la adsorción de iones de Pb (II) se investigó en el intervalo de pH de 1-7 a 30 ° C como se muestra en la Figura 37. El pH de la solución acuosa es un parámetro operacional importante en el proceso de adsorción debido a su efecto sobre la solubilidad de los iones metálicos y el grado de ionización del adsorbente durante la reacción (Amuda et al., 2007). Se puede observar que la capacidad más alta de adsorción de iones de Pb (II) con la SBA-15 funcionalizada se obtuvo a pH final > 3. Cuando el pH aumentó de 3.0 a 5.0, el Pb (II) adsorbido se incrementó de 22,0 a 90,0 en %peso. Los resultados indicaron que el pH de la solución notablemente impacta sobre la adsorción de iones Pb (II) en la sílice funcionalizada SBA-15. Las variaciones en la cantidad de iones de Pb (II) adsorbido con el pH podría explicarse sobre la base de la competencia entre los iones Pb (II) y los iones H_3O^+ para los sitios de adsorción que proporcionan los grupos amino sobre la sílice mesoporosa ordenada (Anbia & Lashgari 2009). A pH bajo, el número de iones H_3O^+ es superior al de los iones de Pb (II), por lo tanto a pH bajos la superficie es más probable que este cubierta con iones H_3O^+ , lo que representa menos adsorción de Pb (II). Además, los átomos de oxígeno de la superficie de la SBA-15 podría interactuar con el agua formando cargas positivas aqua-complejos (Gu & Evans 2007), que interactúan repulsivamente con los iones de Pb (II).

Cuando el pH aumenta, más y más iones H_3O^+ dejan la superficie del adsorbente lo que ocasiona sitios disponibles para la adsorción de iones de Pb (II). En otras palabras, como el pH se vuelve alcalino, la superficie del adsorbente se carga negativamente favoreciendo la adsorción de iones Pb (II), aunque la precipitación de óxido de plomo puede ocurrir también (Singh et al., 1993; Ucurum et al., 2009). Como se ve en la Figura 33, el valor de pH óptimo para la adsorción de Pb (II) en solución acuosa se comprende entre 5 y 6. En este intervalo de pH, no se espera la precipitación del hidróxido de metal ni la protonación del átomo de amino en el grupo NH_2^- . Con el fin de lograr una alta eficiencia de adsorción para el pH de 5,0 (pH natural), este valor ha sido seleccionado para el trabajo. En la sílice mesoporosa SBA-16 funcionalizada mostró un mayor grado de adsorción de iones de Pb (II) en una solución de 200 ppm de Pb(II) en una hora de reacción a una temperatura de 30 °C, (Figura 38), mismas condiciones para el adsorbente SBA15-0.3NH₂.

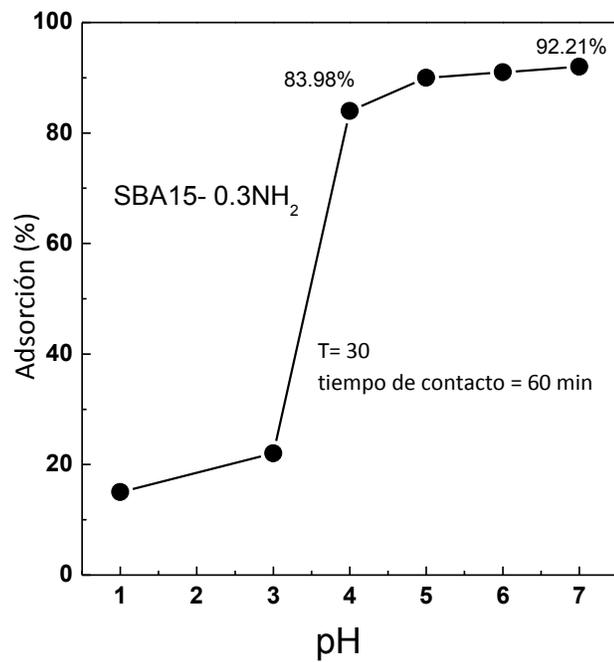


Figura 37. Efecto del pH para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C por una hora, utilizando el adsorbente SBA15-0.3NH₂.

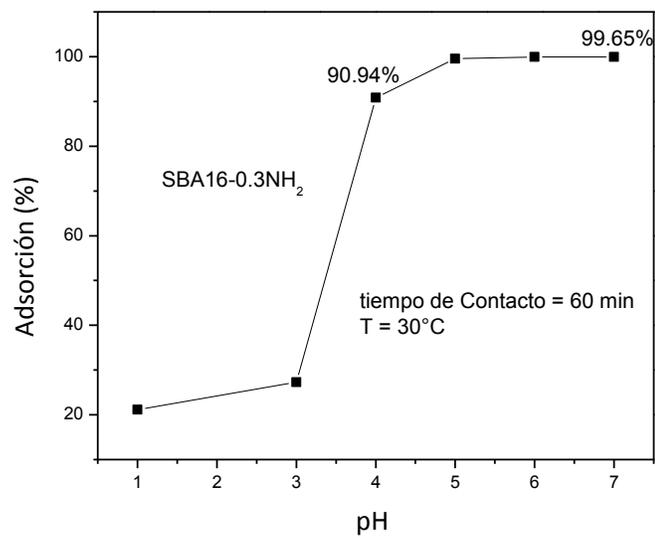


Figura 38. Efecto del pH para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, T 30°C por una hora, utilizando el adsorbente SBA16-0.3NH₂.

Se investigó el efecto de la temperatura en el intervalo de 30-40 °C para la adsorción de Pb (II) en los adsorbentes SBA15-0.3NH₂ y SBA16-0.3NH₂ (Figura 39 y 40, respectivamente), bajo pH natural durante 1 h. La capacidad de sorción en equilibrio aumenta ligeramente cuando la temperatura de la solución aumenta desde 30 °C a 40 °C. Entonces, el proceso de adsorción tiene naturaleza endotérmica. Además, con el aumento de temperatura de hasta 40 °C, la adsorción de Pb (II) no disminuyó, por el contrario aumentó, lo que indica que a esa temperatura no ocurre desorción de iones de Pb (II).

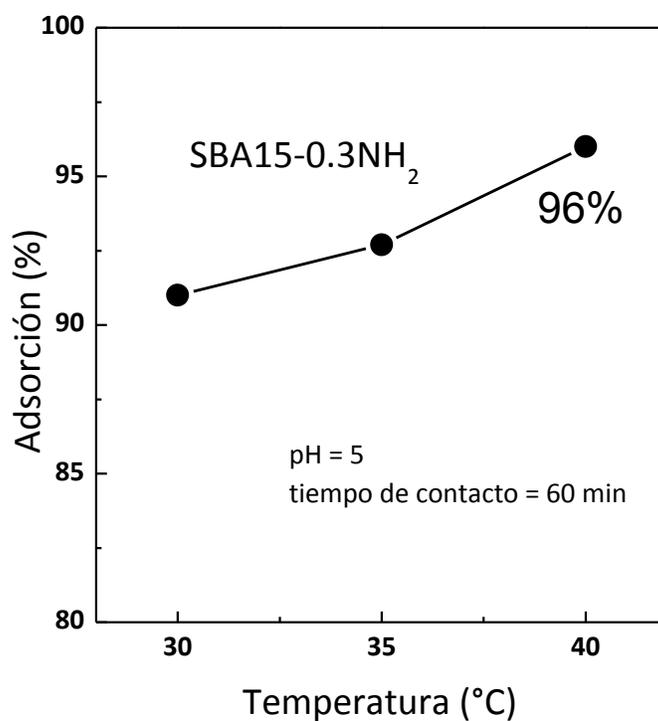


Figura 39. Efecto de la temperatura para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, pH 5, por 1 hora, utilizando el adsorbente SBA15-0.3NH₂.

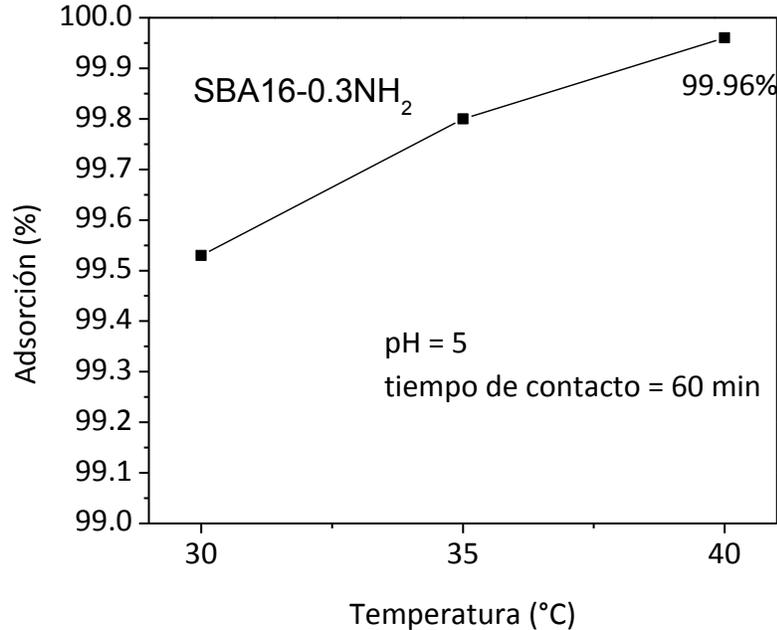


Figura 40. Efecto de la temperatura para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, pH 5, por 1 hora, utilizando el adsorbente SBA16-0.3NH₂.

4.8.4.- Factores que influyen para la adsorción de Pb(II) sobre los adsorbentes SBA15-0.3NH₂ y SBA16-0.3NH₂

Con el fin de aclarar el posible mecanismo de adsorción de iones de Pb (II) a partir de soluciones acuosas mediante la adsorción a partir de sílices SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas con grupos amino, se investigó el efecto de la concentración de la solución inicial de iones Pb (II) con el adsorbente óptimo, es decir con la concentración óptima de grupos amino (SBA15-0.3NH₂ ó SBA16-0.3NH₂). La concentración de la solución inicial de Pb (II) se ajustó en los rangos de 100-600 mg/L, para la adsorción usando los materiales óptimos (SBA15-0.3NH₂ ó SBA16-0.3NH₂) bajo pH natural a 30 °C durante 1 h, como se muestra en la Figura 41 y 42, respectivamente. A la concentración de la solución inicial de plomo (II) moderada (100-300 ppm) la adsorción de Pb (II) es alta, casi 90 en % peso, la cuál se mantuvo constante con aumento de la concentración de la solución inicial de plomo en 100 a 300 ppm. Este resultado indica que la capacidad máxima de adsorción de iones de Pb (II) por la sílice mesoporosa funcionalizada SBA15-0.3NH₂ ó SBA16-0.3NH₂ es de 90%

para la SBA-15 y para la SBA-16 es del 94%. Lo que sugiere que el grupo amino NH_2 es fácilmente disponible y fácilmente accesible, probablemente debido a que los canales mesoporosos uniformes de SBA-15- NH_2 facilitado el transporte del Pb (II) en el proceso de adsorción y en el caso de la SBA-16, el arreglo cúbico de los poros facilita aún más los procesos de difusión de los iones de Pb (II) hacia los sitios de adsorción. A mayor concentración de la solución inicial de plomo (> 300 ppm), más iones de Pb (II) se dejaron en la solución, debido a la saturación de los sitios de adsorción.

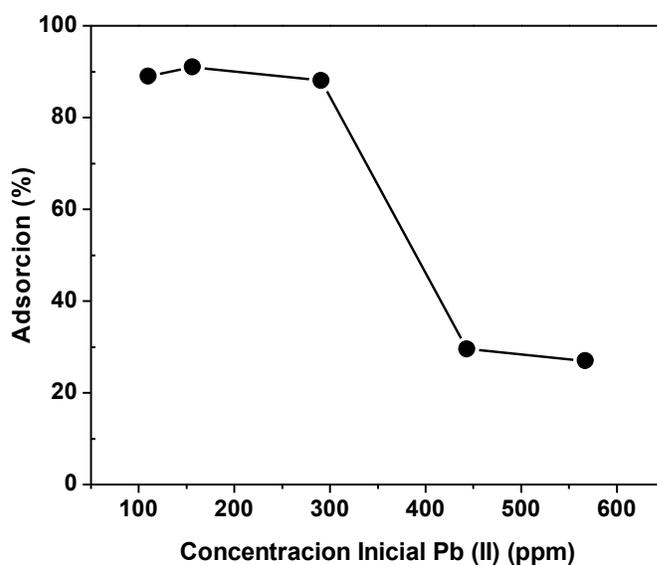


Figura 41. Efecto de la concentración inicial de Pb (II) para la adsorción de Pb(II) ,con un pH 5, 1 hora de contacto, T 30°C, utilizando el adsorbente SBA15-0.3 NH_2 .

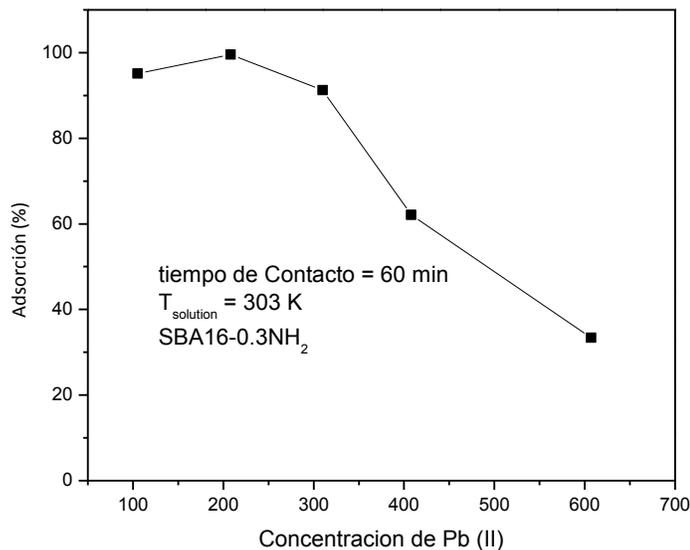


Figura 42. Efecto de la temperatura para la adsorción de Pb(II) de una solución de 200 ppm de este ion, pH 5, por 1 hora, utilizando el adsorbente SBA16-0.3NH₂

La Figura 43 muestra los espectros de UV-vis de los adsorbentes antes y después de la adsorción (recuperado por filtración), muestra el cambio espectral sobre la adsorción de plomo a través de la SBA15-0.3NH₂ y con una concentración de 200 y 400 ppm de iones Pb (II) en solución acuosa. Como se ve en la figura, una mayor adsorción de Pb (II) sobre SBA15-0.3NH₂ se produce cuando la solución de agua contiene una mayor concentración de iones Pb (II). Los espectros de adsorción electrónica a temperatura ambiente de todos los adsorbentes muestran dos bandas: una absorción intensa en 210 nm y una banda de menor intensidad en 310 nm (Fig. 43) (Payne et al., 1999). Estas transiciones contienen tanto la transferencia de carga del ligante al metal (N 2p → Pb 6SP) y el intraatómico (Pb Pb 6s2 → 6SP) (Claudio et al., 2003; Vogler y Nikol, 1992; Dramanti et al., 1971). Estas bandas de adsorción se pueden utilizar para obtener información cualitativa sobre la afinidad de los iones de Pb²⁺ por los grupos amino presentes en los adsorbentes SBA15-XNH₂. Un comportamiento similar se observa para el adsorbente SBA16-XNH₂.

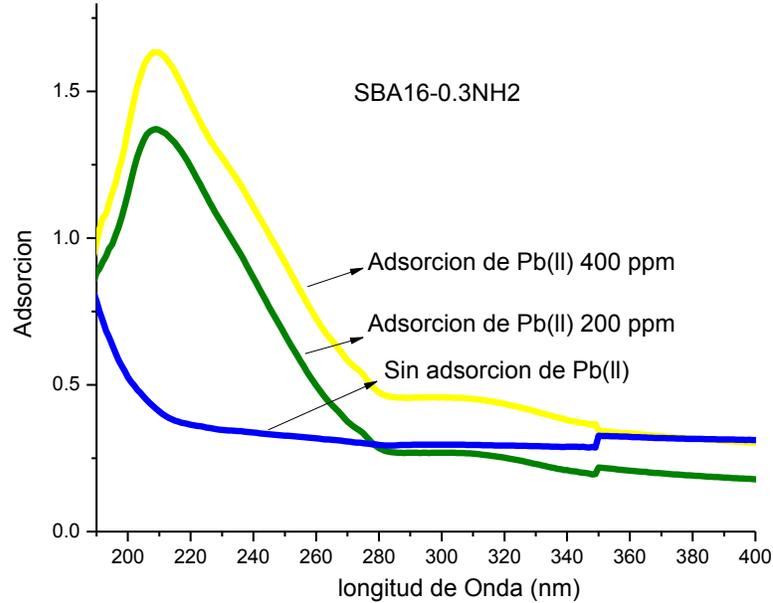


Figura 43. Espectro UV-vis del adsorbente SBA16-0.3NH₂ antes y después de la adsorción de 200 y 400 ppm de Pb(II).

Adicional a la caracterización de los adsorbentes antes y después de la adsorción por espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-vis, la técnica de XPS se ha utilizado para examinar la adsorción de iones Pb (II) sobre los materiales SBA15-0.3NH₂ y SBA16-0.3NH₂.

En la Tabla 8 se resumen las energías de enlace (BE de sus siglas en inglés) de Si 2p, O 1s, N 1s y de electrones internos Pb 4f_{7/2} para el adsorbente SBA15-0.3NH₂. La Figura 44 exhibe el espectro global del adsorbente SBA15-0.3NH₂ antes y después de la adsorción de plomo a partir de las soluciones que contienen 200 y 400 ppm de iones de Pb (II). Para los adsorbentes que contienen Pb, los picos fotoelectrónicos del oxígeno se pueden observar junto con los picos característicos del plomo y de la sílice. Como era de esperar, todos los adsorbentes muestran el pico alrededor de 532.9 eV que se asigna al oxígeno en enlace Si-O-Si. Con excepción del pico Pb 4f, el espectro global del adsorbente puro presenta los mismos picos con intensidades similares a la de los adsorbentes que contienen Pb. Únicamente los espectros detallados del Pb 4f presenta diferencias en las

muestras que contienen plomo. El pico C 1s en 284.9 eV se debe a la presencia común del carbono como un contaminante (Pawelec et al., 2006).

Tabla 8. Energías de enlace (eV) de los electrones del primer nivel y de la última capa de electrones del material SBA15-0.3NH₂ adsorbente antes y después de la adsorción Pb(II) de las soluciones contaminadas con Pb.

Datos XPS	Antes de la Adsorción	Después de la Adsorción	Después de la Adsorción
Concentración inicial Pb(II) ppm	0.0	200	400
Si 2p (eV)	103.4	103.4	103.4
O 1s (eV)	532.9	532.8	532.9
N 1s (eV)	400.1 (59) 402.0 (41)	400.1 (66) 402.0 (34)	400.0 (63) 402.0 (37)
Pb4f _{7/2}	-	139.0	139.2
N/Si	0.077	0.109	0.047
Pb/N	-	0.139	0.370

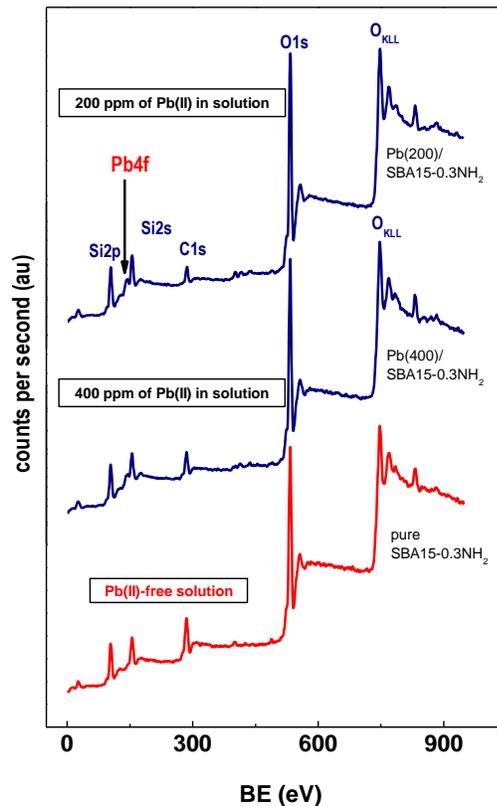


Figura 44. El espectro XPS del adsorbente SBA15-0.3NH₂ antes y después de la adsorción de plomo de las soluciones conteniendo 200 y 400 ppm de Pb(II) ions.

La Figura 45 presenta los espectros de XPS de Pb 4f después de la adsorción de Pb (II) a partir de soluciones que contienen 200 ppm y 400 ppm de iones de Pb (II). Como se ve en esta figura, un aumento de la concentración de Pb (II) en la solución de 200 a 400 ppm de Pb (II) produce un incremento en la intensidad de este pico sugiriendo una mayor presencia de iones de Pb (II) sobre el adsorbente Pb (400)/SBA15-0.4 NH₂, lo que está de acuerdo con los datos de XRD y FTIR. Como se puede ver en la figura 45, ambos adsorbentes presentan dos picos (Pb4f_{7/2} y Pb4f_{5/2}) producido del desdoblamiento spin-órbita. Teniendo en cuenta el nivel interno Pb 4F_{7/2}, se observaron para ambos adsorbentes las energías de enlace en 139,0 eV y 139,2 eV se observan. Es de destacar que las energías de enlace de Pb 4f de Pb adsorbido en SBA15-0.3NH₂ es mucho mayor que los reportados para el compuesto PbO ortorrómbico (137.4 eV) pero que está muy próximo a los reportados para Pb (NO₃)₂ (138.6 eV) por Mariscal et al. (1994). Finalmente, las energías

de enlace de los fotoelectrones adsorbidos de Pb $4F_{7/2}$ no dio evidencia de la precipitación de Pb como hidróxidos o carbonatos durante la adsorción.

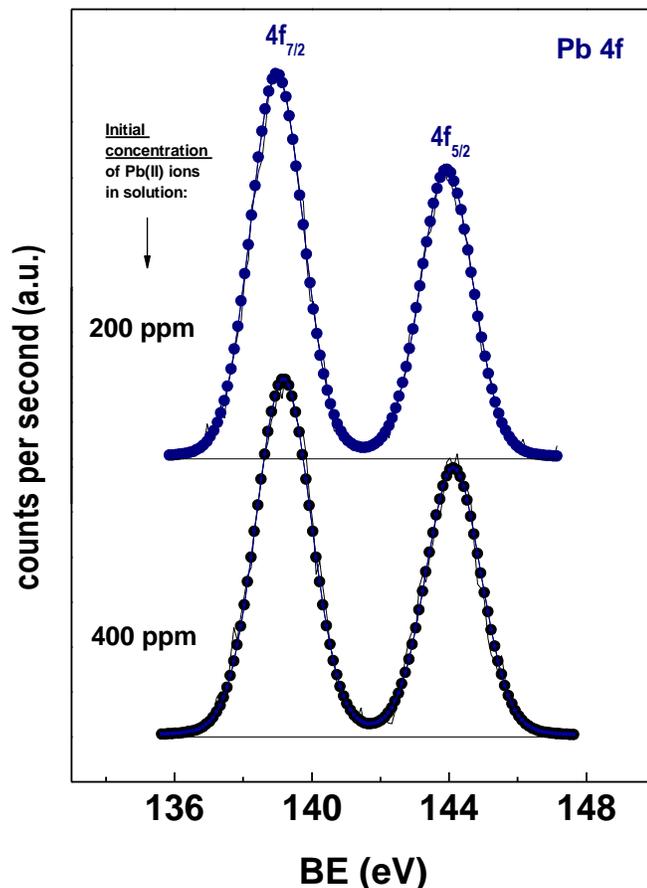


Figura 45. XPS Pb 4f espectros del primer nivel antes y después de la adsorción de plomo utilizando el material SBA15-0.3NH₂ de una solución conteniendo 200 y 400 ppm de iones Pb(II).

Una de las informaciones más interesantes se obtuvo a partir del pico N 1s, que muestra dos valores de BE alrededor de 400.1 y 402.0 eV para los adsorbentes libre de Pb y para los que contienen Pb (figura 46(b)). Teniendo en cuenta la información de la literatura, el componente en la BE de 400.1 eV se asigna a los enlaces -NH₂ (Wagner et al., 2003), mientras que el componente en 402.0 eV se asigna a los grupos cargados positivamente -NH₃⁺ (Lindberg et al., 1983). En consecuencia, las formas, NH₂- y NH₃⁺ protonada, son especies que estuvieron presentes antes y después de la adsorción de Pb (II). Después de la adsorción de Pb, la intensidad del pico asignado al grupo protonado NH₃⁺ aumentó con

respecto al adsorbente puro SBA15-0.3NH₂. La disminución de la intensidad de este pico después de la adsorción de Pb en comparación con la del adsorbente puro SBA15-0.3NH₂ sugiere la presencia enlaces establecidos entre los grupos amino protonados en el adsorbente y los iones de Pb (II). La estructura porosa interna de este adsorbente que presenta los grupos ≡Si-NH₂⁺ y los grupos vecinos HO-Si≡ en el interior de los poros, lo podemos observar en la figura 46 (b), mientras que la representación esquemática de su superficie se muestra en la figura 46 (c).

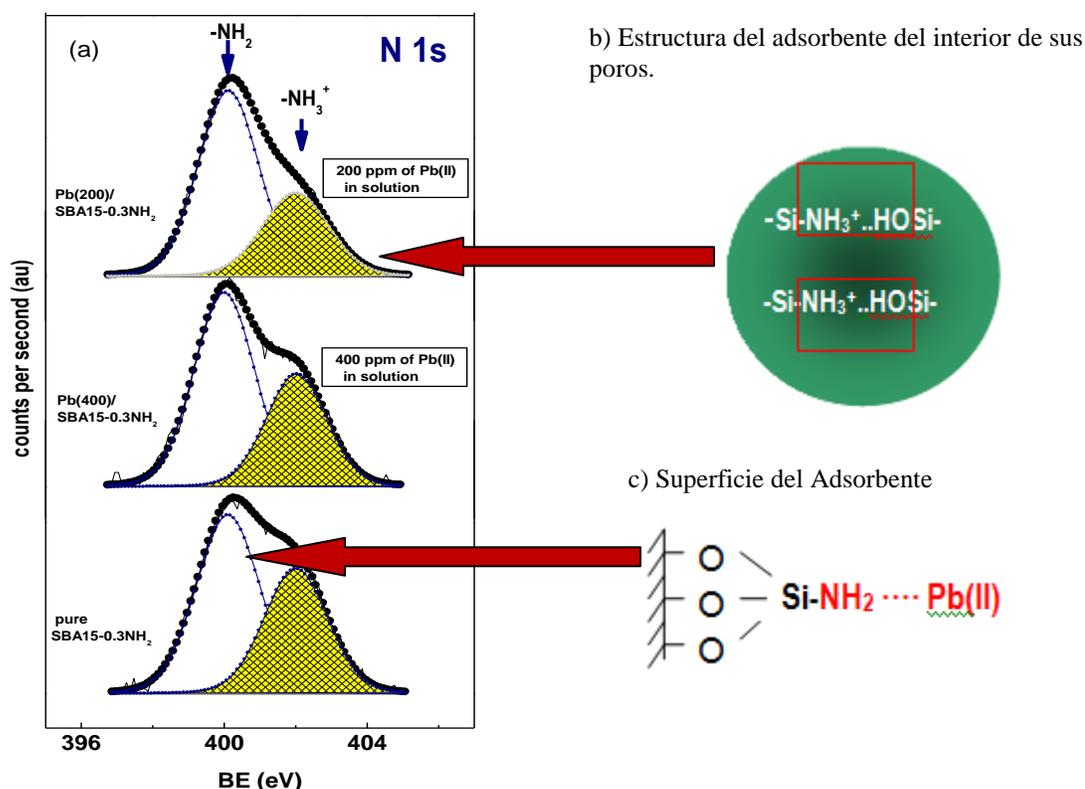


Figura 46. (a) N 1s espectro del primer nivel antes y después de la adsorción de plomo en el material SBA15-0.3NH₂. (b) Representación esquemática de su estructura interior de sus poros con grupos ≡Si-NH₃⁺, (c) y de su superficie mostrando los enlaces de van der Waals o su mecanismo de la interacción de los grupos ≡Si-NH₂ con iones Pb(II).

Las energías de enlace de Si 2p, O1s, N 1s y de los electrones internos Pb 4F_{7/2} y las relaciones atómicas superficiales (N/Si y Pb/N) se resumen en la Tabla 8. Como se observa en esta tabla, la exposición superficial de los iones Pb (II) se incrementa con un

aumento de sus concentraciones en solución desde 200 a 400 ppm de Pb (II). Entonces, como la concentración de Pb aumentó, la eficiencia de adsorción del adsorbente se incrementó. Sin embargo, los espectros de XPS de las pruebas de adsorción de Pb (II) en SBA15-0.3NH₂ no muestran dependencia de la concentración de iones Pb (II) que indique que las especies químicas superficiales se formen idénticamente en ambas muestras. Teniendo en cuenta la concentración superficial de grupos amino deducidas a partir de las relaciones atómicas N/Si (Tabla 8), la tendencia observada es: Pb(200)/SBA15-0.3NH₂-> SBA15-0.3NH₂>Pb (400)/SBA15-0.3NH₂-. Esta tendencia sugiere que la adsorción de plomo sobre los grupos neutrales -NH₂ depende de la concentración inicial de iones Pb (II) en la solución. Para la baja concentración de Pb (200 ppm), los iones de Pb (II) se podrían adsorber principalmente en la red interior de los poros del adsorbente. Por el contrario, una gran disminución de la relación atómica N/Si después de adsorción desde una solución con 400 ppm de Pb (II) sugiere que los iones de Pb se adsorben principalmente en la superficie externa del adsorbente. Se puede observar que la cantidad de grupos -NH₃⁺ se incrementó después de la adsorción de plomo desde teniendo una baja concentración inicial Pb (II) (200 ppm), mientras que en el caso de la solución que tiene una mayor concentración inicial Pb (II) (400 ppm), la cantidad se mantuvo esencialmente sin cambios.

Resumiendo, se encontró que las muestras híbridas de sílice son eficientes adsorbentes para la eliminación de iones de Pb (II) a partir de soluciones acuosas. Se encontró que las habilidades de los adsorbentes se relacionaron íntimamente con la estructura de los poros, la densidad de los poros y la accesibilidad de los grupos amino enlazados en la superficie. Se encontró que las muestras de SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas con grupos amino, proporcionaron estabilidad térmica a los grupos funcionales amino, puesto que estos se descompusieron hasta una temperatura de 300°C. Aunque las áreas superficiales específicas de la SBA-15 y SBA-16 disminuyeron con la incorporación de grandes cantidades del precursor APTES, las morfologías de los adsorbentes no cambiaron con respecto a los sustratos de SBA-15 y SBA-16 puros.

Se encontró que las muestras de SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas con grupos amino con concentraciones intermedias de grupos -NH₂ fueron los adsorbentes más

apropiados debido a sus altas áreas superficiales específicas. El valor óptimo del pH para la eliminación de iones de Pb (II) a partir de soluciones acuosas se presentó en el rango de 5 a 6. La adsorción de plomo alcanzó el estado de equilibrio en corto tiempo de alrededor de 60 min.

Las energías de enlace de los espectros del nivel interno N 1s claramente muestran la presencia de ambos grupos -NH_3^+ y -NH_2 en la superficie del adsorbente (46(b) y (c), respectivamente). Puesto que la concentración de los grupos -NH_3^+ en la superficie de los adsorbentes más efectivos (SBA15-0.3NH₂ y SBA16-0.3NH₂) se incrementó después de la eliminación de Pb a partir de soluciones acuosas teniendo concentración inicial de Pb (II) de 200 ppm, el mecanismo de la adsorción de plomo a través del intercambio iónico de iones de Pb (II) con protones de los grupos -NH_3^+ se puede excluir. Contrario a este trabajo, se propuso que los grupos amino libres podrían reaccionar con Pb (II) para formar complejos metálicos estables, en los cuáles los iones metálicos se coordinan mediante ligantes de átomos de N de aminosilanos (Vasiliev et al., 2009; Feng et al., 1997).

Considerando que la cantidad de iones plomo localizados en la superficie del adsorbente se incrementó con un incremento de la concentración de Pb en la solución (Figura 41), el mecanismo de adsorción de plomo en SBA15-0.3NH₂ y SBA16-0.3NH₂, involucra interacciones electrostáticas van der Waals de iones de Pb (II) con grupos -NH_2 presentes en las superficies de los adsorbentes.

IV. CONCLUSIONES.

En este estudio, se investigó las capacidades de las sílice mesoporosas de SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas con grupos amino ($-\text{NH}_2$) para la adsorción de iones de Pb (II) en soluciones acuosas, mediante la técnica por lotes. Se encontró que: (i) las muestras de sílice híbridas son adsorbentes eficientes para la eliminación de iones de Pb (II) en soluciones acuosas. Las más altas capacidades de adsorción lo lograron los adsorbentes que se prepararon con las relaciones molares de TEOS/APTES de 3.3, debido a que presentaron altas áreas superficiales. (ii), El valor de pH óptimo para la eliminación de iones de Pb (II) a partir de soluciones acuosas se localizó en el rango de 5 a 6 y la solución alcanzó su estado de equilibrio en corto tiempo de alrededor de 60 min. (iii), las capacidades adsorción de los adsorbentes están estrechamente relacionadas con la estructura de los poros del adsorbente, la densidad de poros y la accesibilidad de los grupos amino enlazados químicamente en la superficie de la SBA-15 y SBA-16. La más alta capacidad de adsorción la presentó el adsorbente donde la sílice mesoporosa utilizada fue la SBA-16 (SBA16-0.3 NH_2), la cuál presenta un arreglo cúbico de poros que facilita los procesos difusionales hacia y desde el interior de sus poros. Además, los poros en la SBA-16 se encuentran interconectados. (iv), Los mecanismos propuestos para la adsorción de plomo sobre los materiales adsorbentes de sílice funcionalizados con grupos NH_2 - son probablemente a través de la interacción electrostática tipo van der Waals de los iones de Pb (II) con los grupos NH_2 superficiales.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Amuda, O.S., Giwa, A.A., Bello, I.A. 2007. *Bio. Chem. Eng. J.* 36, 174.
- Anbia, M., Lashgari, M., 2009. Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media. *Chem. Eng. J.* 150, 555-560.
- Anirudhan, T.S., Divya, L., Ramachandran, M. 2008. Mercury(II) removal from aqueous solutions and wastewaters using a novel cation exchanger derived from coconut coir pith and its recovery. *J. Hazard. Mater.* 157. 620–627.
- Antoschuk, V., Jaroniec, M. 2002. *Chem. Commun.* 258.
- Bagshaw, S.A., Pinnavaia, T.J. 1996. Mesoporous Alumina Molecular Sieves. *Chem. Int. Ed.* 3-1102.
- Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L. 2002. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41. 3580–3585.
- Bibby, A., Mercier, L. 2002. Mercury(II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres. *Chem. Mater.* 14. 1591-1597.
- Bramanti, D., Mancini, M., Ranfagni, A. 1971. *Phys. Rev. B* 3. 3670.
- Bonneviot, L., Béland, F., Danumah, C., Giasson, S., Kaliaguine, S. 1994. Mesoporous Molecular Sieves, Siliceous mesoporous molecular sieves derived from crown ether surfactants *Surf. Sci. Catal. Volume 84, Elsevier, Amsterdam*, pg. 429.
- Byunghwan, L., Younghun, K., Hyunjoo, L., Jongheop, Y. 2001. Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. *Microporous and mesoporous materials* 50. 77-90.
- Cannon, H.L., Bowles, J.M., 1962. Contamination of vegetation by tetraethyl lead. *Science.* 137:765-766.
- Celis, R., Hermosin, M.C., Cornejo, J. 2000. Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. Technol.*, 34(21) 4593-4599.
- Ciesla, U., Demuth, D., Leon, R., Petroff, P., Stucky, G.D., Unger, K., Schue F. 1994. Formation of a Porous Zirconium Oxo Phosphate with a High Surface Area by a Surfactant-Assisted Synthesis *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 11-1387.
- Claudio, E.S., Magyar, J.S., Godwin, H.A., 2003. *Prog. Inorg Chem* 51, 1.

- Davies, B.E., Holmes, P.L. 1972. Lead contamination of roadside soil and grass in Birmingham, England, in relation to naturally occurring levels. *Journal of Agricultural Science (Cambridge)* 79:479-484.
- Faust, S.D., Ali, O.M. 1986. *Chemistry of Water Treatment*, Butterworth, Boston.
- Feng, X., Fryxell, G.E., Wang, L.Q., Kim, A.Y., Liu, J., Kemner, K.M. 1997. *Science* 276, 923.
- 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.
- Gu, X., Evans. L.J. 2007. *J. Colloid. Interf. Sci.* 307, 317.
- Gulians, V.V., Carreon, Y.S., Lin. 2004. Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes. *Journal of Membrane Science* 235. 53-72.
- Han, F.X., Kingery, W.L., Selim, H.M. 2001. Accumulation, redistribution, transport and bioavailability of heavy metals in waste-amended soils. p. 145-173. In I.K.Iskandar (ed.) *Trace elements in soil*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Huang, C.P., Hao, O.J. 1989. Removal of some heavy metals by mordenite. *J. Environ.Technol. Lett.*, 10(10). 863-874.
- Ho Y.B. 1990. The effect of Pb reduction in petrol on the Pb content of kerbside dust in Hong Kong. *Sci. Total Environ.* 93.411-41.
- Hossain, K.Z., Mercier, L. 2002. *Adv. Mater.* 15. 1053.
- Huo, Q., Leon, R., Petroff, P.M., Stucky, G.D. 1995. Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a 3-d Hexagonal Array, *Science* , Vol. 268. 1324.
- Hoilett, N. 2006. Microbial properties as affected by in situ phosphate treatment in lead contaminated soils. Graduate thesis of University of Missouri-Columbia, MO.
- Junkal, Landaburu-Aguirre., Veronica, Garcia., Eva, Pongracz., Riitta, Keiski. 2005. Applicability of membrane technologies for the removal of heavy metals. *Desalination* 200, 272-273.
- Katarina, Flodström., Viveka, Alfredsso. 2003. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica *Micropor. Mesopor. Mater.* 59-167.

- Katlyar, A., Ji, L., Smirniotis, P., Pinto N.G. 2005. Protein Adsorption on the Mesoporous Molecular Sieve Silicate SBA-15: Effects of pH and Pore Size. *Journal of Chromatography*, 1069. 119–126.
- Kim, T.W., Ryoo, R., Kruk, M. Gierszal, K.P. Jaroniec, M., Kamiya, S., Terasaki, O. 2004. *J. Phys. Chem.* 108. 11480.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartulli, J.C., Beck, J.S. 1992. *Nature* 359. 710.
- Lam, Koon-Fung. 2006. Selective Adsorption of Metal Ions by Chemically Modified MCM-41. *De la Universidad de ciencia y Tecnologia de Hong Kong*, 55-70.
- Lander, L., Reuther, R. 2004. *Metals in society and in the environment*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Lee, H., Yi, J. 2001. *Sep. Sci. Technol.* 36. 2433.
- Lindberg, B., Maripuu, R., Siegbahn, K., Larsson, R., Gölander, C.G., Eriksson, J.C. 1983. *J. Colloid. Interf. Sci.* 95, 308.
- Mariscal, R., Soria, J. Peña, M.A., J.L.G. Fierro, J.L.G., 1994. Structure and reactivity of undoped and sodium- doped $\text{PbO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for oxidative coupling of methane *Appl. Catal. A: Gen.* 111, 79.
- Mattigod, S.V., Parker, K., Fryxell, G.E. 2006. Correlation of Heavy Metal Binding Capacity of Thiol-SAMMS Using the Misono Softness Parameter. *Inorganic Chemistry Communications*, 9. 96-98.
- Mavrov, V., Erwe, T., Blocher, C., Chmiel, H. 2003. Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater. *Desalination* 157. 97-104.
- Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, Ch., Nagar, P.N. 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater. B* 122. 161–170.
- Mercier, L., Pinnavaia, T.J. 1998. A functionalized porous clay heterostructure for heavy metal ion (Hg^{2+}) trapping. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 20(1-3) 101-106.
- Mihaela, M., Aurora, R. 2008. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation *Chemosphere* 73. 1499-1504.
- Mohan, V.K., Gupta, S.K., Srivastava, S., Chander. 2001. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste, *Colloids Surf. A*, 177(2-3) 169-181.

- Naseem, R., Tahir, S.S. 2001. *Water Res.* 35. 3982.
- Navarro, R.R., Sumi, K., Matumura, M. 1999. Improved metal affinity of chelating adsorbents through graft polymerization, *Water Res.*, 33(9) 2037-2044.
- Parab, H., Joshi, Sh., Shenoy, N., Verma, R., Lali, A., Sudersanan, M. 2005. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. *Bioresour. Technol.* 96. 1241-1248.
- Pawelec, B., 2006. *Metal Oxides: Chemistry and Application*, in: Fierro, J.L.G., (Eds.), CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, pp. 111-131.
- Payne, J.C., Horst, M.A., Godwin, H.A., 1999. Lead Fingers: Pb²⁺ Binding to Structural Zinc-Binding Domains Determined Directly by Monitoring Lead-Thiolate Charge-Transfer Bands *J. Am. Chem. Soc.* 121. 6850-6856.
- Perez-Quintanilla, D., Del Hierro, I., Fajardo, M., Sierra, I. 2006. *Micropor. Mesopor. Mater.* 89. 58.
- Prouzet, E., Pinnavaia, T.J., *Angew.* 1997. Nonionic Surfactant Assembly of Mesoporous Silica Molecular Sieves with Worm Hole Motifs: Control of Framework Pore Size by Choice of Temperature. *Chem. Int. Ed.* 36-516.
- Robert, I., Mohan, Kennedy, G. 2001. Heavy metal remediation using functionalized mesoporous silicas with controlled macrostructure. *Langmuir* 17. 528 – 533.
- Roper, W.L., Houk, V.N., Falk, H., Binder, S. 1991. Preventing lead poisoning in young children; Centers for Disease Control and Prevention.
- Saeed, A., Iqbal, M., Waheed, M.W. 2005. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mater.* 117. 65-73.
- Sciban, M., Klasmja, M., Skrbic, B., 2006. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater.* 136, 266-271.
- Seogil, Oh., Taewook, K., Honggon, Kim. 2007. Preparation of novel ceramic membranes modified by mesoporous silica with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and its application to Cu²⁺ separation in the aqueous phase; *Journal of Membrane Science* 301. 118-125.
- Sing, K.S.W., Everet, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J. Siemieniewska, T. 1985. *Pure Appl. Chem.* 57. 603.
- Singh, D.K., Tiwari, D.P., Saksena, D.N., 1993. *Ind. J. Environment Health* 35, 169.

- Stucky, G.D., Monnier, A., Schueth, F., Huo, Q., Margolese, D.I., Kumar, D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M., Chmelka B.F. 1994. Molecular and Atomic Arrays in Nano- and Mesoporous Materials Synthesis Mol. Cryst. Liq. Cryst. 240-187.
- Srivastava, N.K., Majumder, C.B. 2008. J. Hazard. Mater. 151. 151.
- Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J. 1995. A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves Science 167-865.
- Uçurum, M. 2009. Fuel 88, 1460.
- Van, Deer-Voort, Benjelloun, M., Vansant, E.F. 2002. J. Phys. Chem. 106. 9027
- Van Gri 2009. eken, R. Escola, J.M. Moreno, J. Rodríguez, R. Chem. Eng. J. 155, 442.
- Vasiliev, A.N., Golovko, L.V., Trachevsky, V.V., Hall, G.S., Khinast, J.G., 2009. Micropor. Mesopor. Mater. 118. 251.
- Vogler, A., Nikol, H., 1992. Photochemistry and photophysics of coordination compounds of the main group metals. Pure Appl. Chem. 64. 1311-1317.
- Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., Muilenberg, G.E. 1979. in "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer Corp.
- Wagner, C.D., Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Alisson, J.W., Powell, C.J., Rumble, J.R. 2003. NIST-X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20 Version 3.4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Available on line at <http://srdata.nist.gov/xps/>
- Walcarius, A., Etienne, M., Bessie`re, J. 2002. Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 1. Amorphous Silica Gels Grafted with Amine or Thiol Groups. Chem. Mater. 14. 2757-2766.
- Ward, N.I., Brooks, R.R., 1974. Effect of lead from motor-vehicle exhausts on trees along a major thoroughfare in Palmerston North, New Zealand. Environ. Pollut. 6.149-158.
- Warren, H.V., Delavault, R.E. 1960. Observations on the biogeochemistry of lead in Canada. Trans. Roy. Soc. Can. 54.1-20.
- Yang, J., Blanchar, R.W., Casteel, S.W. 1997. Reduction of bioavailable lead by phosphoric acid. Agron. Abstr. 193.
- Yang, J., Mosby, D.E., Casteel, S.W., Blanchar, R.W. 2002. In vitro lead bioaccessibility and phosphate leaching as affected by surface application of phosphoric acid in lead-contaminated soil. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 43. 399-4005.

- Yang, R.T. 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience.
- Yee, H.K., McKay, G., Lun, Y.K. 2003. Langmuir 19. 3019.
- Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R., Shanks, D.E. 1990 Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. Separ. Sci. Technol., 25(13-15) 1555-1569.
- Zhang, W., Froeba, M., Wang, J., Tanev, P.T., Wong, J., Pinnavai, T.J. 1996. Mesoporous Titanosilicate Molecular Sieves Prepared at Ambient Temperature by Electrostatic (S^+I , S^+XI^+) and Neutral ($S^{\circ}I^{\circ}$) Assembly Pathways: A Comparison of Physical Properties and Catalytic Activity for Peroxide Oxidations J. Am. Chem. Soc. 118-9164.
- Zhang, W., Wang, J., Tanev, P.T., Pinnavai, T.J. 1996. Catalytic hydroxylation of benzene over transition-metal substituted hexagonal mesoporous silicas J. Chem. Soc., Chem. Commun. 8-979.
- Zhang, L., Yu, C., Zhao, W., Chen, H. Li, L., Shi, J. 2007. J. Non-Cryst. Solids 44. 4055.
- Yan, Z., Li, G., Mu, L., Tao, S. 2006. Pyridine-Functionalized Mesoporous Silica as an Efficient Adsorbent for the Removal of Acid Dyes. J. Mater. Chem. 16, 1717-1725.
- Zhao, Y., Ding, X., Chen, M.Y. 2005. Adsorption Properties of Mesoporous Silicas for Organic Pollutants in Water. Analytica Chimica Acta, 542, 193-198.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F., Stucky, G.D. 1998. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 Science 279-548.
- Zhao, D., Huo, Q., Chmelka, J., Feng, J.A. 1998. Nonionic Triblock And Star; Diblock Copolymer And Oligomeric Surfactant Syntheses Of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures Chem. Soc., 120 - 6024.

ANEXOS

A continuación se muestran algunos resultados del material SBA-15 y SBA-16 modificadas con grupos mercapto (SH) y carboxílico (COOH) para que sirva como base para investigaciones futuras para la adsorción de metales pesados. La nomenclatura que se utilizó fue similar a la usada en esta tesis, de igual forma se utilizó tres concentraciones de los grupos funcionales con respecto al precursor de la sílice (TEOS)

1.- Fisisorción de N₂

La Figura 1 muestra las isotermas de adsorción –desorción de nitrógeno de los materiales SBA15-0.2SH, SBA15-0.3SH, SBA15-0.4SH y SBA15 pura. Todos los materiales exhiben isotermas de tipo IV con una curva de histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Estas isotermas son características de los materiales mesoporosos que contienen poros cilíndricos de tamaño y forma uniformes. Las isotermas muestran una región bien definida en el rango de presiones relativas altas ($0.6 < P/P^0 < 0.8$ donde P es la presión que va cambiando y P⁰ es la presión inicial o de referencia) que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos uniformes. Las curvas de adsorción –desorción de nitrógeno de los materiales son similares a las reportadas en la literatura para el material mesoporoso SBA-15

Estos resultados demuestran que la funcionalización superficial de la SBA-15 no altera la estructura mesoporosa de esta.

Así como su diámetro de poro (Figura 2) se sitúa alrededor de los 5.9 nm para el caso de la SBA15 y a los materiales modificados con diferentes cantidades de grupos

mercapto es de alrededor de 5.4 a 5.6 esta disminución de distribución de diámetro se atribuye a la funcionalización, sin embargo esta disminución no afecta la capacidad de adsorción hacia los metales pesados dentro de los poros del material híbrido.

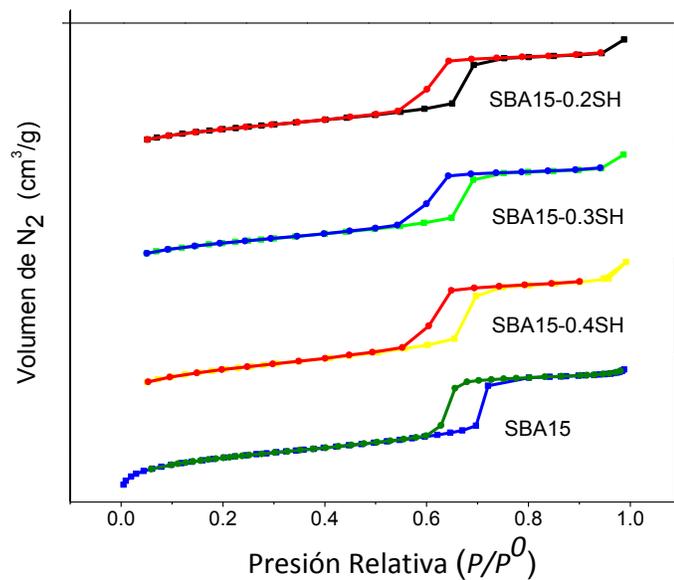


Figura 1. Isothermas de adsorción-desorción del material SBA15 pura y modificada superficialmente con grupos mercapto.

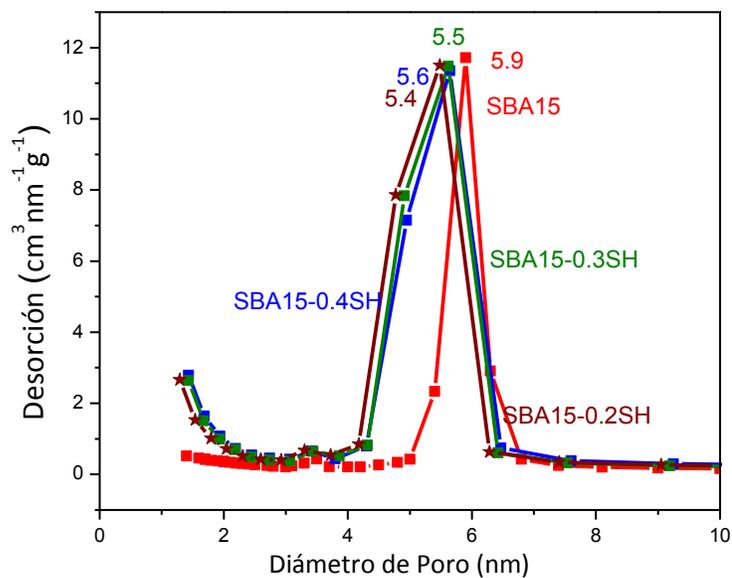


Figura 2. Distribución del diámetro de poro del material SBA15 pura y modificada superficialmente con grupos mercapto.

La Figura 3 muestra las isothermas de adsorción –desorción de nitrógeno de los materiales SBA15-0.2COOH⁻, SBA15-0.3 COOH⁻, SBA15-0.4 COOH⁻ y SBA15 pura. Los materiales exhiben isothermas de tipo IV con una curva de histéresis tipo H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Las isothermas muestran una región bien definida en el rango de presiones relativas altas ($0.6 < P/P^0 < 0.8$). Finalmente con la modificación con los grupos carboxilo se demuestra que la estructura mesoporosa no se altera con la incorporación de dichos grupos.

En la Figura 4 se observa la distribución del diámetro de poro para los materiales SBA15 pura y modificada con grupos carboxilo, se sitúa alrededor de los 5.9 nm para el caso de la SBA15 y a los materiales modificados con diferentes cantidades de grupos carboxilo es de alrededor de 5.6 esta disminución de distribución de diámetro se atribuye a la funcionalización, sin embargo esta disminución no afecta la capacidad de adsorción hacia los metales pesados dentro de los poros del material híbrido.

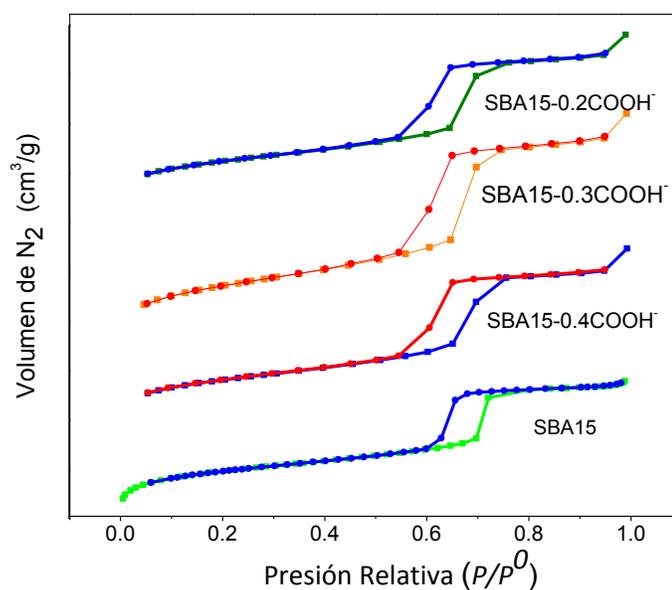


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción del material SBA15 pura y modificada superficialmente con grupos carboxilo.

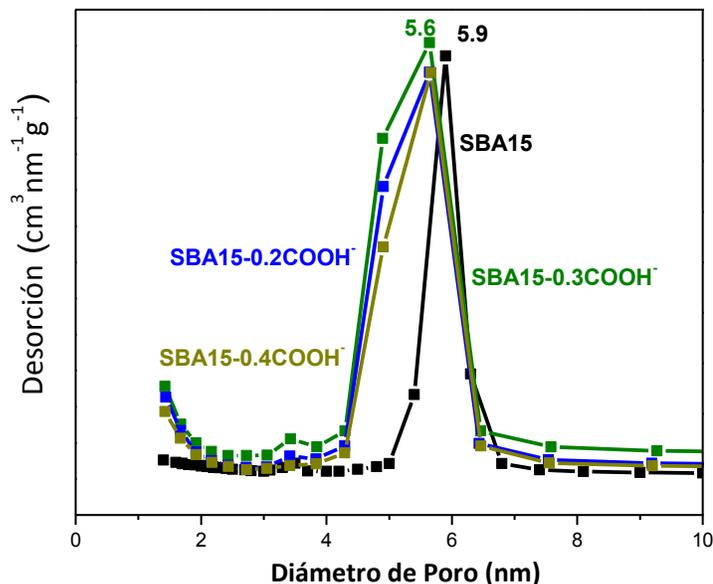


Figura 4. Distribución del diámetro de poro del material SBA15 pura y modificada superficialmente con grupos carboxilo.

La Figura 5 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales SBA16-0.2SH, SBA16-0.3SH, SBA16-0.4SH y SBA-16 pura. Como se puede observar en la figura, la SBA-16 exhibe una isoterma de adsorción del tipo IV con una curva de histéresis H2 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

Estas isotermas son características de los materiales mesoporosos que tienen un arreglo cúbico de poros. Las isotermas muestran una región bien definida en el rango de presiones relativas altas ($0.4 < P/P_0 < 0.6$) que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos uniformes, las isotermas que representan al material modificado con grupos SH muestran un comportamiento similar lo que nos indica que la estructura no es modificada al funcionalizar con grupos SH.

La Figura 6 muestra la distribución del tamaño de poro de los materiales SBA16-0.2SH, SBA16-0.3SH, SBA16-0.4SH y SBA-16 pura. La distribución se calculó con los datos de la isoterma de desorción mediante el método B.J.H. los materiales muestran una distribución uniforme en el tamaño de poro centrado aproximadamente en 3.4 nm.

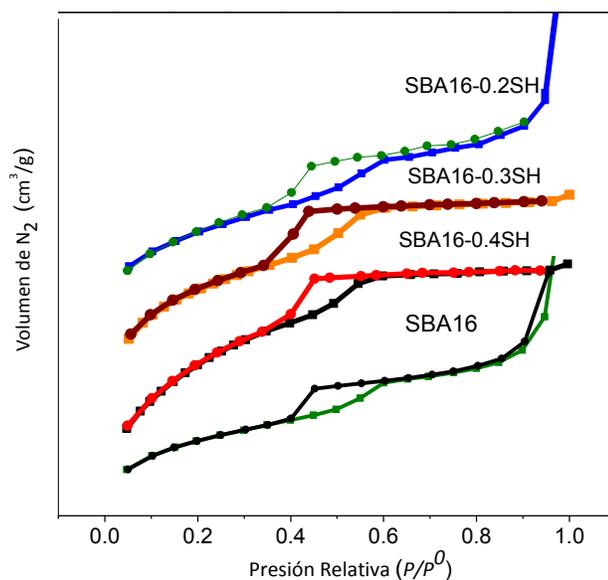


Figura 5. Isothermas de adsorción-desorción del material SBA16 pura y modificada superficialmente con grupos mercapto.

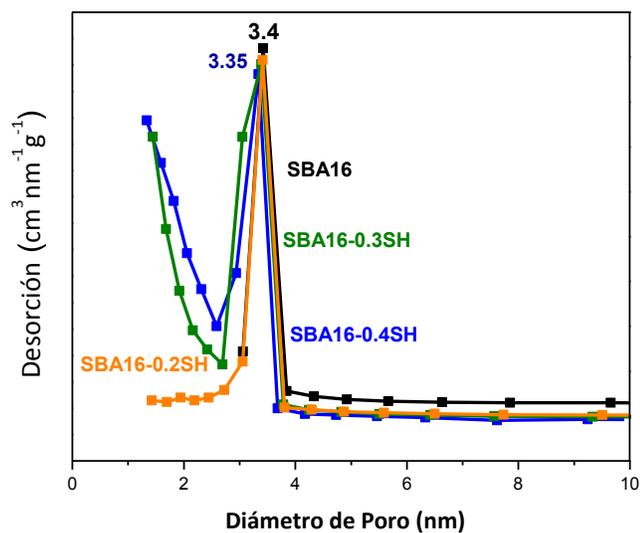


Figura 6. Distribución del diámetro de poro del material SBA16 pura y modificada superficialmente con grupos mercapto.

La Figura 7 presenta las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales SBA16-0.2COOH⁻, SBA16-0.3COOH⁻, SBA16-0.4COOH⁻ y SBA-16 pura. Como se puede observar las isothermas exhiben una isoterma de adsorción del tipo IV con una curva de histéresis H2 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

Las isothermas muestran una región bien definida en el rango de presiones relativas altas ($0.4 < P/P_0 < 0.6$) que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos uniformes, al ser similares las isothermas ya sea del material puro y los materiales modificados nos indica que la estructura no es alterada con la presencia de los grupos COOH⁻.

La Figura 8 muestra la distribución del tamaño de poro de los materiales SBA16-0.2COOH⁻, SBA16-0.3COOH⁻, SBA16-0.4COOH⁻ y SBA-16 pura. La distribución se calculó con los datos de la isoterma de desorción mediante el método B.J.H. los materiales muestran una distribución uniforme en el tamaño de poro centrado aproximadamente en 3.4 nm.

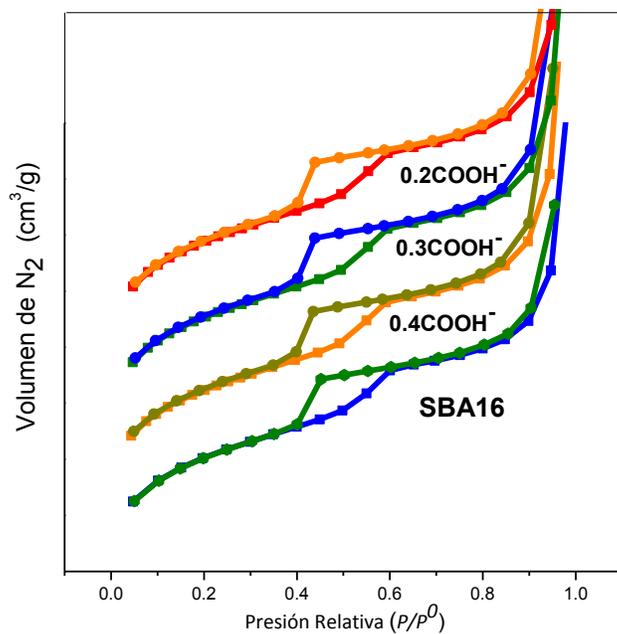


Figura 7. Isothermas de adsorción-desorción del material SBA16 pura y modificada superficialmente con grupos carboxilo.

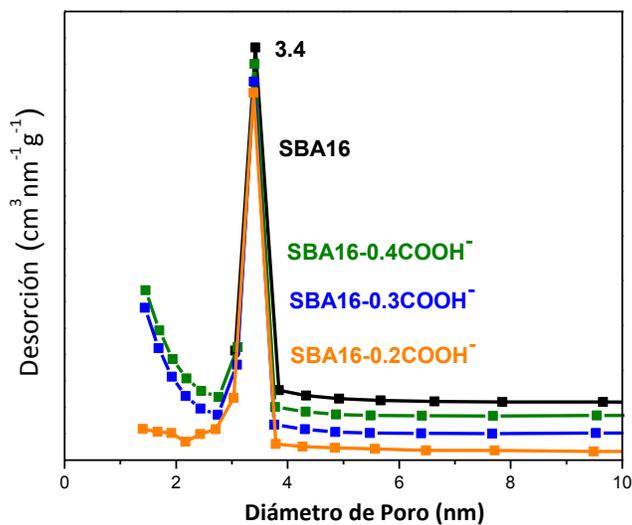


Figura 8. Distribución del diámetro de poro del material SBA16 pura y modificada superficialmente con grupos carboxilo.

La tabla 1. Muestra las propiedades texturales de los materiales mesoporosos SBA-15 y SBA-16 puros y modificados, tales propiedades son esenciales para un adsorbente ya que el área superficial y el tamaño de poro influye en la capacidad de adsorción ya que este

proporciona mayor cantidad de sitios activos. Se incluyen los resultados con el grupo amino para su comparación con los otros grupos. Todos los materiales exhiben una alta área superficial volumen y diámetro de poro adecuados para un material adsorbente.

Tabla 1. Propiedades texturales de los materiales SBA-15 y SBA-16 puros y modificados.

Material	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
SBA-15	933.4	0.841	5.91
SBA-16	865.2	0.628	3.82
SBA15-0.2SH	720.2	0.820	5.47
SBA15-0.3SH	737.1	0.834	5.5
SBA15-0.4SH	705.5	0.811	5.61
SBA16-0.2SH	646.6	0.312	3.4
SBA16-0.3SH	650.8	0.247	3.4
SBA16-0.4SH	702.3	0.320	3.35
SBA15-0.2NH ₂	536.2	0.663	2.5
SBA15-0.3NH ₂	475.2	0.678	5.7
SBA15-0.4NH ₂	469.8	0.692	5.7
SBA16-0.2NH ₂	524.9	0.432	3.41
SBA16-0.3NH ₂	499.9	0.423	3.41
SBA16-0.4NH ₂	524.1	0.411	3.41
SBA15-0.2COOH ⁻	517.8	0.643	5.63
SBA15-0.3COOH ⁻	822.6	0.840	5.62
SBA15-0.4COOH ⁻	794.3	0.827	5.65
SBA16-0.2COOH ⁻	830.7	0.618	3.41
SBA16-0.3COOH ⁻	700.3	0.843	3.41
SBA16-0.4COOH ⁻	728.2	0.867	3.40

2.- Espectroscopia Infrarroja Infrarroja

En la Figura 9 y 10 se muestran los espectros de IR de la SBA-15 pura y modificada con grupos SH. En la figura se puede observar las bandas características que corresponden a las vibraciones de los enlaces S-H (2574 cm^{-1}), C-S (1255 y 811 cm^{-1}), de los enlaces C-H (2937 y 2860 cm^{-1}) de los grupos metilenos. Estos resultados indican la presencia de los grupos mercapto

En el caso del soporte mesoporoso SBA-16 ocurren picos similares ya que solamente cambia el soporte que es puramente sílice mostrando de igual manera los picos correspondientes de las vibraciones típicas del SiO_2 así como el grupo funcional SH (Figura 11 y 12).

En las figura 13 y 14 muestran al material SBA-15 pura y modificada con grupos carboxilo en las figuras se pueden apreciar las vibraciones características del grupo carboxilo C=O (1700 , 1594 cm^{-1}) C-O (1250 cm^{-1}) y O-H (920 , 1400 cm^{-1}) recordando que los soportes SBA-15 y SBA-16 son sílice como se puede observar en las figuras 15 y 16 las vibraciones características de la sílice y del grupo carboxílico

En la tabla 2 se muestran las vibraciones características del soporte (SBA15 ó SBA16) y del material híbrido funcionalizado con grupos mercaptano y carboxílico.

Tabla 2. Vibraciones Características de la sílice (SBA-15, SBA-16) y de los grupos funcionales SH, COOH

Especie Química	Vibración	Número de Onda (cm^{-1})
Si-O-Si	Simétrica	811
Si-O-Si	Asimétrica	1087
Si-O-Si	Torsión	463
Si-OH	Estiramiento	963
H-O-H	Flexión	3442
H-O-H	Estiramiento	1635
S-H	Estiramiento	2574

C-S	Estiramiento	1255 y 811
C-H	Flexión	2937 y 2860
Si-C	Estiramiento Simétrica	680-690
Si-C	Estiramiento asimétrica	1200-1250
C=O	Simétrica	1700
C=O	Asimétrica	1594
C-O	Estiramiento	1250
O-H	Estiramiento	920, 1400

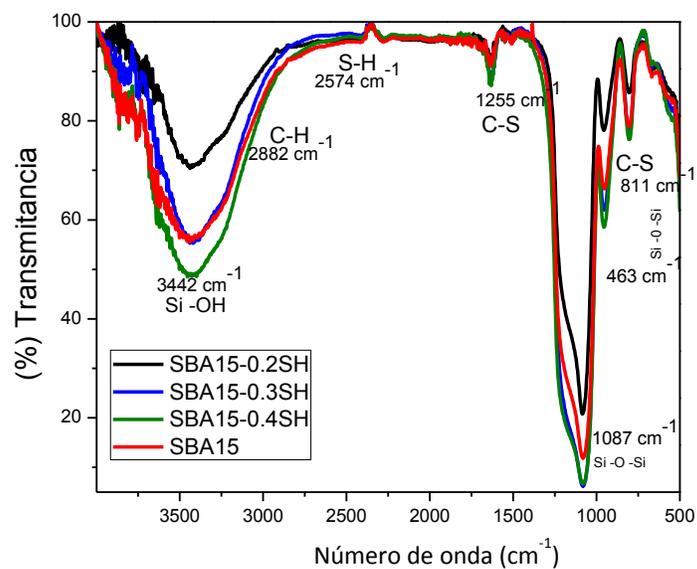


Figura 9. Espectro IR del material mesoporoso SBA-15 pura y modificada con grupos mercapto (500 a 4000 cm⁻¹)

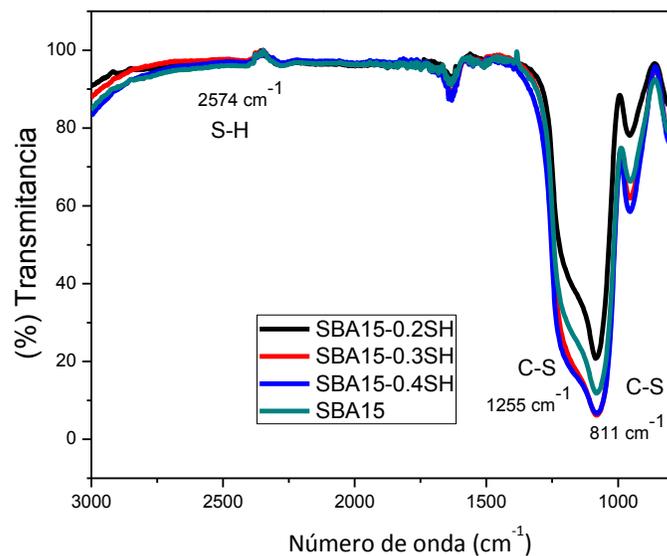


Figura 10. Espectro IR del material mesoporoso SBA-15 pura y modificada con grupos mercapto (1000 a 3000 cm^{-1})

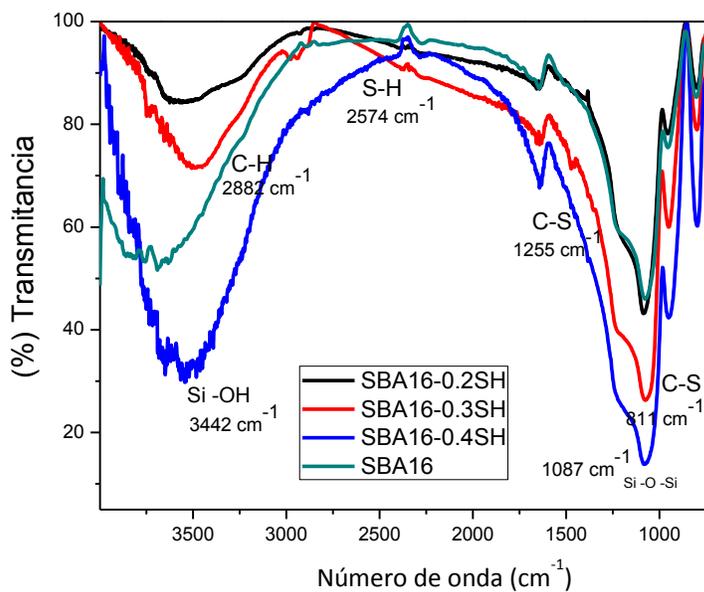


Figura 11. Espectro IR del material mesoporoso SBA-16 pura y modificada con grupos mercapto (500 a 4000 cm^{-1})

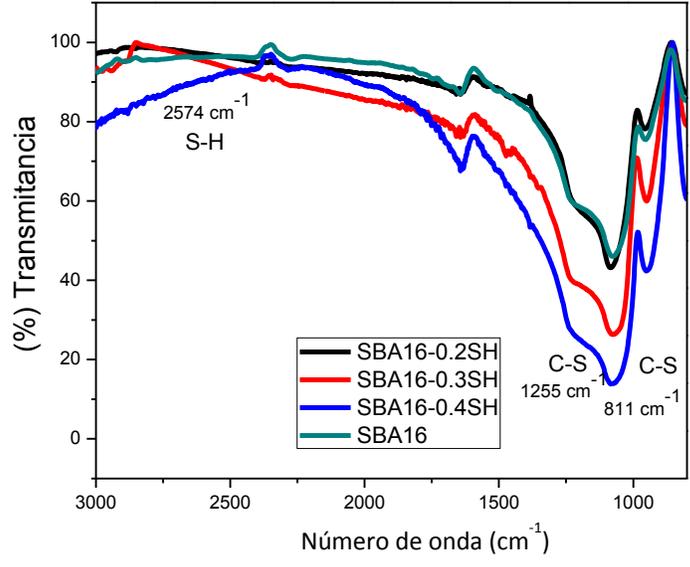


Figura 12. Espectro IR del material mesoporoso SBA-16 pura y modificada con grupos mercapto ($500 \text{ a } 3000 \text{ cm}^{-1}$)

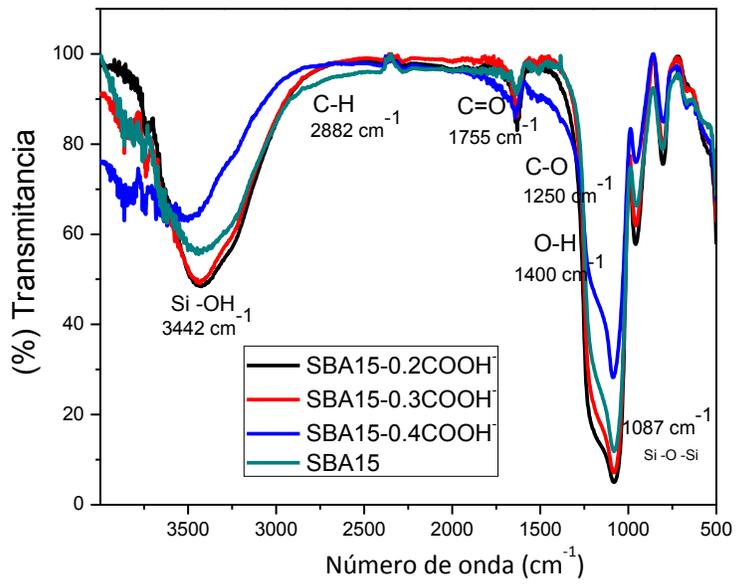


Figura 13. Espectro IR del material mesoporoso SBA-15 pura y modificada con grupos carboxilo ($500 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$)

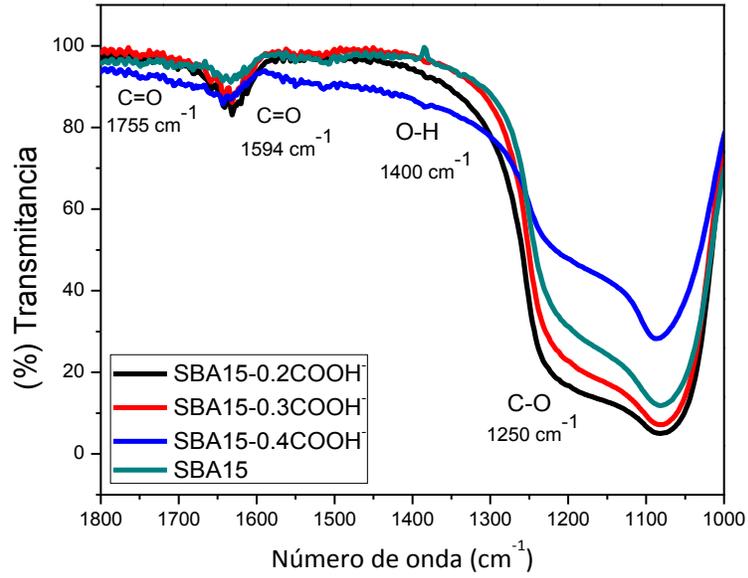


Figura 14. Espectro IR del material mesoporoso SBA-15 pura y modificada con grupos carboxilo (1000 a 1800 cm^{-1})

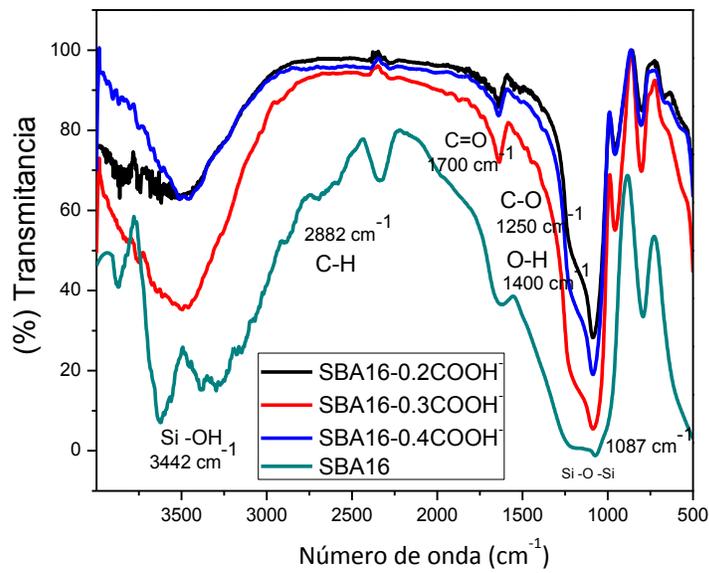


Figura 15. Espectro IR del material mesoporoso SBA-16 pura y modificada con grupos carboxilo (500 a 4000 cm^{-1})

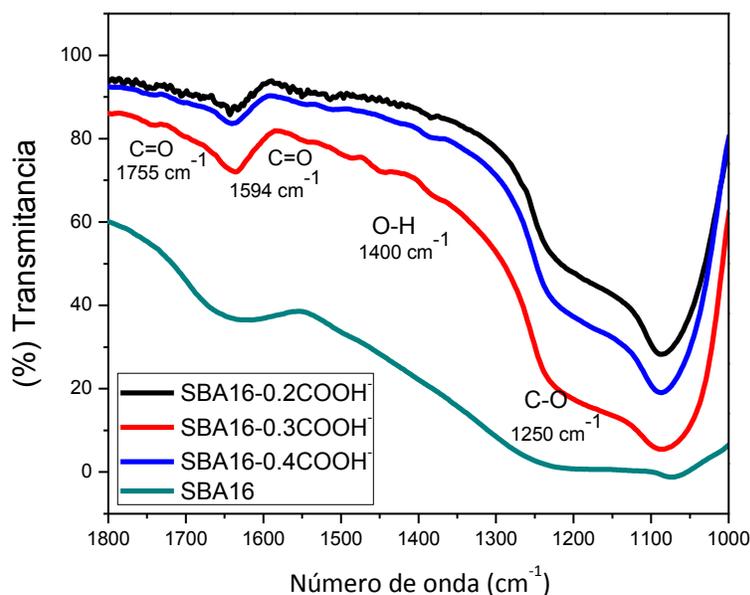


Figura 16. Espectro IR del material mesoporoso SBA-16 pura y modificada con grupos carboxilo (1000 a 1800 cm^{-1})
 1)

3.- Analisis termogavimetrico (TGA-DTA)

La Figura 17 muestra la curva de TGA de las muestras SBA15-0.2SH, SBA15-0.3SH, SBA15-0.4SH y SBA-15 pura. El termograma presenta un primer punto de inflexión en aproximadamente 45°C por la deshidratación de la muestra y un segundo punto de inflexión en aproximadamente 250°C . La curva de DTG figura 18 de las mismas muestras presenta el primer pico en 45°C y un pico ancho y débil centrado en aproximadamente 250°C que se asigna a la descomposición de los grupos mercaptanos y metilenos. Esto nos indica que los materiales poseen una estabilidad térmica es decir sin descomponerse por encima de los 230°C . Los termogramas de las figuras 21 y 22 muestran un comportamiento similar pero con el soporte SBA-16 ya que este es puramente sílice al igual que la SBA-15 transformándose arriba de los 1000°C .

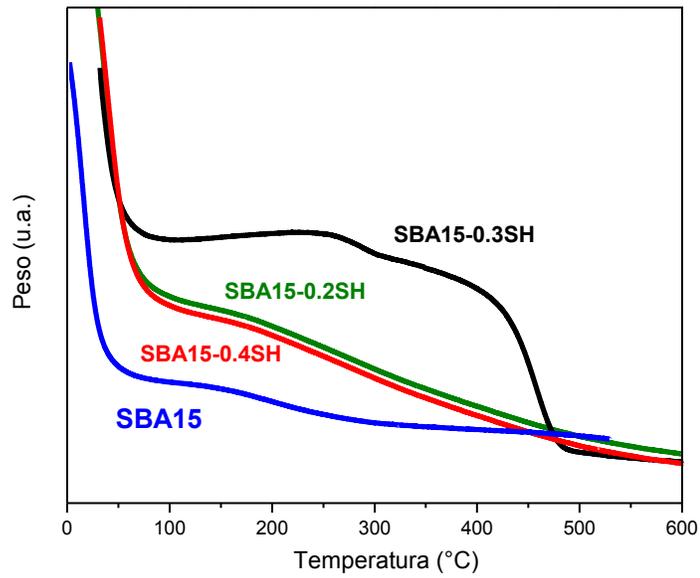


Figura 17. TGA de la sílice mesoporosa SBA-15 pura y modificada con grupos mercapto.

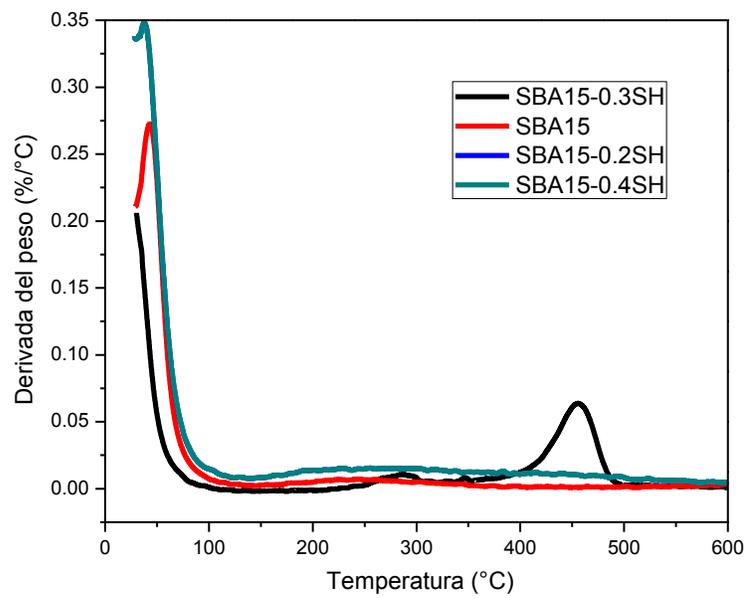


Figura 18. DTG de la sílice mesoporosa SBA-15 pura y modificada con grupos mercapto.

La Figura 19 presenta la curva de TGA de las muestras SBA-15 pura y modificada con grupos carboxílico. Las curvas muestran un primer punto de inflexión en aproximadamente 45°C y otros dos puntos de inflexión en aproximadamente 298 y 317°C. El primer pico se relaciona con la pérdida de agua debido a la deshidratación de la SBA-15 y los otros dos picos se relacionan con la descomposición del grupo carboxílico.

Los resultados del análisis termogravimétrico demuestran la presencia de los grupos funcionales en la superficie de la SBA-15 e indica claramente que estos grupos tienen alta estabilidad térmica (se descomponen por arriba de los 250°C) (figura 20). Al igual que lo que ocurre para las muestras con el soporte mesoporoso SBA16 (figuras 23 y 24).

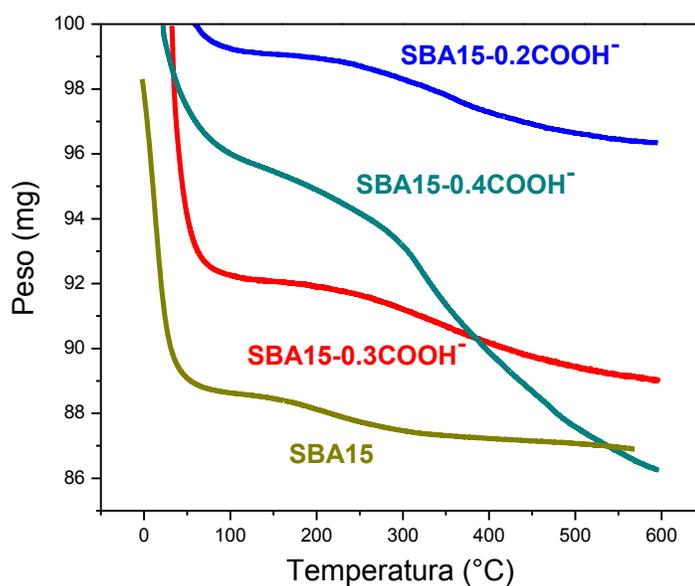


Figura 19. TGA de la sílice mesoporosa SBA-15 pura y modificada con grupos carboxílico.

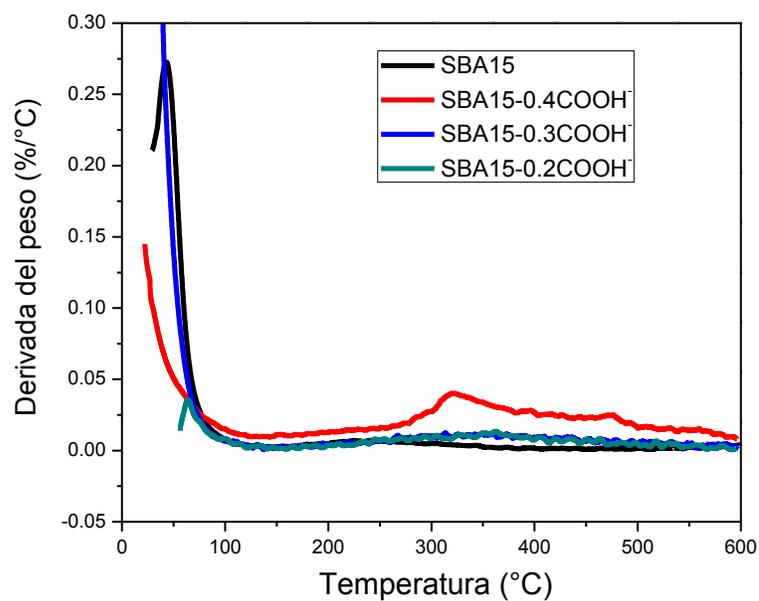


Figura 20. DTG de la sílice mesoporosa SBA-15 pura y modificada con grupos carboxílico.

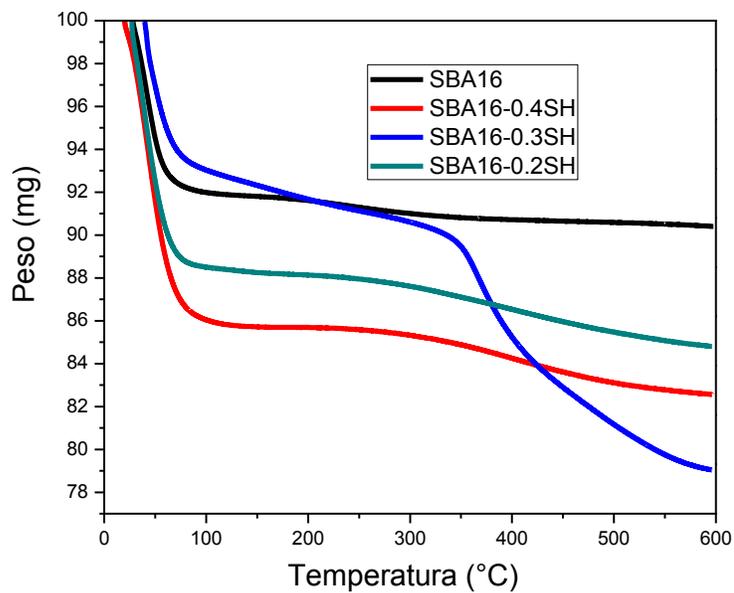


Figura 21. TGA de la sílice mesoporosa SBA-16 pura y modificada con grupos mercapto.

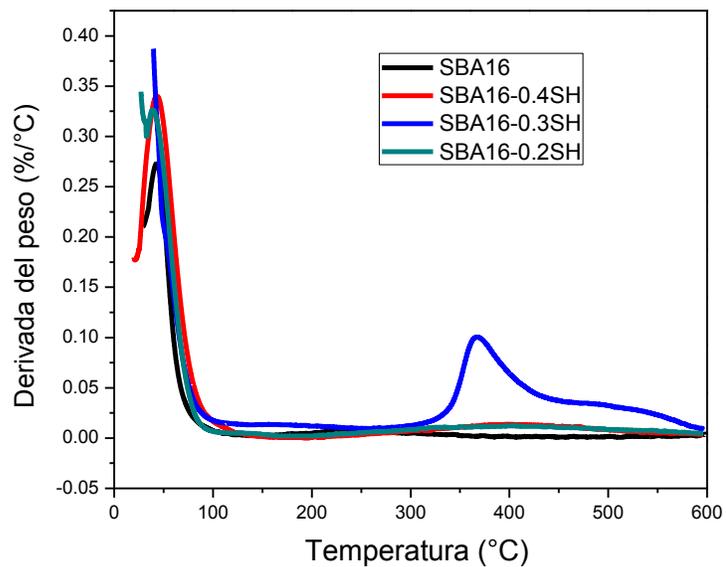


Figura 22. DTG de la sílice mesoporosa SBA-16 pura y modificada con grupos mercapto.

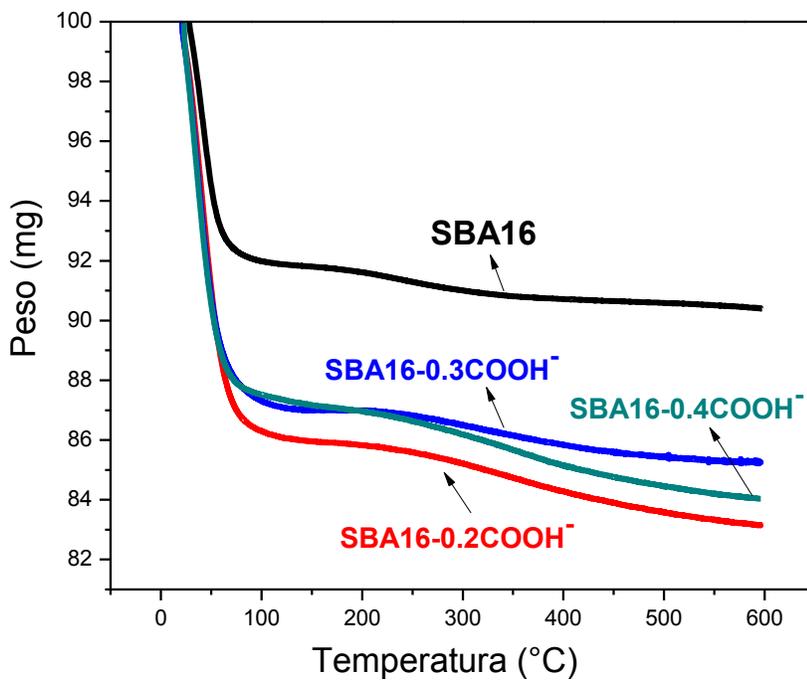


Figura 23. TGA de la sílice mesoporosa SBA-16 pura y modificada con grupos carboxílico.

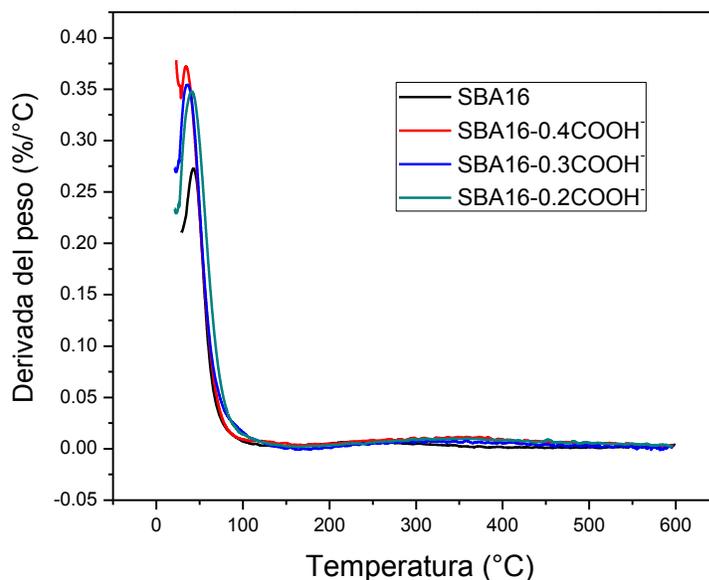


Figura 24. DTG de la sílice mesoporosa SBA-16 pura y modificada con grupos carboxílico.

4.- Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplada (ICP-AES).

En la Tabla 3 se muestran los resultados de la adsorción de los iones de Pb^{2+} para los diferentes materiales adsorbentes preparados en este estudio.

Tabla 3. Comparación de adsorción con los tres diferentes grupos funcionales SH, NH_2 y $COOH^-$ para plomo (II).

ADSORBENTE	ION METALICO	TECNICA	ADSORCIÓN (mg/L)		
			Conc. Inicial	Conc. Final	Remediación
SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	49.65	0
0.3SH-SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	41.98	7.67
0.4SH-SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	44.32	5.33
0.2 NH_2 -SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	4.17	45.48
0.3 NH_2 -SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	3.52	46.13
0.4 NH_2 -SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	4.14	45.51
0.2 $COOH^-$ -SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	47.48	2.17
0.3 $COOH^-$ -SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	45.48	4.17
0.4 $COOH^-$ -SBA-15	Pb^{+2}	ICP	49.65	49.48	0.17

Los resultados obtenidos por ICP muestran el grado de remediación de cada uno de los materiales adsorbentes funcionalizados. El material de SBA-15 pura no presentó remediación de plomo. Los materiales de SBA-15 funcionalizados con grupos mercaptanos y carboxílicos mostraron bajos grados de remediación, en comparación con los funcionalizados con grupos aminos. Los materiales de SBA-15 funcionalizados con grupos aminos presentaron los más altos grados de adsorción de plomo en este estudio (94.0 % de remediación). Sin embargo, el incremento en la concentración de grupos aminos no modificó su capacidad de remediación, por lo que una concentración de 0.2 moles de grupos aminos en la SBA-15 es suficiente para un alto grado de remediación. Por tal razón se trabajó con la relación de grupos amino/SBA-15/16 para la adsorción de Pb^{+2} , esperando que tenga un comportamiento similar a los iones: Hg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} .