



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química

DESARROLLO DE MATRICES MESOPOROSAS SBA-15, DOPADAS, PARA LA
DISMINUCIÓN DE CROMO EN AGUA

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de Maestro en Ciencia y
Tecnología Ambiental

Presenta

I.Q. José Isaac Aguilar Clemente

Dirigido por

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Querétaro, Qro.
Noviembre 2017



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

DESARROLLO DE MATRICES MESOPOROSAS SBA-15, DOPADAS, PARA LA DISMINUCIÓN DE CROMO EN AGUA

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de Maestro en Ciencia y Tecnología

Ambiental

Presenta:

José Isaac Aguilar Clemente

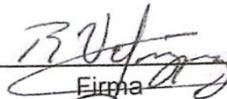
Dirigido por:

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

SINODALES

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Presidente


Firma

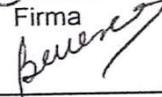
Dr. Rufino Nava Mendoza

Secretario


Firma

M. en C. Beatriz del Rocío Verduzco Cuéllar

Vocal


Firma

Dr. Víctor Pérez Moreno

Suplente

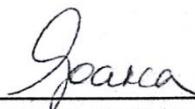

Firma

Dr. José Alberto Rodríguez Morales

Suplente


Firma


M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Noviembre 2017
México

RESUMEN

Las matrices mesoporosas Santa Bárbara Amorfa No. 15 (SBA-15) dopadas son nanomateriales a base de silicio con grupos funcionales añadidos. Dichos grupos confieren propiedades químicas específicas a la matriz que pueden ser aprovechados para diversos usos. La presente investigación explora la capacidad de los grupos amino (NH_2) y óxido férrico (Fe_2O_3) para adsorber iones de cromo (Cr) y retenerlos. La importancia de disminuir este metal pesado del agua obedece a los riesgos a la salud humana asociados a la exposición a dos de sus estados de oxidación: Cr^{3+} y Cr^{6+} . El objetivo del trabajo fue evaluar la capacidad de adsorción de cromo del agua por las matrices dopadas con cada uno de los grupos funcionales. El análisis de sus características muestra que éstas son mesoporosas, amorfas y que los grupos funcionales se incorporaron exitosamente al material. Las técnicas de caracterización empleadas fueron: difracción de rayos X (XRD), isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (BET y BJH), espectroscopias de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y Ultravioleta/Visible (UV-Vis), Fluorescencia de Rayos X (XRF), análisis termogravimétricos (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para determinar el contenido de cromo disuelto en el agua se llevó a cabo un análisis de espectroscopia de plasma inducido acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS) antes y después de los tratamientos con las matrices SBA-15 dopadas. La máxima capacidad de adsorción de la SBA-15 funcionalizada con los grupos amino y óxido férrico fueron de 4.48 y 3.55 mg/g, respectivamente. Las matrices aminadas presentaron remoción solo a pH neutro, por otra parte las matrices férricas funcionaron, de manera estable, en un rango de pH con valores de 2 a 10.5.

(Palabras Clave: SBA-15, remoción de cromo, amino y óxido férrico)

ABSTRACT

Functionalized mesoporous Santa Barbara Amorphous No. 15 (SBA-15) sieves are silicon-based nanomaterials with added functional groups. These groups confer specific chemical properties to the mesh that can be used for various purposes. The present research explores the capacity of the amino (NH_2) and ferric oxide (Fe_2O_3) groups to adsorb and retain chromium (Cr) ions. The importance of the removal of this heavy metal from water attends to the health risks associated to the exposure to two of its oxidation states: Cr^{3+} and Cr^{6+} . The aim of the project was to evaluate the adsorption capacity of the sieves doped with each of the functional groups to remove chromium from water. The analysis of structural characteristics of the sieves shows that these are mesoporous, amorphous and that functional groups were successfully incorporated into the material. The characterization techniques used were: X-Ray Diffraction (XRD), N_2 adsorption/desorption isotherms at 77 K (BET and BJH), Fourier Transform Infrared (FTIR) and Ultraviolet/Visible (UV-Vis) spectroscopies, X-Ray Fluorescence (XRF), Thermo Gravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). To determine the chromium content in water, an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry analysis (ICP-MS) was used before and after the treatments with the functionalized SBA-15 sieves. The maximum adsorption capacity of the amino and ferric oxide functionalized SBA-15 was 4.48 and 3.55 mg/g, respectively. The amine sieves showed removal only at neutral pH while the ferric sieves functioned steadily in a pH range with values from 2 to 10.5.

(Key Words: SBA-15, chromium removal, amine and ferric oxide)

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis compañeros, maestros y amigos de las maestrías en ciencias ambiental y nanotecnología por la disposición para aprender o enseñar.

A mi madre, abuela, abuelos, padre, familia, a Rita y a Tita por ser la motivación y el ejemplo de vida.

A la familia Contreras Gutiérrez por su apoyo y cariño. Y a Alejandra por brindarme comprensión y amor.

Gracias.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Verónica Hernández Morales (DGAPA CFATA-UNAM) por el apoyo técnico prestado en la síntesis, caracterización y evaluación de la capacidad de adsorción de iones de metales pesados.

A la M.C. Alicia del Real López (CFATA-UNAM) por su apoyo técnico en la caracterización de los adsorbentes mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

Al Dr. Erick Mauricio Rivera Muñoz (CFATA-UNAM) por su apoyo técnico en la caracterización de los adsorbentes por difracción de rayos X a bajos ángulos

A la Dra. Carmen Peza Ledezma (CFATA-UNAM) por su apoyo técnico en la caracterización de los adsorbentes por Espectroscopia de Infrarrojo.

Al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo (CINVESTAV- Querétaro) por su apoyo técnico en la caracterización de los adsorbentes mediante técnicas espectroscópicas.

A Norma T. Amador Ultreras, Yara Suhan Juárez Campusano, Samantha de J. Rivero Montejó, Alejandra Contreras Gutiérrez y Cecilia Lugo Nabor por su apoyo en el trabajo de laboratorio.

Al M.C. Luis Fernando Morelos Medina por su apoyo en el manejo de software y hardware para obtención e interpretación de datos de TGA y XRD.

Al Dr. Miguel Angel Ramos López por su apoyo en la asistencia al 5ta. Conferencia de jóvenes profesionales del agua del IWA, y por el apoyo académico brindado como coordinador de la MCTA.

A la coordinación de CA, en especial a la M.C. Beatriz Verduzco Cuéllar y a la M.C. Yadira Ortega Silva por el material y equipo prestado, los permisos para asistencia a las instalaciones en días feriados y por el apoyo en general.

A mi comité de tesis por creer en mi capacidad para desarrollar este proyecto.

Índice

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
Índice	v
Índice de cuadros	vii
Índice de figuras	ix
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2. MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA.	3
3. FUNDAMENTACIÓN CIENTÍFICA.....	5
3.1 Calidad del agua potable.....	5
Estados de oxidación del cromo y toxicidad asociada	6
3.2 Metodologías de remoción del cromo del agua.....	7
Osmosis Inversa	7
Intercambio iónico.....	10
Floculación - coagulación.....	11
Electrocoagulación del cromo	12
3.3 Materiales porosos.....	12
Matrices mesoporosas.....	14
Matrices mesoporosas del tipo SBA-15.	15
3.4 Mecanismos de síntesis de las matrices mesoporosas.....	16
Síntesis de la matriz mesoporosa SBA-15.....	18
3.5 Dopantes de las matrices mesoporosas	21
Amino	21
Óxido de hierro.	22
3.6 Dopaje de las matrices mesoporosas del tipo SBA-15.....	22
4 HIPÓTESIS	23
5 OBJETIVOS	23
5.1 Objetivos Generales.....	23
5.2 Objetivos particulares.....	23

6	METODOLOGÍA.....	24
6.1	Síntesis de matrices mesoporosas del tipo SBA-15.	24
6.2	Dopaje de las matrices mesoporosas del tipo SBA-15 con grupos funcionales NH ₂ u Fe ₂ O ₃	26
6.3	Caracterización, análisis y/o comparación de las propiedades estructurales, químicas y de estabilidad térmica de las matrices mesoporosas puras y dopadas.....	29
6.4	Evaluación de la eficiencia en la remoción de Cr en agua debida a las SBA-15/NH ₂ y SBA-15/Fe ₂ O ₃	31
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
7.1	Síntesis de matrices mesoporosas del tipo SBA-15.	36
7.2	Dopaje de las matrices mesoporosas del tipo SBA-15 con grupos funcionales NH ₂ u Fe ₂ O ₃	37
7.3	Caracterización, análisis y/o comparación de las propiedades estructurales, químicas y de estabilidad térmica de las matrices mesoporosas puras y dopadas.....	39
7.4	Evaluación de la eficiencia en la remoción de Cr en agua debida a las SBA-15/NH ₂ y SBA-15/Fe ₂ O ₃	83
	CONCLUSIONES.....	102
	PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	104
	REFERENCIAS.....	105
I.	APÉNDICES.....	117
A.1.	Ensayo de bioética y bioseguridad.....	117
A.2.	Termogramas.....	120
A.3.	Reacciones de funcionalización	125

Índice de cuadros

Cuadro 3.1 Límites permisibles de diversos metales pesados y de transición según la OMS y SSA (OMS, 2006; SSA, 2000).....	5
Cuadro 3.2 Características de las técnicas para la remoción de metales (Aguilar et al., 2002, 2003; Aguilar et al., 2005; Hernández Morales et al., 2012; SSA, 2000). 7	
Cuadro 3.3 Reactivos utilizados en el pretratamiento de osmosis inversa (Hintemeyer et al., 2013; Khawaji et al., 2008).....	9
Cuadro 3.4 Matrices mesoporosas silíceas (Perea et al., 2011).	16
Cuadro 6.1 Límites de detección analíticos asociados al análisis de ICP-MS.....	32
Cuadro 6.2 Diseño factorial de pruebas preliminares para selección de dopante. 33	
Cuadro 6.3 Diseño experimental para la determinación de condiciones óptimas de adsorción.....	35
Cuadro 7.1 Área superficial, diámetro y volumen de poro de las matrices mesoporosas.....	39
Cuadro 7.2 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15 según XRF.	60
Cuadro 7.3 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/NH ₂ al 30% según XRF.....	61
Cuadro 7.4 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 5% según XRF.....	63
Cuadro 7.5 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 10% según XRF.....	64
Cuadro 7.6 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 20% según XRF.....	66
Cuadro 7.7 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/NH ₂ al 30% según XRF después de la exposición al cromo.	67
Cuadro 7.8 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 5% después de la exposición al cromo según XRF.....	69
Cuadro 7.9 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 10% después de la exposición al cromo según XRF.....	70
Cuadro 7.10 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 20% después de la exposición al cromo según XRF.....	72
Cuadro 7.11 Potencial Z a pH neutro (6.5-7.6) de las distintas matrices mesoporosas sintetizadas en el presente proyecto.....	73
Cuadro 7.12 Resultados preliminares de Cr en agua obtenidos mediante ICP-MS.	85
Cuadro 7.13 Resultados de Cr en agua mediante ICP-MS (DOE, parte 1).....	86
Cuadro 7.14 Resultados de Cr en agua mediante ICP-MS (DOE, parte 2).....	87
Cuadro 7.15 Resultados de Cr en agua mediante ICP-MS (serie de tiempo)	88
Cuadro 7.16 Pre-experimentos realizados	89

Cuadro 7.17 Análisis de Varianza para remoción respecto del pH para cada dopante contenido en la SBA-15.....	89
Cuadro 7.18 Diseño experimental para la determinación de condiciones óptimas de adsorción.....	94
Cuadro 7.19 Análisis de Varianza del Diseño Experimental.....	95
Cuadro 7.20 Optimización de los parámetros %Fe ₂ O ₃ , Temperatura y [Cr] _{inicial}	97
Cuadro 7.21 Series de tiempo realizadas adicionalmente.	99
Cuadro 7.22 ANOVA para las series de tiempo.	100
Cuadro 7.23 Optimización del modelo lineal general para la serie de tiempo.	101

Índice de figuras

Figura 3.1 Estructura de poro hexagonal de la SBA-15 (Prasomsri, Jiao, Weng, & Martinez, 2015).	16
Figura 3.2 Formación de micelas de surfactante.....	19
Figura 3.3 Formación de estructuras de sílice (Prasomsri et al., 2015).	19
Figura 3.4 Proceso de síntesis e impregnación de la SBA-15	20
Figura 6.1 Hidrólisis del precursor de SiO_2 , tetraetil ortosilicato ó TEOS.	24
Figura 6.2 Reacción de dimerización del Siloxano.....	25
Figura 6.3 Reacción global de polimerización de siloxanos para formar SBA-15. 25	
Figura 6.4 Hidrólisis del 3-Aminopropil-trietoxi silano, APTES.	27
Figura 6.5 Funcionalización por condensación del APTES en la superficie reactiva de la SBA-15.	27
Figura 6.6 Reacción de oxidación cloruro férrico a óxidos férricos con adhesión de los productos a la SBA-15, funcionalización férrica.....	28
Figura 7.1 Proceso de dopaje de la SBA-15 con grupos funcionales amino.....	37
Figura 7.2 Proceso de dopaje con óxido férrico de la SBA-15 (arriba) y material resultante para cada porcentaje de óxido férrico generado (abajo).	38
Figura 7.3 Diámetro de poro respecto del volumen poro para la SBA-15/ NH_2 30% y SBA-15/ Fe_2O_3 10%.	41
Figura 7.4 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	42
Figura 7.5 Distribución del diámetro de partículas para la SBA-15.	43
Figura 7.6 Distribución del diámetro de partículas para SBA-15/ NH_2 al 30 %.....	44
Figura 7.7 Distribución del diámetro de partículas para SBA-15/ Fe_2O_3	45
Figura 7.8 Difractogramas de rayos X a bajos ángulos de las matrices mesoporosas y dopadas.	46
Figura 7.9 Difractograma de rayos X para ángulos convencionales de las matrices mesoporosas.....	47
Figura 7.10 Difractograma de rayos X para ángulos convencionales de la SBA-15 y SBA-15/ Fe_2O_3 20%.	48
Figura 7.11 Comparación de todos los adsorbentes después de la exposición al cromo.	49
Figura 7.12 Difractograma de rayos X para la SBA-15/ NH_2 al 30% después de la exposición a cromo en solución acuosa.....	50
Figura 7.13 Difractograma de rayos X para la SBA-15/ Fe_2O_3 al 5% después de la exposición al cromo en disuelto en agua.	50
Figura 7.14 Difractogramas de rayos X para las SBA-15/ Fe_2O_3 al 10 % (izquierda) y 20 % (derecha), después de la exposición a cromo en solución.....	51
Figura 7.15 Difractograma de rayos X para las SBA-15/ Fe_2O_3 al 10 % (antes y después del tratamiento) y al 20 % después del tratamiento.	52
Figura 7.16 Espectrograma de Uv-Vis para la SBA-15/ NH_2	53

Figura 7.17 Espectrograma de Uv-Vis para la SBA-15/Fe ₂ O ₃	54
Figura 7.18 Espectrograma de FTIR para la SBA-15 y SBA-15/NH ₂ 30%.	55
Figura 7.19 Espectrograma de FTIR para la SBA-15 y SBA-15/Fe ₂ O ₃ 10%.	56
Figura 7.20 Espectrograma de FTIR para la SBA-15/NH ₂ 30% antes y después de su exposición a cromo.....	57
Figura 7.21 Espectrograma de FTIR para matriz dopada con óxido férrico antes y después de su exposición a cromo	58
Figura 7.22 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15.	60
Figura 7.23 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/NH ₂ al 30%......	61
Figura 7.24 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 5%......	63
Figura 7.25 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 10%......	65
Figura 7.26 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 20%......	66
Figura 7.27 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/NH ₂ al 30% después de la exposición al cromo.	68
Figura 7.28 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 5% después de la exposición al cromo.	69
Figura 7.29 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 10% después de la exposición al cromo.	70
Figura 7.30 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 20% después de la exposición al cromo.	72
Figura 7.31 Gráfica de potencial Z para la SBA-15 (superior izquierda), SBA-15/NH ₂ 30% (superior derecha) y SBA-15 / Fe ₂ O ₃ 20% (inferior).	74
Figura 7.32 Termogramas de izquierda a derecha de la SBA-15, SBA-15/NH ₂ y SBA-15/Fe ₂ O ₃	75
Figura 7.33 Termograma obtenido para la SBA-15.....	76
Figura 7.34 Termograma obtenido para la SBA-15/NH ₂ 30%.	77
Figura 7.35 Termograma obtenido para las SBA-15/Fe ₂ O ₃ al 5% (izquierda), 10% (centro) y 20% (derecha).	78
Figura 7.36 Micrografías de MEB (SEM) de la SBA-15.....	79
Figura 7.37 Micrografías de MEB (SEM) de la SBA-15/NH ₂ 30%.	80
Figura 7.38 Micrografías de MEB (SEM) con contraste en Z (BSE) de la SBA-15/Fe ₂ O ₃ 10%.	81
Figura 7.39 Micrografías de MEB (SEM) de la SBA-15/NH ₂ 30% después de la exposición a cromo	82
Figura 7.40 Micrografías de MEB (SEM) de la SBA-15/Fe ₂ O ₃ 10% después de la exposición a cromo.	83

Figura 7.41 Gráfica de efectos principales para Q_e respecto del dopante y el pH.	90
Figura 7.42 Gráfica de interacción para Q_e respecto del Dopante y pH.	91
Figura 7.43 Diagrama de Pareto para el primer diseño experimental.	92
Figura 7.44 Gráfica de probabilidad normal para residuos.....	92
Figura 7.45 Grafica de efectos principales para % Fe_2O_3 , Temperatura y $[Cr]_{inicial}$	95
Figura 7.46 Grafica de interacciones para % Fe_2O_3 , Temperatura y $[Cr]_{inicial}$	96
Figura 7.47 Grafica de superficie para Q_e respecto de % Fe_2O_3 , $[Cr]_{inicial}$ y Temperatura 20°C.....	97
Figura 7.48 Grafica de superficie para Q_e respecto de % Fe_2O_3 , $[Cr]_{inicial}$ y Temperatura 35°C	98
Figura 7.49 Grafica de Pareto para % Fe_2O_3 , Temperatura y $[Cr]_{inicial}$	98
Figura 7.50 Grafica de probabilidad normal para el modelo de regresión factorial general.	99
Figura 7.51 Comportamiento de la capacidad de adsorción de Cr según el tiempo.	100
Figura 7.52 Prueba de Tukey para la serie de tiempo.....	101

1 INTRODUCCIÓN.

El desarrollo de las industrias y actividades como la minería, procesamiento del papel, curtido de pieles, el uso de baterías o el uso de fertilizantes han propiciado la contaminación del agua con compuestos orgánicos y con metales de transición entre ellos el cromo (AWWA, 2013; Hernández Morales et al., 2012).

La magnitud de la contaminación, por lo general, es mayor en los países en vías de desarrollo. Lo anterior debido a un alto crecimiento industrial informal o artesanal, lo cual carece de sistemas de control de emisiones contaminantes (Bautista Zúñiga, 1999; Torres Hernández, 2014).

Ciertos metales pesados y de transición contaminantes son persistentes, bioacumulables y pueden presentar riesgos a la salud humana (ATSDR, 2012).

Estos contaminantes se pueden emitir al aire, depositarse en suelos o ser transferidos al agua (Alonso, 2009; Haas & Franz, 2009; Shahbazi, Younesi, & Badiei, 2011).

Para la remoción de metales pesados, arsénico (As), mercurio (Hg), plomo (Pb), cadmio (Cd), así como para el cromo (Cr), México ha establecido técnicas de coagulación, floculación, sedimentación, filtración, intercambio iónico y osmosis inversa. Para tal efecto, se pueden utilizar un sistema de técnicas dependiendo del tipo y magnitud del problema de acuerdo a la modificación de la NOM-127-SSA1-1994 realizada en el 2000 (SSA, 2000).

Aunado a esto los métodos para remoción de los contaminantes antes mencionados, la osmosis inversa, intercambio iónico o la deposición electroquímica de los metales, son técnicas consideradas de alta eficiencia, pero también elevadas en costo. Las técnicas como la floculación, coagulación, y su posterior sedimentación presentan como dificultad la correcta selección del agente floculante-coagulante, los tiempos de sedimentación, y el uso de grandes

cantidades de reactivos (Aguilar, Sáez, Lloréns, Soler, & Ortuño, 2002, 2003; Aguilar et al., 2005; Hernández Morales et al., 2012).

Las matrices mesoporosas, filtrantes o capaces de remover metales del agua han sido ampliamente estudiados y utilizados para remover iones metálicos del agua, dichos materiales presentan como desventaja la resistencia a medios con elevada acidez o basicidad. Sin embargo los materiales mesoporosos a base de sílice como la SBA entre otros no presentan deterioro significativo de sus propiedades, dada su resistencia a ambientes químicos agresivos con alta temperatura, humedad y niveles variables de acidez o basicidad. Aunado a lo anterior los materiales mesoporosos como la SBA-15 han sido dopadas con una variedad de grupos funcionales que les confieren la capacidad de detectar, acomplejar o remover ciertos compuestos o metales para aplicaciones de purificación farmacéutica, entrega de fármacos, química analítica o sensores bioquímicos (ALothman, 2012; F. Fu & Wang, 2011).

Antecedentes como los anteriormente mencionados han servido como fundamentación para numerosos estudios de la incorporación a la SBA-15 de agentes acomplejantes como los grupos amino y/o óxido férrico para la remoción de diversos metales con el objetivo de corroborar si estos podrían ser una mejor alternativa para la remoción de estos contaminantes respecto de otros métodos comunes de purificación del agua. Dado que la mayoría de los estudios sobre SBA-15 funcionalizada o dopada como material de adsorción se aplican a metales pesados disueltos en agua, se observa la necesidad de probar esta metodología con metales de transición como el cromo, el cual presenta una persistencia marcada en los cuerpos acuíferos contaminados así como una toxicidad elevada para el ser humano, además de otros seres vivos (Hernández Morales et al., 2012; Wei, Zhao, He, Chen, & Hu, 2017).

2. MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA.

El agua se ha contaminado con sustancias tóxicas diversas como son los compuestos orgánicos, metales pesados y de transición como el cromo.

El consumo de agua contaminada con cromo se considera un riesgo a la salud. Lo anterior, debido a que los dos estados de oxidación del cromo, Cr^{3+} y Cr^{6+} pueden ser tóxicos para el humano (ATSDR, 2012; Neri, González-Cortés, & Quiñones-Valenzuela, 2014).

No obstante, de que el Cr^{3+} es un elemento nutritivo esencial para los seres vivos, que forma parte de las enzimas que regulan la glucosa en la sangre e intervienen en el metabolismo de proteínas y grasas, en exceso pueden dificultar la absorción de zinc y hierro por parte de los órganos encargados de esto, provocando una disminución en los niveles de glucosa en sangre (Granados-Silvestre, Ortiz-López, Montúfar-Robles, & Menjivar-Iraheta, 2014; Moreno Jaramillo, 2007).

Por otra parte, el Cr^{6+} puede causar irritación y úlceras en vías respiratorias, así como al sistema digestivo, además de poder provocar anemia y cáncer en los humanos (ATSDR, 2012).

Los niveles de cromo en la naturaleza se estiman alrededor de 0.037% en masa, encontrándose principalmente como Cromita (FeCr_2O_4). El cromo se usa de forma antropogénica en industrias como la metalúrgica, de pigmentos, refractaria y tenerías o curtimbres, donde sus principales aplicaciones son las aleaciones, platinados o cromados, protección a la corrosión, pinturas, ladrillos y soluciones de curtido. La contaminación del agua por industrias de estos giros es tan común que existen casos registrados de las poblaciones que presentan riesgos a la salud por exposición al cromo (Armienta-Hernández & Rodríguez-Castillo, 1995; Montiel Palma, Armienta Hernández, Rodríguez Castilla, & Domínguez Mariani, 2014).

En México el acuífero del Valle del río Turbio en el estado de Guanajuato, el cual es la principal fuente de abastecimiento de agua de ciudades como León,

San Francisco del Rincón, y Silao, presenta gradientes de Cr^{6+} y Cr^{3+} , detectados desde la década de los setenta. Esto debido al desarrollo de la industria del curtido de pieles y sus residuos, aunado a la presencia de residuos o jales mineros con presencia traza de contaminación polimetálica, dichos residuos tienden a lixiviarse a los mantos acuíferos subterráneos lo que explica la presencia de cromo en suelo y agua subterránea lejos de los sitios de contaminación (Armienta-Hernández & Rodríguez-Castillo, 1995; Montiel Palma et al., 2014).

En consecuencia a la magnitud de la contaminación se han requerido de técnicas para la remoción de cromo del agua de consumo humano. Para ello, las técnicas como son floculación, coagulación, electrodeposición, intercambio iónico, y osmosis inversa se han utilizado aunque presentan ciertas limitantes, entre ellas una alta demanda de reactivos, energía o infraestructura especializada, dichos requerimientos representan un alto costo. Es por ello que matrices mesoporosas con capacidad documentada de remoción de metales como la SBA-15 dopada, podrían ser una mejor alternativa para la remoción de diversos iones metálicos, entre ellos el cromo. El uso de materiales de este tipo presenta la posibilidad de reutilizarse en repetidas ocasiones, además de requerir una menor cantidad de material de remoción con respecto del volumen de agua tratada (Hernández Morales et al., 2012).

Por otra parte, se puede estimar un menor costo asociado al uso de matrices mesoporosas, debido a que éstas están compuestas de sílice, la cual es muy abundante y ampliamente explotada para desarrollo de tecnología y electrónica (ALothman, 2012; Choi, Lee, Lee, Jeong, & Kim, 2015; Zoppi & Gonçalves, 2002). La versatilidad de los materiales mesoporosos del tipo SBA-15 se debe a que estos se pueden funcionalizar o dopar con una amplia variedad de grupos funcionales entre los cuales el grupos amino y óxido férrico les proporcionan la capacidad acomplejar al cromo en cualquiera de sus estados de oxidación, para así adsorberlo y retenerlo en el material mesoporoso provocando así su remoción del agua (Lu & Zhao, 2004; Powell, 1988).

3. FUNDAMENTACIÓN CIENTÍFICA.

3.1 Calidad del agua potable.

La calidad del agua potable es una cuestión que concierne a países de toda índole, dado que su repercusión en la salud es directa. Entre los factores de riesgo se encuentran los agentes infecciosos, los productos químicos tóxicos y la contaminación radiológica (OMS, 2006).

Para el aseguramiento de la calidad del agua organismos mundiales como la organización mundial de la salud y los organismos federales como la secretaria de salud tienen directrices, reglamentos y guías para la verificación de la calidad del agua.

Estas directrices establecen límites máximos permisibles de contaminante, procedimientos de potabilización o descontaminación del agua, y gestión de enfoques preventivos que abarcan desde los recursos hídricos hasta el consumidor (OMS, 2006).

Para este trabajo se vuelve de particular interés la contaminación por metales de transición, y elementos tóxicos asociados a las regiones mineras. Los límites máximos permisibles de estos elementos están regulados por las normas de emisiones de residuos o efluentes y por las normas de agua potable las cuales se resumen a continuación en el Cuadro 3.1. El cual cita los límites para algunos metales pesados y de transición según OMS, y SSA (OMS, 2006; SSA, 2000).

Cuadro 3.1 Límites permisibles de diversos metales pesados y de transición según la OMS y SSA (OMS, 2006; SSA, 2000).

Elemento	Concentración Normal (µg/L)	Límite OMS (mg/L)	Limite NOM-127-SSAI-1994 mg/L
<i>Arsénico</i>		0.01	0.025
<i>Cadmio</i>	<1	0.003	0.005
Cromo	<2	0.05	0.05
<i>Mercurio</i>	<0.5	0.001	0.001
<i>Plomo</i>		0.01	0.025

Estados de oxidación del cromo y toxicidad asociada

El cromo tiene dos estados de oxidación Cr^{3+} y Cr^{6+} . El Cr^{3+} es un elemento nutritivo esencial que ayuda al cuerpo a metabolizar azúcares, proteínas y grasas, si se presenta en exceso dificulta la absorción metabólica de zinc y hierro, así mismo puede disminuir los niveles de azúcar a límites no recomendables y causar irritación de las mucosas en el ser humano (Granados-Silvestre et al., 2014). Por otra parte el Cr^{6+} es un irritante que causa úlceras en vías respiratorias y sistema digestivo dependiendo de la vía de intoxicación, también es reportado como causa anemia y es un conocido cancerígeno (ATSDR, 2012).

Por otra parte las concentraciones de Cr^{6+} que causan irritación son mucho menores que para el Cr^{3+} . Los compuestos de Cr^{6+} son sin excepción causantes de cáncer (ATSDR, 2012). Por estos peligros que representa el exceso de Cr^{3+} o la presencia de Cr^{6+} es necesaria la remediación de los sitios contaminados.

Debido a lo anterior en el caso de presentar una contaminación metálica la secretaria de salud (SSA) regula su tratamiento, basándose en el conocimiento tecnológico y científico actual, así como en los estándares de salud que marca la OMS, por tanto en caso de sobrepasar los límites permisibles citados con anterioridad en el Cuadro 3.1 para As, Hg, Cd, Cr, y Pb deben realizarse coagulación, floculación, sedimentación, filtración, intercambio iónico, carbón activado y osmosis inversa o la combinación de varias de estas técnicas según se justifique para la magnitud del problema basado en los criterios que establece SSA y la guías de agua potable de la OMS (OMS, 2006; SSA, 2000).

Los métodos o técnicas de potabilización del agua anteriormente mencionados presentan ventajas y desventajas las cuales deben ser tomadas en cuenta para la aplicación de cada técnica para cada problema de contaminación particular, dichas ventajas y desventajas son presentadas y comparadas en el Cuadro 3.2 a continuación, así mismo se presenta información para la matriz

mesoporosa propuesta para el desarrollo de este proyecto de investigación (Aguilar et al., 2002, 2003; Aguilar et al., 2005; Hernández Morales et al., 2012).

Cuadro 3.2 Características de las técnicas para la remoción de metales (Aguilar et al., 2002, 2003; Aguilar et al., 2005; Hernández Morales et al., 2012; SSA, 2000).

Procedencia	Técnicas para remoción de especies metálicas	Costo Unitario		Eficiencia		Uso de Reactivos		Posible regeneración ó reutilización del material
		Alto	Bajo	Alta	Baja	Alto	Bajo	
NOM-127	Coagulación-Floculación		X		X	X		NO
	Intercambio iónico	X		X			X	SI
	Osmosis inversa.	X		X			X	SI
Tecnologías Emergentes o Alternativas	Electrodeposición	X		X		X		NO
	Matriz Mesoporosa SBA-15 *		X	X			X	SI

Pueden observarse las distintas limitantes de los diversos métodos de potabilización del agua de modo que el investigar una matriz mesoporosa como la SBA-15, que podría utilizarse varias veces para un volumen de agua tratada mucho mayor que el volumen del substrato silíceo, hecho a base de compuestos abundantes y económicos, puede ser una alternativa a las técnicas de potabilización más costosas que no son aplicables o económicamente viables para poblaciones pequeñas, marginadas ó de escasos recursos.

3.2 Metodologías de remoción del cromo del agua

Osmosis Inversa

El fenómeno de la osmosis está basado en el flujo de un solvente a través de una membrana semipermeable con el propósito de equilibrar las

concentraciones salinas en ambos lados de la membrana. Dicho solvente en su mayoría corresponde al agua (Khawaji, Kutubkhanah, & Wie, 2008). La migración del fluido a través de la membrana generara una diferencia de alturas en los niveles de líquido, lo cual se llama presión osmótica.

Lo anterior significa que al emplear una presión de operación superior a la presión osmótica, ocurrirá el efecto de separación inverso al descrito, es decir los fluidos se filtraran a través de la membrana concentrando las sales en uno de los lados y obteniendo agua pura en el otro, efecto que es llamado osmosis inversa, el cuál es una tecnología que se utiliza para la remoción de iones y sales disueltas en el agua (Hintemeyer, Lacour, Pérez Padilla, & Tavani, 2004; Hintemeyer, Lacour, & Tavani L., 2013; Khawaji et al., 2008).

Para realizar el proceso de osmosis inversa las presiones de operación de los equipos pueden ser altas, como las requeridas para la desalinización del agua de mar, que equivale a aproximadamente 60 Bares (Khawaji et al., 2008). Además para la operación de plantas potabilizadoras de agua a partir de este tratamiento generalmente se utilizan cuatro elementos principales los cuales son:

- Pretratamiento de alimentación de agua cruda
- Estaciones de bombeo de alta presión
- Membrana de separación
- Post tratamiento del agua desalada

Para una planta purificadora de agua mediante osmosis inversa con las etapas mencionadas anteriormente el costo de instalación del proceso de osmosis inversa equivale al 18 % de la inversión total y el mantenimiento anual equivale al 1%, esto para una planta proyectada a 20 años de uso como lo reportan expertos en el tema (Romero-Tertero, García-Rodríguez, & Gómez-Camacho, 2005). El costo más representativo en una planta potabilizadora de agua a partir de osmosis inversa es el del suministro de presión necesaria para llevar a cabo la operación, seguido del mantenimiento y reemplazo de las membranas (Khawaji et al., 2008).

La operación de dicha planta potabilizadora de agua necesita un pretratamiento el cual consiste en sedimentar arena, filtrar a través de filtros de antracita o arena capaces de remover los sólidos suspendidos, para posteriormente realizar una cloración que aniquile microorganismos y ayude en la coagulación de ciertos iones, generalmente también requiere una acidificación, para una posterior filtración mediante diversos medios, y una decloración, para evitar corrosión de membrana por exceso de cloro al terminar los tratamientos previos a la membrana (Den & Wang, 2008; Fritzmann, Löwenberg, Wintgens, & Melin, 2007; Van Hoof, Hashim, & Kordes, 1999).

Los pretratamientos antes mencionados tienen la finalidad de asegurar la calidad del agua necesaria para el procesamiento en el equipo que contiene las membranas de osmosis inversa, con la finalidad de extender la vida útil y eficiencia de las mismas (Hintemeyer et al., 2004; Hintemeyer et al., 2013). En el Cuadro 3.3. Se observan los reactivos requeridos para el proceso de osmosis inversa.

Cuadro 3.3 Reactivos utilizados en el pretratamiento de osmosis inversa (Hintemeyer et al., 2013; Khawaji et al., 2008).

Reactivo químico	Uso
Hipoclorito de Sodio	Microbicida
Cloruro férrico	Floculante
Acido sulfúrico	Control de pH y prevención de incrustaciones
Bisulfito de sodio	Declorinador

A los costos de reactivos utilizados debe añadirse el uso de tuberías de acero inoxidable en la sección de pretratamiento y osmosis inversa dadas las propiedades corrosivas de los reactivos manejados (Khawaji et al., 2008).

La eficiencia de la osmosis inversa respecto de un elemento puede variar según la matriz en la que se encuentre el elemento contaminante a separar, en el

caso del Cr^{3+} en fluidos industriales provenientes de curtidurías se pueden obtener remociones del 99.81% con un Cr^{3+} residual en el efluente de 1.6 mg /L, el principal inconveniente de la osmosis inversa es la rápida disminución del flujo de permeado, lo que se debe al ensuciamiento y obstrucción de la membrana por parte de las sales que puedan acumularse (Hintemeyer et al., 2004; Hintemeyer et al., 2013).

Por las razones descritas en este apartado se puede observar que la osmosis inversa es una técnica costosa, que tiene una alta eficiencia. Según las necesidades puede ser una excelente opción, aunque para las aplicaciones comerciales y comunes se ve limitada por los costos.

Intercambio iónico

Los procesos de intercambio iónico han sido utilizados para la remoción de metales debido a su alta capacidad de tratamiento, alta eficiencia de remoción y la cinética de reacción rápida que presentan. La técnica consiste en la capacidad del material o resina de intercambio en cambiar los cationes que contiene por los cationes de interés presentes en la solución o agua a tratar (F. Fu & Wang, 2011; Y. Fu, Ye, Sanders, Collinson, & Higgins, 2006).

Las resinas preferidas son sintéticas, y las más usadas para el intercambio de cationes son las altamente acidas dado su alto contenido del grupo funcional sulfonilo ($-\text{SO}_3\text{H}$) y en menor medida las débilmente acidas que corresponden a las que contienen sitios activos como el grupo funcional carboxilo ($-\text{COOH}$).

El intercambio ocurre a través del flujo de la solución en una columna empacada con la resina de intercambio iónico en pellets. La efectividad de este método depende del pH, la temperatura, la concentración inicial del metal a remover y el tiempo de contacto.

La principal desventaja de la técnica es el costo de la resinas dado que muchas resultan ser productos con patente activa (F. Fu & Wang, 2011; Y. Fu et al., 2006).

Floculación - coagulación

El proceso de floculación-coagulación es aquel donde añadiendo sustancias orgánicas o inorgánicas, llamadas coadyuvantes o floculantes se pretende que la materia orgánica así como los sólidos en suspensión se aglomeren y formen coágulos de un tamaño mayor al de las partículas iniciales lo que provoca una sedimentación y remoción de estos sólidos del agua.

Lo anterior ocurre debido a la neutralización de las cargas electrostáticas que los coloides presentan, este hecho provoca que las partículas que antes se repelían entre sí, sean ahora atraídas, permitiendo así eliminar los contaminantes suspendidos en agua (F. Fu & Wang, 2011; Y. Fu et al., 2006).

Este tipo de tratamientos presenta la ventaja de tener una menor sensibilidad a las variaciones del caudal y de composición química, así como flexibilidad del diseño de la planta de tratamiento y capacidad de adaptación según las exigencias del proceso de tratamiento (Aguilar et al., 2002, 2003; Aguilar et al., 2005; Márquez Romegialli, Lorber, Vidal Saéz, & Méndez Pampín, 2007).

La aplicación de esta técnica para la remoción de cromo del agua se forman hidróxido de cromo (III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$, mediante la adición de solución de NaOH al 10% cuidando mantener un pH neutro de 7-7.5 pH, en dicho proceso se añade la cantidad de solución estequiométrica para la remoción del Cr^{3+} y se agita por 30-40 minutos, para posteriormente filtrar la solución reteniendo en el medio poroso el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ para posteriormente solubilizarlo como $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ mediante H_2SO_4 para su recuperación y reproceso (F. Fu & Wang, 2011; Y. Fu et al., 2006).

Dado el procedimiento anterior se puede concluir que la principal desventaja del proceso de floculación es el uso de grandes cantidades de soluciones acuosas con reactivos floculantes como hidróxidos solubles, lo cual puede limitar su uso debido a los costos asociados y el gran volumen de lodos con contenido polimetálico al no ser una técnica selectiva (Márquez Romegialli et al., 2007).

Electrocoagulación del cromo

Este método consiste en utilizar electrodos que pueden actuar como ánodos o cátodos y permitir un proceso de oxidación-reducción, propicia la formación de iones hidroxilo provocando la coagulación o electrocoagulación de los iones metálicos en el efluente en forma de hidróxidos insolubles de cromo, de forma parecida a la coagulación química pero sin añadir reactivos como lo son los hidróxidos solubles.

La electrocoagulación de metales tiene como ventaja el ser una técnica con costo-efectividad adecuada a una escala industrial (Sharma, 2015). Para el cromo se han realizado en su mayoría estudios de remoción de Cr^{3+} (Animes K. Golder, Chanda, Samanta, & Ray, 2011; A.K. Golder, Samanta, & Ray, 2007). Como desventaja de algunos desarrollos tecnológicos en electrocoagulación se puede mencionar que la más alta remoción de Cr^{3+} se lleva a cabo solo a altas densidades de corriente, por otra parte se ha observado que los ánodos de Fe-Al a una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 a un pH de 3 la reducción directa de Cr^{6+} ocurre en el cátodo, produciendo a su vez una coprecipitación por formación de hidróxidos mixtos de Cu, Zn y Cr con recuperaciones cercanas al 100% (Khawaji et al., 2008).

Por último se ha reportado que esta técnica puede reducir las concentraciones de cromo a partes por billón, ppb, pero esto es solo redituable económicamente a áreas con acceso a grandes cantidades de energía eléctrica (Liu et al., 2008).

3.3 Materiales porosos

Un material poroso según la unión de química pura y aplicada, IUPAC, es aquel material que presenta huecos en su estructura "sólida". Algunas de sus características son su capacidad de interactuar con átomos, iones, y moléculas. Esto no se limita a la superficie externa del material, dada su gran área superficial debido a los poros presentes la interacción ocurre también en el área interna del poro (Davis, 2002).

Los materiales porosos se clasifican en tres tipos según el tamaño de los poros con los que cuenta su estructura, por lo que según esta clasificación los materiales porosos son:

- Materiales microporosos aquellos que tienen un tamaño de poro menor a 2 nm.
- Mesoporosos aquellos que tienen tamaños de poros entre 2 nm y 50 nm.
- Macroporosos son aquellos que tienen porosidades de un tamaño mayor a 50 nm.

Tomando en cuenta esta clasificación la distribución de tamaño de poro se refiere al rango de tamaños de poro que presenta un material, esta característica está relacionada con la aplicación y propiedades de los distintos materiales mesoporosos. Las zeolitas, que son minerales pertenecientes a los aluminosilicatos, son generalmente microporosas y son un ejemplo de lo mencionado en el párrafo anterior, debido a que al utilizarlos como medio filtrante las moléculas pequeñas son fisisorbidas por las microporosidades de la zeolita, y las partículas grandes son separadas al pasar rápidamente por fuera de las estructuras microporosas, filtrando de este modo solo una fracción de los componentes de la mezcla (Yuanhang Ren, Yue, Gu, & He, 2010; Zhu & Yuan, 2015).

El tamaño de poro puede por tanto excluir algunas moléculas o partículas de otras, dependiendo de las características de un material con porosidades, y las aplicaciones que deriven de esto dependerán del tamaño de la porosidad y de la geometría de la misma (Huirache-Acuña et al., 2013; Lu & Zhao, 2004).

En materiales macroporosos puede no presentarse suficiente contacto del fluido con las paredes del material dada la menor área superficial que presentan respecto de los materiales meso y micro porosos, esto debido a la relación inversamente proporcional que el tamaño de poro tiene con el área superficial de un material (Yu Ren, Armstrong, Jiao, & Bruce, 2010; Yuanhang Ren et al., 2010).

Otro parámetro de interés es la forma geométrica de poro, para este parámetro se sabe que distintas estructuras de los poros pueden presentar distintos perfiles de flujo del fluido a través de los canales huecos del material, por ejemplo si los poros carecen de orden o se encuentran interconectados, es probable que el material presente problemas de disminución del área superficial. Lo que puede significar un cambio en sus propiedades catalíticas o de adsorción (Y. Fu et al., 2006; Hahn, Kärger, & Kukla, 1996; Kärger & Vialullin, 2011; Yu Ren et al., 2010; Wei et al., 2017; Zeigermann et al., 2012; Zhang, Peng, Wang, & Hu, 2011; Zürner, Kirstein, Döblinger, Bräuchle, & Bein, 2007).

Matrices mesoporosas.

Las matrices o mallas mesoporosas son mesoestructuras poliméricas con una distribución de tamaño de poro reducida o estrecha la cual se encuentra dentro del rango de los mesoporos, el termino fue acuñado en 1990 cuando se describió el primer material mesoporoso ordenado denominado FSM-16 obtenido a partir de kanemita, el cual es un silicato laminar, esto en presencia de un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio como agente director de la estructura, estos agregados llamados sustancias amfifílicas son los que ejercen el papel de plantillas para la síntesis de estructuras mesoporosas ordenadas (Inagaki, Kowai, Suzuki, & Fukushima, 1996; Yanagisawa, Shimizu, Kuroda, & Kato, 1990).

En 1991 la compañía Mobil Oil consolido el nuevo campo de los materiales mesoporosos ordenados con el silicato, y el aluminosilicato de simetría hexagonal al cual denominaron MCM-41, en este material se utilizaba como surfactante el alquiltrimetilamonio, dependiendo de la concentración del surfactante se podían obtener otras dos variantes del material, las cuales eran el MCM-48 con una orientación cubica, y el MCM-50 la cual contaba con una estructura únicamente laminar, esta familia de compuestos derivados del mismo proceso, donde solo variaba la concentración de surfactante, se llamo M41S (Beck et al., 2008; Kresge, Leonowicz, Roth, Vartuli, & Beck, 1992).

Se descubrió que la geometría hexagonal es la forma más común y estable a concentraciones medias de surfactante también llamada concentración micelar crítica (CMC). Por tanto la fase cubica es obtenida a concentraciones micelares por debajo de la CMC y finalmente a concentraciones arriba de CMC la fase laminar es la predominante.

Matrices mesoporosas del tipo SBA-15.

La sílice mesoporosa Santa Bárbara Amorfa No. 15 ó SBA-15 por sus siglas, es un material amorfo que presenta un arreglo de poros uniformes y ordenados en un patrón hexagonal. Puede ser preparada en un amplio rango de tamaño de poros, 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 de 35 a 140°C, y el tiempo de reacción de 11 a 72 horas, respectivamente (Perea et al., 2011). Tiempo después del cual el surfactante debe ser extraído por calcinación para generar los poros de la matriz mesoporosa (Perea et al., 2011).

La SBA-15 es uno de los materiales más actuales para la familia de las mesoestructuras, es sintetizado a base de siloxanos dada su habilidad de polimerizar y formar estructuras o redes poliméricas interconectadas compatibles con grupos funcionales de diversa índole, dichos grupos funcionales o dopantes pueden a su vez contener pares de electrones libres capaces de formar compuestos con enlaces covalentes, u otorgar otra características al material silíceo distintas de las que originalmente posee (Hernández Morales et al., 2012).

La SBA-15 y otros materiales mesoporosos son susceptibles a ser modificados y mejorados con una variedad de compuestos, a fin de conferirles propiedades de interés para multitud de objetos de estudio. A continuación se presenta un resumen de los materiales mesoporosos silíceos según su invención en forma cronológica en el Cuadro 3.4.

Cuadro 3.4 Matrices mesoporosas silíceas (Perea et al., 2011).

Material	Estructura	Mecanismo	Fecha de Reporte
FSM-16	hexagonal plana	A partir de kanemita	Yanasigawa, 1990 Inagaki, 1993
MCM-41	hexagonal plana	$S^+ I^-$	Beck, 1991
MCM-48	cúbica	$S^+ I^-$	Kresge, 1992
MCM-50	laminar	$S^+ I^-$	Beck, 1992
HMS	hexagonal desordenada	$S^0 I^0$	Tanev, 1995
MSU	hexagonal desordenada	$N^0 I^0$	Bagshaw, 1995
KIT-1	tridimensional desordenada	$S^+ I^-$	Ryoo, 19956
SBA-1	cúbica	$S^+ X^- I^+$	Huo, 1996 Sakamoto, 2000
SBA-2	hexagonal tridimensional	$S^+ I^-$ germinal	Huo, 1995
SBA-3	hexagonal plana	$S^+ X^- I^+$	Huo 1994
SBA-6	hexagonal tridimensional	$S^+ I^-$	Sakamoto, 2000
SBA-8	rómbica	$S^+ I^-$ germinal	Zhao, 1999
SBA-11	cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$	Zhao, 1998
SBA-12	hexagonal tridimensional	$N^0 H^+ X^- I^+$	Zhao, 1998
SBA-14	cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$	Zhao, 1998
SBA-15	hexagonal plana	$N^0 H^+ X^- I^+$	Zhao, 1998
SBA-16	cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$	Zhao, 1998

Para el objeto de estudio de la presenta investigación la matriz mesoporosa de mayor resistencia hidrotermal y química, con posible aplicación es SBA-15 para la cual se observa en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.* la ormación de la estructura hexagonal de mesoporos que la caracteriza.

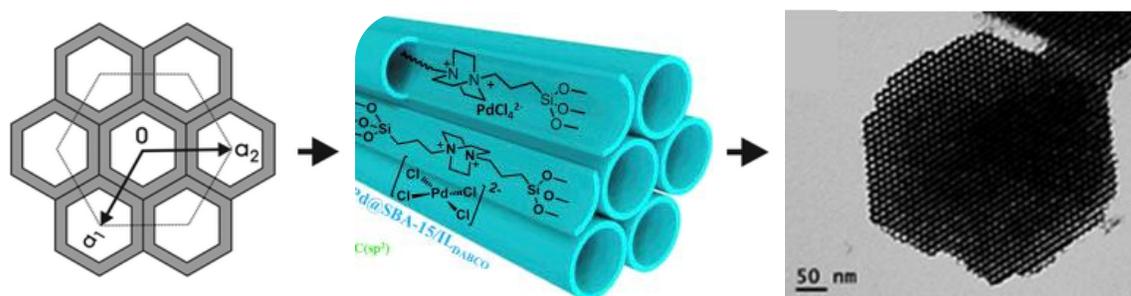


Figura 3.1 Estructura de poro hexagonal de la SBA-15 (Prasomsri, Jiao, Weng, & Martinez, 2015).

3.4 Mecanismos de síntesis de las matrices mesoporosas

El proceso sol-gel es un proceso utilizado desde los años 1800 que permite obtener materiales de alta dureza y homogeneidad a temperaturas no

elevadas en comparación con otras técnicas de síntesis de cerámicos tradicionales.

En general la síntesis de materiales cerámicos como las matrices mesoporosas se lleva a cabo mediante procesos sol-gel, los cuales permiten un mejor control de la textura, composición, homogeneidad, y propiedades estructurales de los sólidos obtenidos, dichas propiedades usualmente corresponden a una alta porosidad y alta área superficial (Perea et al., 2011).

La síntesis mediante sol-gel puede ocurrir a través de distintos mecanismos de reacción dependiendo del material y la interacción que este tenga con el surfactante. De modo que se pueden presentar los siguientes casos:

S⁺ I⁻: Es el mecanismo más habitual en medios alcalinos, basado en las interacciones electrostáticas entre la sílice despolimerizada, cargada negativamente (I⁻) y el surfactante de tipo catiónico (S⁺) (Abdelhamid, 2003).

S⁻ I⁺: En este caso suele tratarse de surfactantes aniónicos y la especie inorgánica se trata de plomo, aluminio o algún metal de transición.

S⁻ M⁺ I⁻: En este caso se cuenta con un contraión que se trata de un catión metálico y el surfactante es aniónico. Este mecanismo es efectivo para la formación de óxidos mesoporosos no silíceos como óxido de zinc o alúmina laminar (Tanev & Pinnavaia, 1996).

S⁰ I⁰: Este mecanismo aplica para los surfactantes neutros como las alquil-aminas y se rige por enlaces de hidrógeno entre los átomos de N de las aminas y la sílice hidrolizada en medio neutro (Tanev & Pinnavaia, 1996). También siguen esta ruta con el enlace de hidrógeno los surfactantes no iónicos que cuentan con cabezas como los óxidos de polietileno (N⁰ I⁰) y en medio neutro (Lin, Lin, Gao, & Fang, 2013).

S-I: Este mecanismo ha sido propuesto para materiales porosos basados en metales de transición (óxidos de niobio) empleando aminas neutras como surfactante. En este caso existe un enlace covalente entre el surfactante y la

especie inorgánica al coordinar el N de la amina al átomo metálico (Abdelhamid, 2003).

S⁺ X⁻ I⁺: Ocurre cuando en el medio de síntesis existe un contraión que se sitúa entre las interfaces entre las especies inorgánicas y el surfactante. Solo ocurre en medios fuertemente ácidos, por debajo del punto isoeléctrico de la sílice a un pH<2, que permite la protonación del silicio y sus especies (I⁺). El surfactante puede ser catiónico siendo su contraión el que se envuelve en la interfase o bien puede tratarse de surfactantes no iónicos como copolímeros, como polióxidos de etileno y propileno, que se protonan en medio ácido. Para el caso en el que los copolímeros se protonan este mecanismo corresponde a **S⁰ H⁺ X⁻ I⁺** (Voegtlin, Ruch, Guth, Patarin, & Huve, 1997; Zhao, Wan, & Zhou, 2013).

Muchos trabajos en el campo de preparación de materiales inorgánicos y cerámicos por el método sol-gel, se han realizado utilizando como precursores alcóxidos metálicos ya que estos brindan la posibilidad de controlar con mayor precisión 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, como el TEOS, para otros metales se tiene los aluminatos y titanatos que corresponden a los precursores de alúmina y titania respectivamente, entre otros (Perea et al., 2011).

Síntesis de la matriz mesoporosa SBA-15.

La síntesis de la SBA-15 como la de otras matrices mesoporosas ocurre también por un proceso sol-gel el cual tiene un mecanismo de reacción del tipo **N⁰ H⁺ X⁻ I⁺**, esto por tratarse de un surfactante neutro de polióxidos de etilenglicol y propilenglicol en medio ácido y acuoso, lo que provoca una protonación del surfactante volviéndolo un surfactante catiónico (Huirache-Acuña et al., 2013).

Como ya se mencionó brevemente, en la síntesis de la SBA-15 el surfactante se diluye en un medio ácido a la concentración necesaria para formar micelas que se agrupan en forma hexagonal, concentración micelar crítica o CMC,

con sus extremos hidrofóbicos juntos al centro de la estructura y las cabezas hidrofílicas en el perímetro de la forma geométrica, rodeadas de la solución acuosa que se muestra en la figura 3.2.

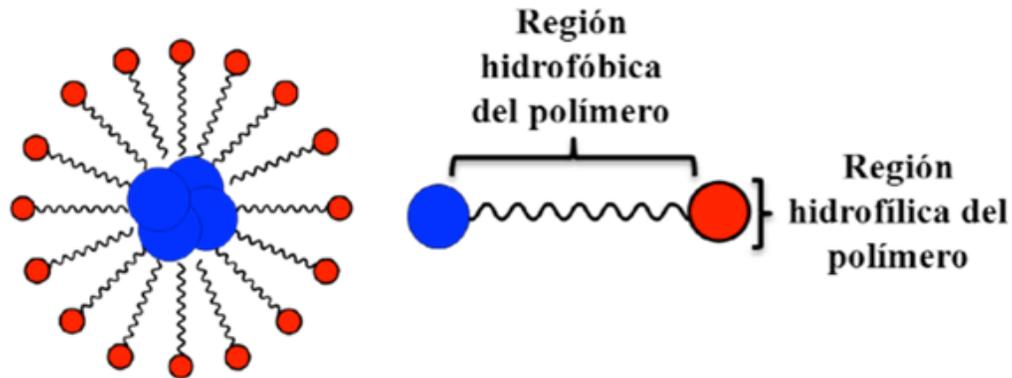


Figura 3.2 Formación de micelas de surfactante.

Después se añade el precursor inorgánico o alcoxisilano Tetraetilortosilicato, TEOS, este precursor interactúa con las cargas de las micelas y se orienta al margen o extremo hidrofílico de estas, formando un esqueleto con geometría cilíndrica hexagonal como se muestra en la Figura 3.3 (Flodström, Wennerström, & Alfredsson, 2004; Lacheb et al., 2002; Meoto, Kent, Nigra, & Coppens, 2017; Van Der Voort et al., 2013).

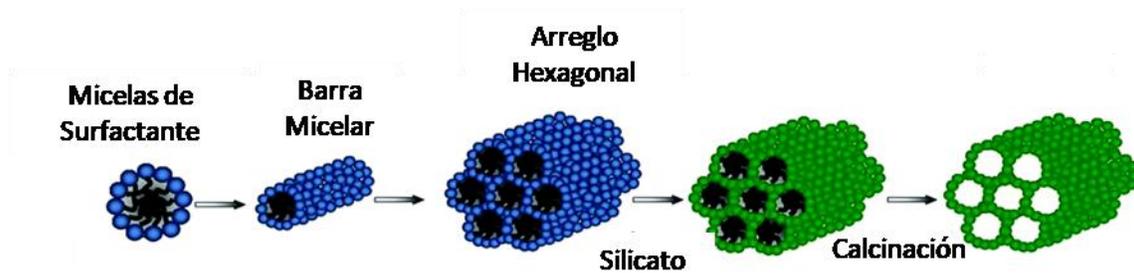


Figura 3.3 Formación de estructuras de sílice (Prasomsri et al., 2015).

Seguido a esto se deja madurar o polimerizar al monómero TEOS, consolidando así la mesoestructura, adquiriendo en el proceso sus características finales, después de un tiempo de 24 horas se filtra el precipitado resultante.

Este filtrado se lava para remover el exceso de ácido, surfactante o TEOS que no reaccionó. Se deja secar a temperatura ambiente y luego se evapora el resto del agua fisisorbida por el material con un calentamiento a 110°C (Hernández Morales et al., 2012). Finalmente se elimina el surfactante mediante calcinación a 500 °C con la finalidad de remover el surfactante que guió la síntesis y dejar la estructura geométrica de sílice mesoporosa hueca, con geometría hexagonal (Zhao et al., 2013).

El proceso puede simplificarse a un lenguaje más coloquial de la siguiente manera. Un polímero de propilenglicol/etilenglicol, forma micelas en medio ácido acuoso, mismas en las que los monómeros de alcóxido de silicio se depositan sobre los arreglos micelares sirviendo de plantilla o molde para el sílice u óxido de silicio. En la Figura 3.4 se puede observar el resumen del mecanismo de síntesis de la SBA-15 en forma gráfica.

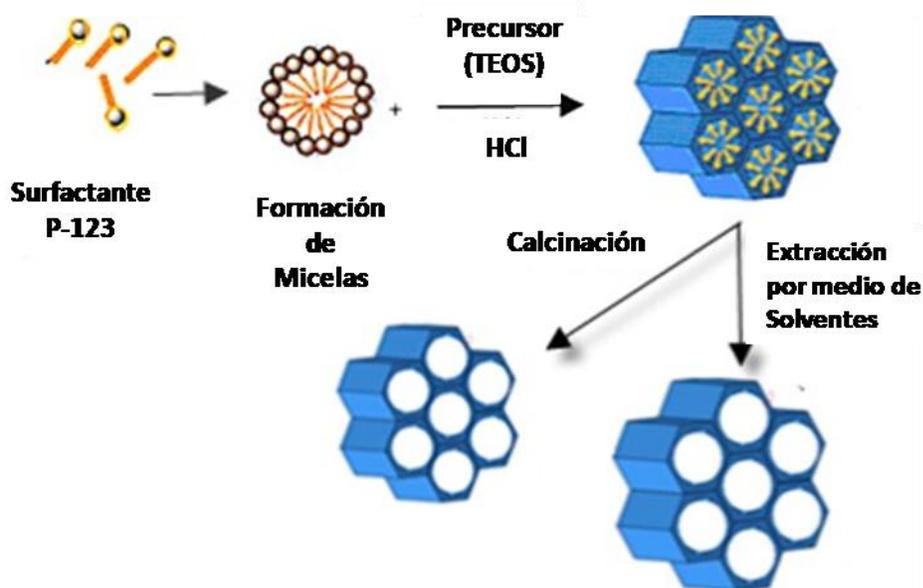


Figura 3.4 Proceso de síntesis e impregnación de la SBA-15

La síntesis descrita anteriormente corresponde a la del material de soporte para conferir propiedades afines a la remoción del cromo, el soporte debe modificarse con algún grupo funcional afín a este continuación se describirán los

dopantes que se estima pueden proporcionar estas propiedades al soporte tipo SBA-15.

3.5 Dopantes de las matrices mesoporosas

Como se ha mencionado antes, un dopante es un grupo funcional o compuesto químico capaz de conferir propiedades a un material de soporte inerte como la SBA-15, por tanto el dopante es aquella sustancia capaz de cambiar u otorgar alguna propiedad química o física de la superficie de un material donde se encuentre soportado (Koenraad & Flatté, 2011).

Para el presente proyecto de investigación se necesita que el soporte silíceo del tipo SBA-15 adquiera la capacidad de acomplejar y retener en la superficie de sus poros a los iones cromo trivalente y hexavalente presentes en el agua, por esta razón se buscan compuestos químicos con la capacidad para formar ligandos, compuestos de coordinación o agregados con el cromo, a la vez que se incluyen en la mesoestructura del soporte. Dichos compuestos se han limitado a dos, los cuales son el grupo amino NH_2 , en forma de alcóxido aminado, y el óxido férrico Fe_2O_3 , como óxido de hierro que compartirá oxígenos con el silicio de la matriz mesoporosa (Bautista Zúñiga, 1999; Powell, 1988; von Zelewsky, 1996).

Amino

Los grupos amino son grupos funcionales que generalmente acomplejan a la mayoría de los metales. Los complejos metálicos con grupos amino más estudiados son los del Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , así como distintos estados de oxidación del Pt. Esta capacidad de acomplejamiento es debida a que los metales de transición como el Cr, actúan como ácidos de Lewis, aceptores de pares de electrones y el grupo amino actúa como base de Lewis, o donador de un par de electrones, esta propiedad provoca la asociación del metal a estos compuestos, generando así compuestos de coordinación de Cr-NH_2 relativamente inertes, los cuales son muy estables químicamente (von Zelewsky, 1996; Wei et al., 2017).

Óxido de hierro.

Metales como el hierro al encontrarse en forma de óxidos tienden a formar agregados cristalinos, que pueden compartir oxígenos con otros átomos de hierro o de otro metal o metaloide formando óxidos mixtos o mezcla de óxidos, donde los átomos ajenos a la composición original del óxido, son incrustaciones o impurezas, que ocurren naturalmente por interacción electrostática. Para el Fe se ha reportado una afinidad hacia el As y Cr, lo que le confiere la capacidad de atraparlos y retenerlos (Bautista Zúñiga, 1999; Carillo-Pedroza, Soria-Aguilar, Martínez-Luèvanos, Galindos-Ramos, & Picazo-Rodriguez, 2014; von Zelewsky, 1996). Un ejemplo de esta interacción es el mineral de cromo y hierro conocido como cromita, cuya fórmula química es FeCr_2O_7 .

Los distintos compuestos férricos capaces de presentar afinidad al cromo corresponden según lo reportado a: magnetita, goethita (oxihidroxido de hierro) y hematita ó Fe_2O_3 , la cual se encuentra naturalmente con impurezas de Mn y Cr, para dichos minerales se han documentado altas remociones de As y Cr en solución acuosa (Garrido-Hoyos & Romero-Velazquez, 2015; Hansen, León Zavala, & Bravo Inclán, 1995; Sun, Yan, Li, Han, & Wang, 2014; von Zelewsky, 1996).

3.6 Dopaje de las matrices mesoporosas del tipo SBA-15.

El dopaje de las matrices mesoporosas del tipo SBA-15 empieza con la suspensión de la matrices mesoporosa en agua o etanol según el dopante del que se trate, posteriormente se procede a diluir el dopante en dicha suspensión y agitar. Con el fin de inducir la impregnación o mojado incipiente del poro, provocando así crecimiento de cristales o incrustaciones de dopante en los canales del mesoporo (Balu, 2012).

Cada dopante requiere un proceso diferente el cual se establece en la sección de metodología.

4 HIPÓTESIS

Las matrices mesoporosas del tipo SBA-15 dopadas con grupos funcionales NH_2 o Fe_2O_3 disminuirán la concentración de iones de Cr en agua, debido a que estos dopantes tienen átomos que poseen pares de electrones libres con capacidad de formar complejos con los iones de Cr en sus distintos estados de oxidación.

5 OBJETIVOS

5.1 Objetivos Generales

Disminuir la concentración de cromo en el agua por medio de matrices mesoporosas del tipo SBA-15, dopadas con grupos funcionales NH_2 o Fe_2O_3 .

5.2 Objetivos particulares

5.3.1. Sintetizar matrices mesoporosas del tipo SBA-15.

5.3.2. Dopar las matrices mesoporosas del tipo SBA-15 con grupos funcionales NH_2 u Fe_2O_3 .

5.3.3. Caracterizar, analizar y/o comparar las propiedades estructurales, químicas y térmicas de la matrices mesoporosas y dopadas.

5.3.4. Evaluar la eficiencia en la remoción de Cr en agua debida a la SBA-15 dopada con NH_2 u Fe_2O_3 .

6 METODOLOGÍA

6.1 Síntesis de matrices mesoporosas del tipo SBA-15.

Se pesaron y colocaron 4.8 g de surfactante P123 Sigma Aldrich, poly (etilen glicol)-block-poly (propilen glicol)-block- poly (etilen glicol), en un vaso de precipitados de 250 mL.

Se adicionaron 75 mL de una solución de ácido clorhídrico 4M y 112.5 mL de agua desionizada en el vaso de precipitado que contenía el surfactante.

La mezcla se agitó constantemente a 120 rpm y 35°C durante 1 hora para completar la disolución del surfactante y la formación de micelas.

Se adicionaron a la solución anterior 11 mL del precursor del SiO₂, Tetraetil orto silicato, TEOS, con lo que se dio inicio al proceso Sol-Gel. Se mantuvo la reacción durante 24 horas a 35 °C con agitación constante a aproximadamente 120 rpm, con el fin de llevar a cabo la hidrólisis del TEOS como se observa e la Figura 6.1 (Hernández Morales et al., 2012).

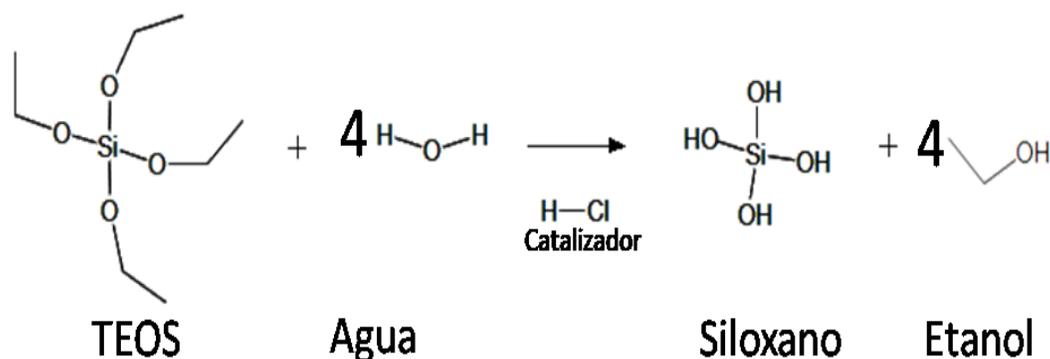


Figura 6.1 Hidrólisis del precursor de SiO₂, tetraetil ortosilicato ó TEOS.

La reacción presentada en la figura corresponde a la hidrólisis del precursor de sílice, Tetraetilortosilicato o TEOS para formar una especie inestable y reactiva de silicio con cuatro grupos funcionales silanol que fungirá como monómero, dicho monómero se dimeriza rápidamente como se puede observar en la Figura 6.2 a continuación.

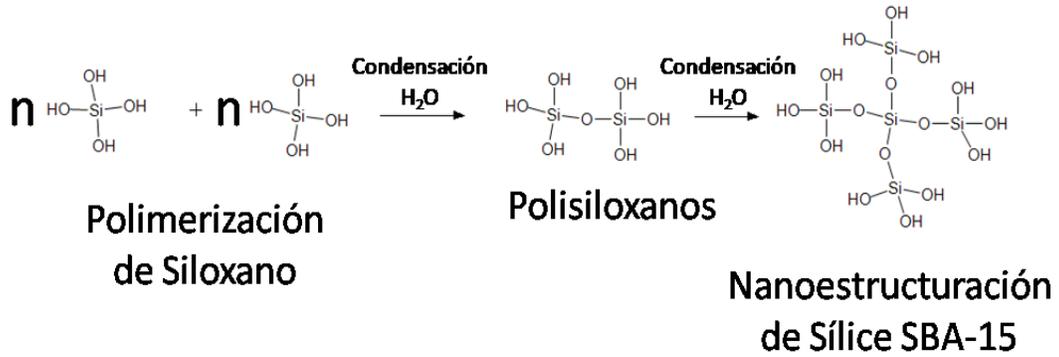


Figura 6.2 Reacción de dimerización del Siloxano.

La posterior polimerización y crecimiento de la cadena continua por varias horas, lo que conlleva que el tiempo de reacción se alargue a 24 horas de agitación constante como se mencionó anteriormente, el mecanismo de reacción global puede observarse en la Figura 6.3.

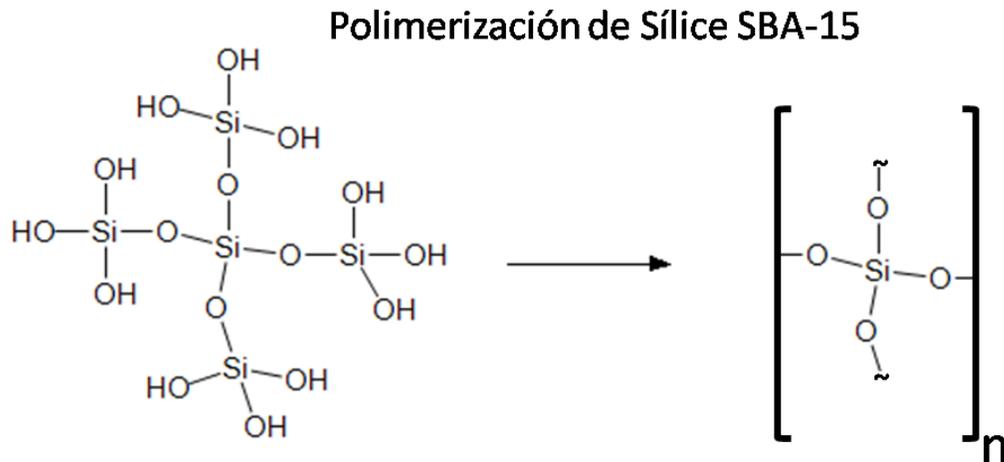


Figura 6.3 Reacción global de polimerización de siloxanos para formar SBA-15.

Después de completar el tiempo de reacción y las instrucciones antes descritas se transfirió la solución del vaso de precipitado a un frasco con tapa de polipropileno marca Nalgene de 500 mL, libre de contaminantes, para así realizar el proceso de madurado, crecimiento y entrecruzamiento de las cadenas de silicona (-Si-O-Si-), durante 24 horas a 80°C sin agitación en una mufla u horno con control de temperatura y sistema de alarma.

Se dejó enfriar el producto y se recuperó por filtración realizando un lavado por triplicado con agua desionizada, con la ayuda de un embudo Buchner y un matraz Kitazato (Thielemann, Girgsdies, Schlögl, & Hess, 2011).

Se secó a temperatura ambiente durante 48 horas para posteriormente hacerlo a 110 °C durante 18 horas. Finalmente se calcinó a 500 °C durante 4 horas con el fin de eliminar el molde orgánico (Acosta Silva, 2012; Perea et al., 2011).

6.2 Dopaje de las matrices mesoporosas del tipo SBA-15 con grupos funcionales NH_2 u Fe_2O_3 .

6.2.1 Proporción de dopante SBA-15 (SiO_2).

El dopaje de la matriz mesoporosa SBA-15 se llevó a cabo mediante la incorporación de precursores químicos de los grupos funcionales NH_2 u Fe_2O_3 en una proporción en masa de SBA-15/dopante. Para comprobar la hipótesis, se consideró inicialmente una proporción de 30 % masa para el NH_2 de acuerdo a resultados de (Hernández Morales et al., 2012), así mismo para el Fe_2O_3 se utilizó una proporción del 10% masa de este compuesto a modo de comparación basado en la experiencia del grupo de trabajo. Posteriormente para profundizar en el mecanismo de remoción del óxido férrico fue necesario evaluar otras dos proporciones de dopante, a concentraciones más bajas y altas de dopante, dichos porcentajes corresponden a 5 y 20 % de óxido férrico.

6.2.2 Dopaje de la matriz SBA-15 con NH_2 mediante el método de impregnación.

Se dopó la SBA-15 haciendo uso de una suspensión de 2.9 mL de 3-Aminopropil Trietoxisilano, APTES, en 31 mL de etanol grado reactivo, ambos marca Sigma Aldrich.

Posteriormente, se agitó durante 15 minutos para inmediatamente añadir 2.3 g de SBA-15 y agitar durante 45 minutos.

Pasado este tiempo se añadieron lentamente 44 mL de agua desionizada y se agitó a aproximadamente 120 rpm durante 45 min a temperatura ambiente, logrando así la hidrólisis de los grupos alcoxi del APTES y su posterior e inmediata interacción con la SBA-15 como se muestra en las Figura 6.4 y Figura 6.5 a continuación.

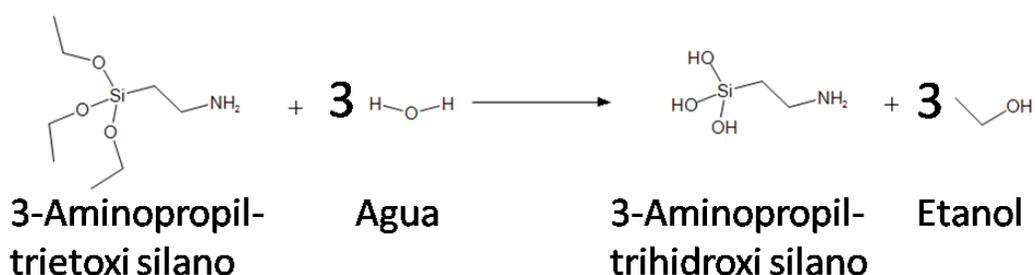


Figura 6.4 Hidrólisis del 3-Aminopropil-trietoxi silano, APTES.

Para evitar la presencia de APTES residual en la matriz o el agua de proceso-desecho la cantidad de agua fue el doble de la estequiométrica, hidrolizándose así completamente a los grupos alcoxi presentes en dicho compuesto aminado.

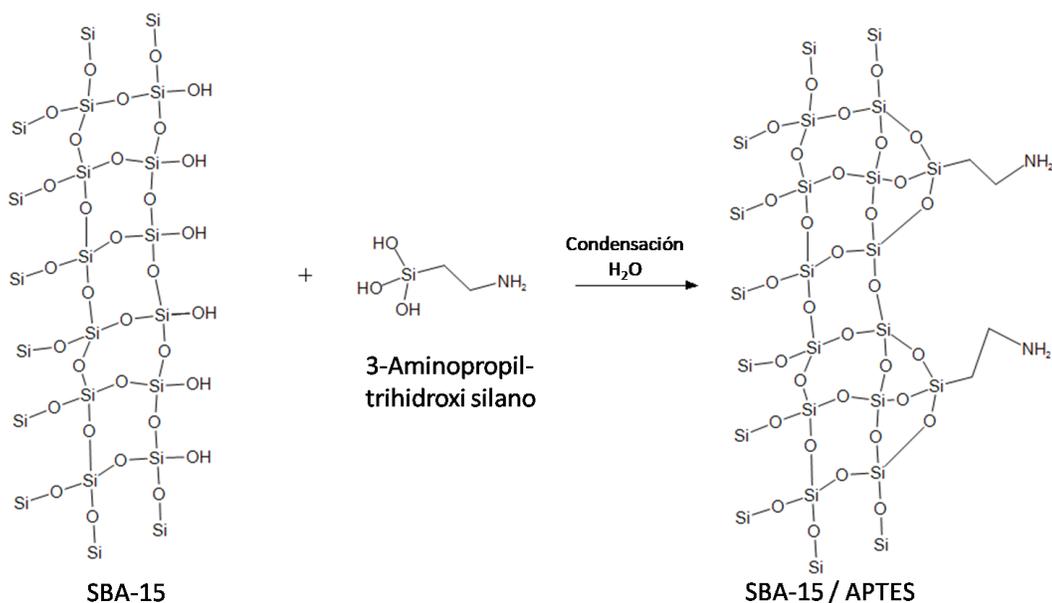


Figura 6.5 Funcionalización por condensación del APTES en la superficie reactiva de la SBA-15.

Para finalizar se filtró y lavó dicha suspensión, para desecarla a temperatura ambiente durante 24 horas y a 110 °C por otras 24 horas en una mufla (Hernández Morales et al., 2012).

6.2.3 Dopaje de la matriz SBA-15 con Fe₂O₃ mediante el método de mojado incipiente del poro.

Se utilizó el método por llenado o mojado incipiente de poro para incorporar el Fe₂O₃ en la matriz mesoporosa SBA-15.

Para lo anterior, se utilizó, como precursor del Fe₂O₃ soluciones de cloruro de hierro (III) hexahidratado, FeCl₃·6H₂O, marca Mallinckrodt Chemicals o Sigma-Aldrich, en base a la cantidad de dopante que se deseaba incluir (Balu, 2012; Perea et al., 2011).

Posteriormente, las muestras impregnadas se sometieron a secado con una temperatura de 110°C durante 18 horas y luego a un calcinado a 500°C por 4 horas, en dicho proceso ocurrió la reacción mostrada en la Figura 6.6 a continuación mostrada (Montiel-Palacios et al., 2009).

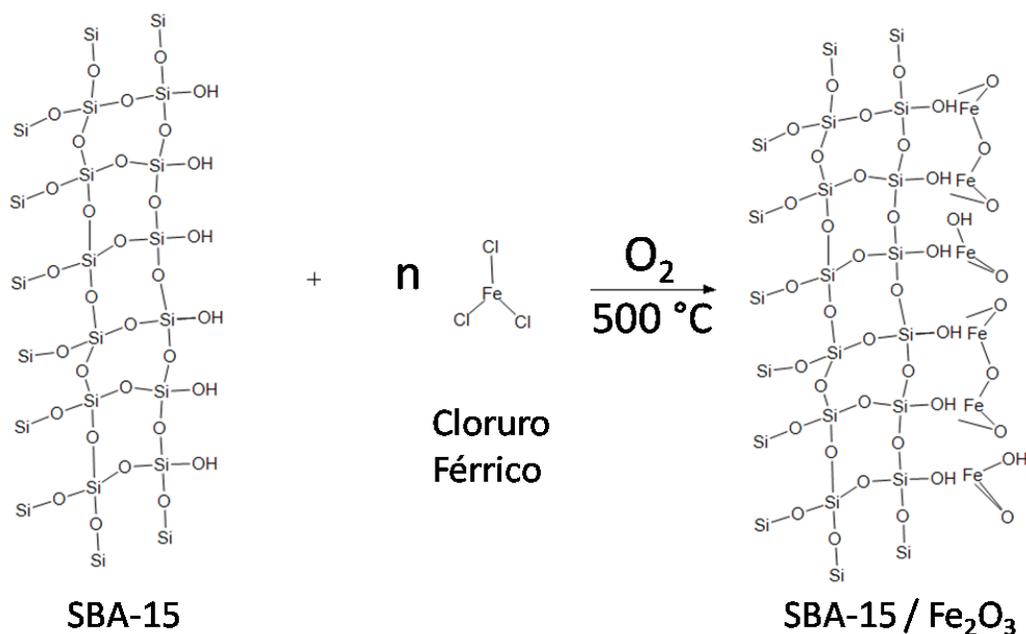


Figura 6.6 Reacción de oxidación cloruro férrico a óxidos férricos con adhesión de los productos a la SBA-15, funcionalización férrica.

6.3 Caracterización, análisis y/o comparación de las propiedades estructurales, químicas y de estabilidad térmica de las matrices mesoporosas puras y dopadas.

6.3.1 Caracterización, análisis y comparación de las propiedades texturales de área superficial, diámetro y volumen de poro, mediante isothermas de adsorción y desorción por fisisorción con N₂ a 77 K, por los métodos BET y BJH.

Las propiedades texturales de las distintas matrices mesoporosas se determinaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, utilizando un equipo autosorb iQ2 (Quantachrome Instruments). Con estos análisis se determinó la distribución de tamaño de poro, el área superficial y el volumen de poro (Acosta Silva, 2012; Brunauer, Emmett, & Teller, 1938; Huirache-Acuña et al., 2013; Lu & Zhao, 2004).

6.3.2 Caracterización y análisis de la distribución de tamaños de partículas mediante dispersión dinámica de luz, DLS.

Para determinar los tamaños de partícula de las matrices sintetizadas se realizó una dispersión de material a 2 mg/mL de agua, para permitir una dispersión dinámica de luz laser a 90° para un barrido de 0.3 nm a 10 μm mediante un equipo de DLS/ELS marca Anton Paar modelo Litesizer 500. Para obtener datos de índices de refracción de referencia necesarios para este análisis se utilizó un refractómetro Anton Paar modelo Abbemat 300 (Holmberg, Shah, & Schwuger, 2002).

6.3.3 Análisis y comparación estructural mediante DRX.

Para comprobar el arreglo de poros y algunos parámetros cristalográficos en las matrices mesoporosas se realizó un análisis por difracción de rayos X (DRX) a bajos ángulos ($2\theta = 0 - 8^\circ$) y ángulos convencionales ($2\theta = 10 - 80^\circ$). Para lo cual se utilizó un difractómetro D8 Advance de la marca Bruker (Arellano, Zurita, Sazo, Navarro, & López, 2008).

Para el análisis de las muestras de las matrices en polvo se utilizaron rayos X $K\alpha$ de Cu a una longitud de onda de 1.54 Å. Con un voltaje de 20 kV y una intensidad de 20 mA.

6.3.4 Análisis de espectroscopia UV-Vis e Infrarrojo FTIR.

Las transiciones electrónicas que presentaron las moléculas de dopante se detectaran por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) midiendo la absorbancia de las diversas matrices mesoporosas, utilizando un espectrofotómetro CARY VARIAN 5000 (Bosch, Ojeda, & Sánchez Rojas, 2009), así mismo para cada matriz se llevó a cabo un análisis con la técnica de Infrarrojo con transformada de Fourier con obleas de KBr a un rango de 4000 a 600 cm^{-1} (Hernández Morales et al., 2012).

6.3.5 Análisis de espectrometría por fluorescencia de Rayos X, XRF.

A fin de determinar la composición química cuantitativa de las matrices sintetizadas se realizó una espectroscopia de fluorescencia de rayos X por la técnica de energía dispersiva o EDXRF. Dichas determinaciones fueron realizadas mediante pastillas del material a evaluar, las cuales fueron generadas por un prensado del polvo en una tabletadora estándar aplicando de 10 a 15 Toneladas de presión (Escamilla-Perea et al., 2011; Ganiyu, Ali, & Alhooshani, 2017; Gawel, Lambrechts, & Øye, 2012; Ledesma, Perea, Nava, Pawelec, & Fierro, 2010).

El equipo utilizado fue un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca Bruker, modelo S2 PUMA.

6.3.6 Análisis y comparación del potencial Z mediante el método de electroforesis Doppler con laser, ELS.

Para verificar la afinidad de los adsorbentes con la carga de los distintos iones de cromo en solución se realizó la medición del potencial Z, dicho análisis consistió en determinar la carga eléctrica en la superficie de las partículas de las distintas matrices mesoporosas a pH neutro, lo cual se realizó mediante una electroforesis y medición del efecto Doppler de la dispersión de luz laser a 15°

para un barrido de corriente de +600 a -600 mV, mediante un equipo de DLS/ELS marca Anton Paar modelo Litesizer 500, adaptado con una cubeta electroforética de 350 μ L marca Anton Paar (Sun et al., 2014), la medición se llevo a cabo con soluciones a 2mg/mL de cada matriz mesoporosa.

6.3.7 Caracterización y análisis de la estabilidad térmica del adsorbente mediante TGA.

Los análisis Termo Gravimétricos o TGA fueron llevados a cabo en el equipo TGA Q-500 esto un rango de temperaturas de 25-800°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min bajo un flujo de nitrógeno de 40 L/min (A. S. Maria Chong & Zhaou, 2003; J. Wang et al., 2010; X. Wang, Lin, Chan, & Cheng, 2005; Xi, Ding, He, & Frost, 2004; Yadavi, Badiei, & Ziarani, 2013).

6.3.8 Obtención de imágenes microscópicas mediante SEM.

La identificación de la morfología y tamaño de partícula de las matrices mesoporosas, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio JEOL JSM-6060 LV (Van Der Voort et al., 2013).

6.4 Evaluación de la eficiencia en la remoción de Cr en agua debida a las SBA-15/NH₂ y SBA-15/Fe₂O₃.

6.4.1 Adición de una solución de cromo de 100, 55 o 10 mg/L a las matrices mesoporosas del tipo SBA-15/NH₂ y SBA-15/Fe₂O₃.

Se pesaron 0.275 g de cada una de las matrices mesoporosas dopadas a evaluar, después a cada muestra de matriz dopada se le adicionaron 50 mL de una solución de Cr con una concentración de 100, 55 o 10 mg/L y se agitó a aproximadamente 120 rpm durante una hora, salvo que se indique lo contrario (Sun et al., 2014).

La solución de cromo a 100, 55 o 10 mg/L se obtuvo al realizar una dilución utilizando un estándar certificado, para AAS ó ICP-MS, marca Tracert, Hycel o Karal del proveedor Sigma-Aldrich, Hycel o Karal de 1000 mg /L respectivamente

(Hernández Morales et al., 2012; Sun et al., 2014), así mismo las diluciones fueron preparadas a tres pH, 2, 7 y 10.5 para realizar las distintas pruebas, pre-experimentos y diseños experimentales descritos posteriormente.

6.4.2 Análisis químico de cromo en agua.

Se realizó el análisis de las soluciones de cromo siguiendo los reglamentos que establecen los programas de calidad del APHA en su método 3125 B para la determinación de metales en agua mediante ICP/MS, para esto se tomaron en cuenta parámetros como: Limite de Detección (LD), Limite de Cuantificación(LC) y el Rango Lineal de la curva de calibración (RL), los cuales se presentan en la Cuadro 6.1 a continuación, así mismo se utilizaron materiales de referencia certificados, dichos materiales de referencia empleados para la cuantificación y trazabilidad metrológica del analito fueron: estándar para calibración QCS-26 marca High Purity, lote 1612435 y estándar para verificación LPCS-01-R-5 marca laboratory performance check standard, lote 215105126.

Cuadro 6.1 Limites de detección analíticos asociados al análisis de ICP-MS.

Elemento	LD mg/L	LC mg/L	RL mg/L	r	m	b	Exactitud	Precisión (%)
Cr	0.023	0.045	0.05- 10	0.999805	354.8	15.7	1.51	5.79 <20% RSD

Cada medición fue analizada vía ICP-MS se le realizó un número establecido de repeticiones analíticas (4 a 10) según el método APHA en su edición 23 (American Public Health Association., American Water Works Association., Water Pollution Control Federation., & Water Environment Federation., 1960; Association, 2016).

Los datos de incertidumbre analítica reportados cuentan con un valor de K=2 para un intervalo de confianza del 95 %. Los cálculos realizados en el presente documento corresponden a este mismo nivel de confianza y factor de

cobertura dados los requerimientos de calidad utilizados para asegurar la congruencia de metodologías en el cálculo de promedios y propagación de la incertidumbre en otras secciones

6.4.3 Selección de matriz mesoporosa dopada más eficiente en la remoción de cromo.

Se seleccionó el dopante de mayor eficiencia en la remoción de cromo después de efectuar lo señalado en la sección anterior respecto de la preparación de los reactivos para su aplicación en los pre-experimentos.

El método para elegir la matriz con mayor eficiencia de remoción consistió en realizar un diseño factorial fraccionado 3^{k-p} expandido con $k=2$ y $p= 0.36907$ para un total de 6 tratamientos, que corresponden a $\frac{2}{3}$ partes de un diseño factorial 3^2 completo. En el Cuadro 6.2 se muestra dicho diseño factorial fraccionado (Magdaleno, 2017; Townend, 2013).

Cuadro 6.2 Diseño factorial de pruebas preliminares para selección de dopante.

Dopante	pH
-NH ₂	2
-NH ₂	7
-NH ₂	10.5
Fe ₂ O ₃	2
Fe ₂ O ₃	7
Fe ₂ O ₃	10.5

La concentración utilizada en las pruebas preliminares fue de 100 mg/L para todos los tratamientos, del mismo modo el tiempo de reacción correspondió a 60 minutos.

Para la cuantificación del cromo residual después del procedimiento de remoción de cromo, se filtraron las soluciones tratadas para posteriormente analizar las concentraciones de cromo de cada una, así mismo se analizaron las soluciones blanco (referencias), que no fueron expuestas a la matriz mesoporosa o material adsorbente.

El análisis químico se realizó como se describe en el apartado 6.4.2.

Se determinó la capacidad de adsorción presentada por los adsorbentes en cada experimento considerando el contenido final e inicial de cromo, estos resultados se presentan en la sección 7.4.3 (Penedo Medina, Manals Cutiño, Vendrell Calzadilla, & Salas Tort, 2015). Dichos resultados fueron evaluados mediante un ANOVA, a partir de esta comparación se concluyó cual dopante es el óptimo.

La ecuación para la determinación de la capacidad de adsorción de cromo (Q_e) en mg de Cr por g de adsorbente, para todas las pruebas preliminares o experimentos asociados al diseño experimental se presenta a continuación (Sun et al., 2014).

$$Q_e = \left(\frac{[Cr]_{Inicial} - [Cr]_{final}}{Peso\ de\ Muestra} \right) Volumen\ tratado$$

Ecuación 6.1 Ecuación de capacidad de adsorción.

6.4.4 Determinación de las condiciones óptimas para la remoción de Cr en agua.

Los valores de pH evaluados en la sección anterior permitieron fijar el valor de pH en 7, esto considerando posibles escenarios en aguas naturales. La temperatura se consideró dentro un rango frecuente de temperaturas de aguas naturales y se estimó mediante los trabajos previos con adsorbentes similares para otras especies metálicas, así mismo se seleccionó el dopante con las mejores características para la remoción de cromo y se realizaron los experimentos mostrados en el Cuadro 6.3, el cual corresponde a los distintos tratamientos generados por un diseño experimental factorial fraccionado 3^{k-p} con $k=3$ y $p= 0.36907$ para un total de 18 tratamientos, que corresponden a $\frac{2}{3}$ partes de un diseño factorial 3^3 completo. (Gil Pavas, Saldarriaga Molina, & Ocampo González, 2001; Hernández Morales et al., 2012; Sun et al., 2014)

Estos experimentos se llevaron a cabo como se describe en la sección 6.4.1 (Magdaleno, 2017; Townend, 2013).

Cuadro 6.3 Diseño experimental para la determinación de condiciones óptimas de adsorción.

% Dopante	Temperatura °C	[Cr] mg/L
5	20	10
5	20	55
5	20	100
5	35	10
5	35	55
5	35	100
10	20	10
10	20	55
10	20	100
10	35	10
10	35	55
10	35	100
20	20	10
20	20	55
20	20	100
20	35	10
20	35	55
20	35	100

Cada análisis y tratamiento se realizó por triplicado, se ocuparon soluciones de referencia no expuestas a los tratamientos con las matrices mesoporosas para verificar la disminución real de cromo en agua.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Síntesis de matrices mesoporosas del tipo SBA-15.

Siguiendo el proceso de síntesis del material anteriormente descrito se obtuvo un promedio de $2.8826g \pm 0.0109g$ de SBA-15 por cada una de las síntesis realizadas. Los cálculos para obtener el rendimiento de la síntesis del material se presentan a continuación:

$$\rho = 0.933 \text{ g/ml} \quad V_{TEOS} = 11 \text{ ml} \pm 0.08 \text{ ml}$$

$$Pureza_{TEOS} = 98\%$$

$$P_{TEOS} = V\rho = (11 \text{ ml})(0.98)(0.933 \text{ g/ml}) = 10.05774 \text{ g} \pm 0.07464 \text{ g}$$

La SBA-15 corresponde a sílice mesoestructurada (SiO_2) que se genera a partir del alcoxisilano TEOS el cual presenta una fórmula química $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, la cual tiene un masa molar de 208.33 g/mol. Dado que el TEOS es el compuesto que proporcionará los átomos de Si, se aplicó un factor gravimétrico, FG, para conocer la cantidad de SiO_2 que se genera con una cantidad dada de TEOS:

$$FG = \frac{SiO_2}{C_9H_{20}O_4Si} = \frac{60.0843 \text{ g/mol}}{208.33 \text{ g/mol}} = 0.28841$$

$$M_{Teorico \text{ de } SiO_2} = (M_{TEOS})(FG) = (10.05774 \text{ g})(0.28841) = 2.90075 \text{ g} \pm 0.02153 \text{ g}$$

Para obtener el rendimiento teórico de reacción, rendimiento de RXN, se utilizaron los datos de masa teórica calculada anteriormente así como la masa real pesada después del secado de la muestra como se observa a continuación:

$$\%Rendimiento \text{ de } RXN = \left(\frac{M_{seca}}{M_{Teorico \text{ de } SiO_2}} \right) \times 100\% = \left(\frac{2.8826 \text{ g}}{2.90075 \text{ g}} \right) \times 100\% = 99.37\%$$

$$\%Rendimiento \text{ de } RXN = 99.37 \pm 0.0126\%$$

El rendimiento de reacción obtenido fue de $99.37 \pm 0.0126\%$ para la síntesis de la SBA-15. Se estimó que este rendimiento de reacción es significativo

dato que es muy cercano al 100%. En los subsecuentes apartados de la tesis se verificará la identidad y pureza del material obtenido.

7.2 Dopaje de las matrices mesoporosas del tipo SBA-15 con grupos funcionales NH_2 u Fe_2O_3 .

7.2.1 Proporción de dopante SBA-15 (SiO_2).

Para las distintas matrices sintetizadas a partir de la SBA-15 se siguieron las relaciones de dopaje antes establecidas en la sección análoga del apartado de metodología.

7.2.2 Dopaje de la matriz SBA-15 con NH_2 mediante el método de impregnación.

Las matrices dopadas con este método y para este dopante suelen presentar cambios muy sutiles en sus propiedades, los cuales no son observables a simple vista, dichas modificaciones ocurren principalmente en el área superficial, y diámetro de poro de la matriz. Sin embargo en el proceso de dopaje del material con grupos NH_2 , pueden observarse la formación de aglomerados o flóculos de la matriz como se muestra a continuación en la Figura 7.1.



Figura 7.1 Proceso de dopaje de la SBA-15 con grupos funcionales amino.

En dicha figura se observan imágenes de la matriz mesoporosa antes, durante y después de su procesamiento según el apartado 6.2.2 para el dopaje con grupos amino, a la izquierda en la primera imagen se observa un polvo fino sin embargo que el polvo de la derecha, ultima imagen, corresponde a un material aglomerado y bituminoso.

7.2.3 Dopaje de la matriz SBA-15 con Fe_2O_3 mediante el método de mojado incipiente del poro.

Las matrices dopadas con óxido férrico suelen presentar cambios en coloración apreciables a simple vista, los cuales se pudieron notar en cada proceso de dopado.

Para cada porcentaje de contenido de óxido férrico utilizado se observó un color característico, en la Figura 7.2 se muestran las imágenes de la matriz mesoporosa antes, durante y después de su procesamiento ó dopaje con cloruro férrico y la posterior conversión de este a óxidos de hierro, así mismo se muestran las diferencias de color entre cada porcentaje de dopaje.

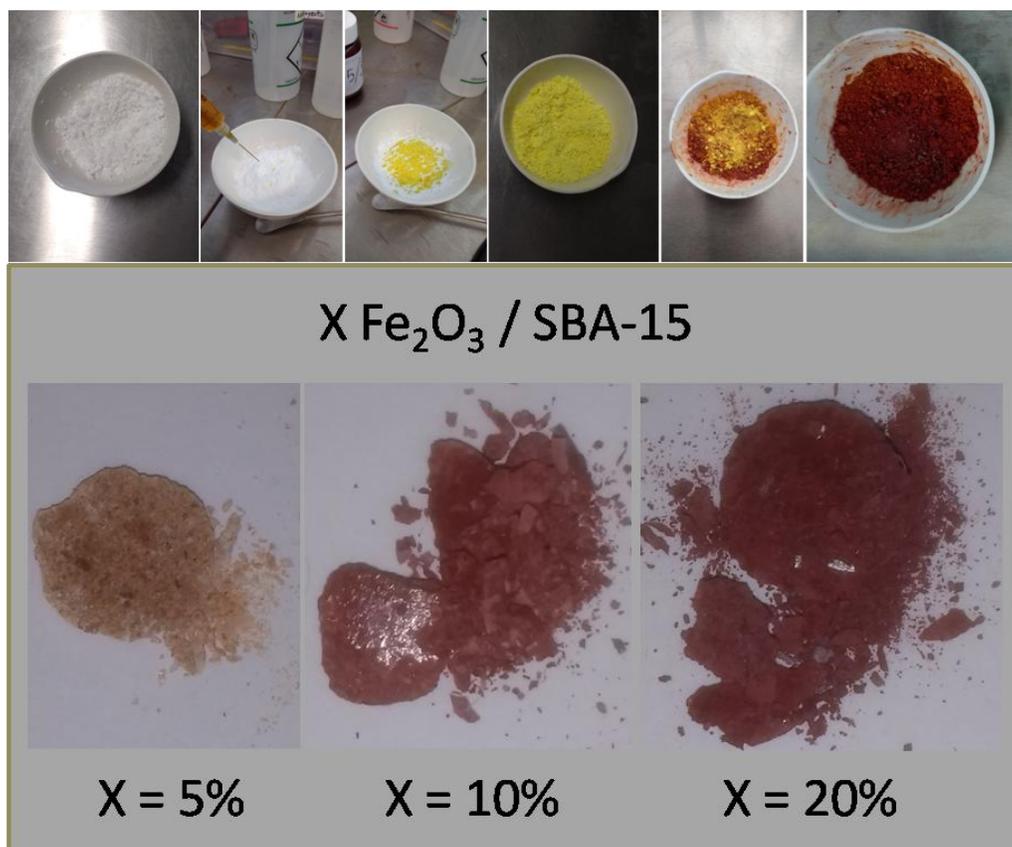


Figura 7.2 Proceso de dopaje con óxido férrico de la SBA-15 (arriba) y material resultante para cada porcentaje de óxido férrico generado (abajo).

En la parte inferior de la Figura 7.2 se observa la diferencia de tonalidades de rojo que presentan los distintos materiales dependiendo de su contenido de óxido férrico. Los distintos lotes dopados con un 5% de Fe₂O₃ presentaron coloraciones naranjas, las matrices dopadas con 10 % de Fe₂O₃ tuvieron tonalidades rojo ladrillo y las matrices con 20 % en peso de este óxido tuvieron un color rojo borgoña ó morado.

7.3 Caracterización, análisis y/o comparación de las propiedades estructurales, químicas y de estabilidad térmica de las matrices mesoporosas puras y dopadas.

7.3.1 Caracterización, análisis y comparación de las propiedades texturales de área superficial, diámetro y volumen de poro, mediante isotermas de adsorción y desorción por fisorción con N₂ a 77 K, por los métodos BET y BJH.

La caracterización de las propiedades texturales, área superficial, diámetro y volumen promedio de poro fueron determinadas por el método BET y BJH respectivamente, esto permitió obtener las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las distintas matrices adsorbentes.

En el Cuadro 7.1 se puede observar los valores del área superficial y diámetro de poro de cada matriz mesoporosa.

Cuadro 7.1 Área superficial, diámetro y volumen de poro de las matrices mesoporosas.

Matriz Mesoporosa	Área (m ² /g)	Diámetro de Poro (nm)	Volumen de Poro (cm ³ /g.nm)
SBA-15	984.73	4.89	0.922
SBA-15/NH ₂ 30%	322.38	4.31	0.62
SBA-15/Fe ₂ O ₃ 10%	503.16	3.41	0.92

El área superficial de la SBA-15 determinada por el método BET fue 984.73 m²/g lo cual es un resultado estimado para la SBA-15 debido a que las áreas reportadas para esta material se encuentran en un rango de 400-1000 m²/g (ALothman, 2012; A. Maria Chong & Zhao, 2003; Thielemann et al., 2011). Las áreas correspondientes para SBA-15/NH₂ 30% y SBA-15/Fe₂O₃ 10% corresponden a lo estimado, ya que los dopantes incorporados obstruyen o engrosan las paredes del poro restándole área superficial y volumen de poro de los materiales.

El área superficial para la SBA-15/NH₂ 30% fue de 322.28 m²/g, que corresponde a la matriz de SBA-15 con mas disminución de este parámetro físico, presenta este comportamiento ya que el precursor empleado en su síntesis es el que reporta mayores problemas de obstrucción de poro, efecto causado por su compatibilidad con la sílice de la SBA-15, este hecho provoca una segunda formación de sílice en la mesoestructura, provocando así que los poros se tapen (A. Maria Chong & Zhao, 2003).

La SBA-15/Fe₂O₃ 10%, presentó un área intermedia de 503.16 m²/g. Este dopante tiende a provocar un engrosamiento de las paredes del poro, disminuyendo el diámetro de poro debido al crecimiento de los cristales de óxido de hierro sobre y fuera de las paredes de los poros, lo cual puede ser controlado experimentalmente con las concentraciones del dopante (Montiel-Palacios et al., 2009).

Lo anterior puede observarse en la grafica de diámetro de poro, D_p, respecto del volumen de poro, V_p, mostrada a continuación en la Figura 7.3 donde se comparan las dos matrices dopadas con la SBA-15.

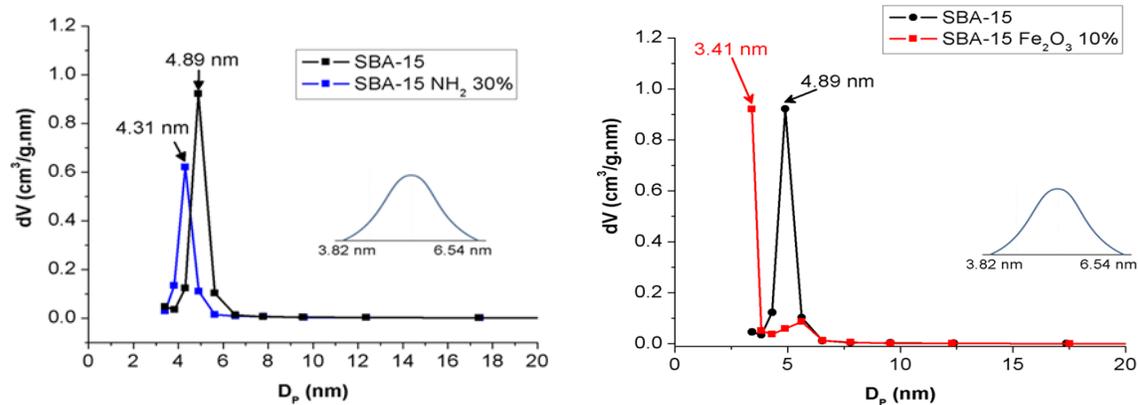


Figura 7.3 Diámetro de poro respecto del volumen poro para la SBA-15/ NH_2 30% y SBA-15/ Fe_2O_3 10%.

En la Figura 7.3 se observa lo estimado; hay una reducción en el diámetro promedio de poro debido a la unión del dopante con la matriz. En la gráfica de diámetro de poro respecto del volumen del mismo, para la SBA-15 se tiene una distribución de tamaño de poro que está en el intervalo de 3.41 a 6.54 nm, con un promedio de diámetro de poro de 4.89 nm, a diferencia de la SBA-15/ NH_2 30% que presenta una distribución de tamaño en el rango de 3.41 a 5.62 nm con un promedio de diámetro de poro de 4.31 nm (Thielemann et al., 2011).

Los intervalos de diámetro de poro (4.31 nm) no presentan una variación significativa en el caso de los grupos amino con respecto de la SBA-15 (4.89 nm), aunque sí se observó una diferencia significativa en la SBA-15/ Fe_2O_3 10% (3.41 nm) para un $\alpha=5\%$. Cambios en el volumen de poro ocurren en la SBA-15/ NH_2 30% ($0.62 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$) respecto a la SBA-15 de $0.922 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$ lo que representa una disminución de un 33 % de esta propiedad, por otra parte la SBA-15/ Fe_2O_3 10% presento un volumen similar al de la SBA-15.

No obstante en la Figura 7.3 también se puede observar que para SBA-15/ Fe_2O_3 10% se observó una distribución de diámetro de poro con datos no graficados o fuera de rango del método BJH para las condiciones de operación del equipo (se necesita alto vacío y solo se dispone de vacío convencional), sin

embargo tanto el diámetro promedio (3.41 nm) de poro como la mayor parte de la población pueden cuantificarse con certeza.

La presentación de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K puede observarse en la Figura 7.4.

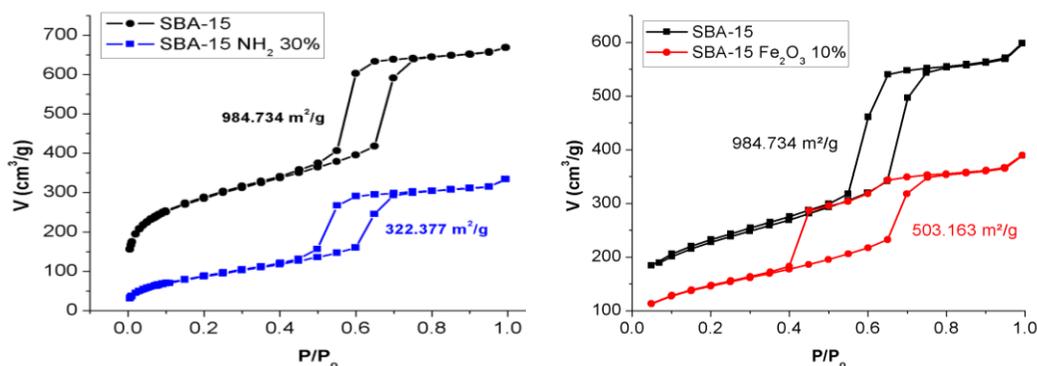


Figura 7.4 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Todas las isothermas corresponden a isothermas del tipo IV del sistema de clasificación de la IUPAC, que corresponden a adsorciones multicapa con condensación capilar, característica asociada a matrices mesoporosas. Además presentan un histéresis del tipo H1 la cual confirma la presencia de poros ordenados como los de la SBA-15 (ALothman, 2012; Montiel-Palacios et al., 2009; Naumov, Kärger, & Gubbins, 2009).

En orden de aparición de superior a inferior la isoterma de la SBA-15 es la primera seguida por la SBA-15/Fe₂O₃ 10% y al último se encuentra la isoterma de la SBA-15/NH₂ 30%, hecho que se relaciona con los valores de las áreas superficiales obtenidas previamente.

La isoterma de las distintas matrices presentan una forma similar, tipo IV H1, sin variaciones significativas, a excepción de la SBA-15/Fe₂O₃ 10%, la cual sigue siendo del tipo IV H1, pero un alargamiento de la histéresis mayor al de la SBA-15 o la SBA-15/NH₂ 30%. Así mismo la isoterma de la SBA-15/Fe₂O₃ 10% presenta dos crestas en la línea de adsorción, línea superior, lo que señala una distribución no única y probablemente bimodal de los tamaños o diámetros de

poros, hecho que se observa en la distribución de porosidades de este material, al encontrarse que la mayoría de los poros se han reducido, este comportamiento es reportado en bibliografía y corresponde a la coexistencia de poros angostos y poros amplios producto de una distribución del dopante no uniforme (Thielemann et al., 2011).

7.3.2 Caracterización y análisis de la distribución de tamaños de partículas mediante dispersión dinámica de luz, DLS.

Para determinar el tamaño de partícula de los distintos materiales obtenidos a fin de clasificarlos en base a los criterios de Particulate Matter, PM.

En la Figura 7.5 se observa la distribución de diámetros de partícula encontrados en las suspensiones de SBA-15.

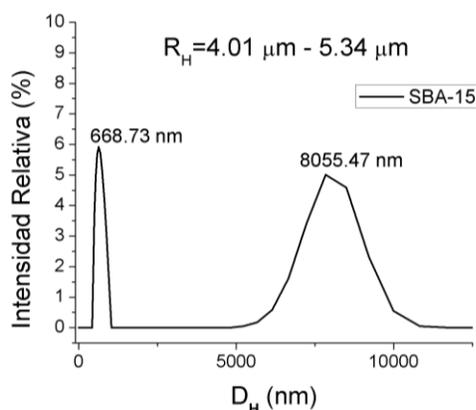


Figura 7.5 Distribución del diámetro de partículas para la SBA-15.

En este gráfico se presenta un intervalo de los radios hidrodinámicos que presenta la SBA-15, los cuales corresponden al radio equivalente de una esfera teórica e ideal que representa a las partículas que conforman dicha matriz mesoporosa.

Se puede observar que existen dos distribuciones de los tamaños de diámetro de las partículas, la primera con una media de 668 nm presenta poca variación, no obstante la segunda distribución es más amplia y considerablemente mayor que la primera distribución, teniendo una media de 8055 nm por lo que

indica que la SBA-15 forma aglomerados de sílice con una forma tubular, donde el diámetro de estos tubos correspondería a la primera distribución y la segunda distribución, la más variada, representaría el largo de estas estructuras tubulares, dicho aspecto podrá confirmarse en la sección 7.3.8 correspondiente a microscopía electrónica.

El radio hidrodinámico calculado para las partículas de la SBA-15 fue estimado entre $4\mu\text{m}$ y $5\mu\text{m}$ estando estos valores por debajo de PM10 pero perteneciendo aun a la fracción gruesa de esta clasificación. En consecuencia, este tamaño de partícula representa pocos riesgos a la salud humana y medioambiental.

La distribución de tamaños de diámetro de partículas de la SBA-15/ NH_2 30%, se muestra en la Figura 7.6.

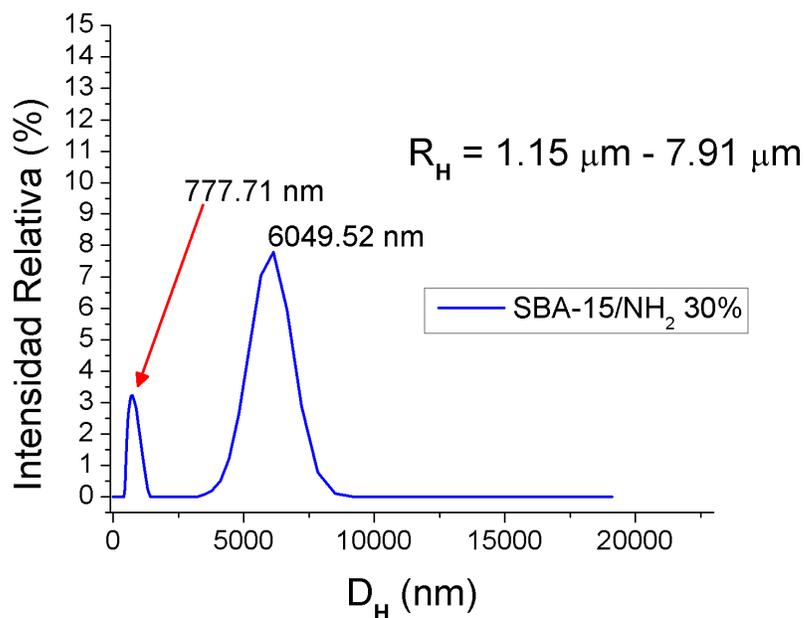


Figura 7.6 Distribución del diámetro de partículas para SBA-15/ NH_2 al 30 %

En la SBA-15/ NH_2 30% se observa una distribución doble similar a la de la SBA-15, dicha distribución presenta un incremento general en las dimensiones,

hecho que se observa en el pico con media en 777 nm, así mismo se observa que el segundo pico presenta una media de 6050 nm, inferior al de la SBA-15.

Lo anterior corresponde a los efectos de los tratamientos a los que se somete el material durante el dopado con NH_2 , el radio hidrodinámico evaluado, el cual es de $1\mu\text{m}$ a $8\mu\text{m}$, clasifican a la SBA-15/ NH_2 30% como una fracción gruesa con partículas finas o menores de PM 2.5, lo que la vuelve una sustancia con requisitos de manejo especiales al ocuparla en su forma de polvo (uso de cubre bocas, guantes y indumentaria adecuada) dada su capacidad de irritar las mucosas al ser fácilmente aspirable por vía respiratoria.

Para finalizar la presente sección se analizó la SBA-15/ Fe_2O_3 10%, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 7.7.

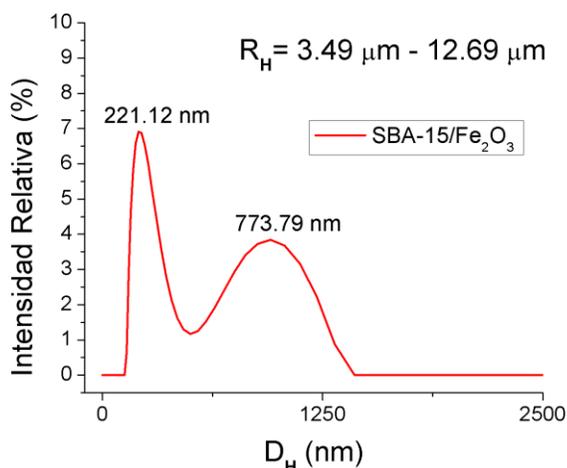


Figura 7.7 Distribución del diámetro de partículas para SBA-15/ Fe_2O_3 .

Se puede observar en la Figura 7.7 que la distribución del diámetro para la SBA-15/ Fe_2O_3 10% es bimodal, así mismo presenta diámetros menores las de la SBA-15, hecho que puede deberse a que el procesamiento de la SBA-15/ Fe_2O_3 10% es muy diferente a las de SBA-15/ NH_2 30%.

Los promedios del tamaño de diámetro de estas partículas son 221 y 773 nm. El rango del radio hidrodinámico calculado para la SBA-15/ Fe_2O_3 10% a

diferentes proporciones oscila entre 3.5 y 12.7 μm lo que lo clasifica en fracciones gruesas con contenido de partículas arriba de PM 10.

7.3.3 Análisis y comparación estructural mediante DRX.

El análisis cristalográfico se llevo a cabo en dos configuraciones de irradiación, una a bajos ángulos, 0 a 10° , y otra a ángulos convencionales 10 a 80° , en los difractogramas para bajos ángulos se presentan solo las regiones de 0 a 1.5° ya que de 1.5 a 10° las distintas matrices de SBA-15 no presentaron ninguna información o señal relevante. Para las SBA-15, SBA-15/ NH_2 30% y la SBA-15/ Fe_2O_3 10% los difractogramas a bajos ángulos son presentados en la Figura 7.8.

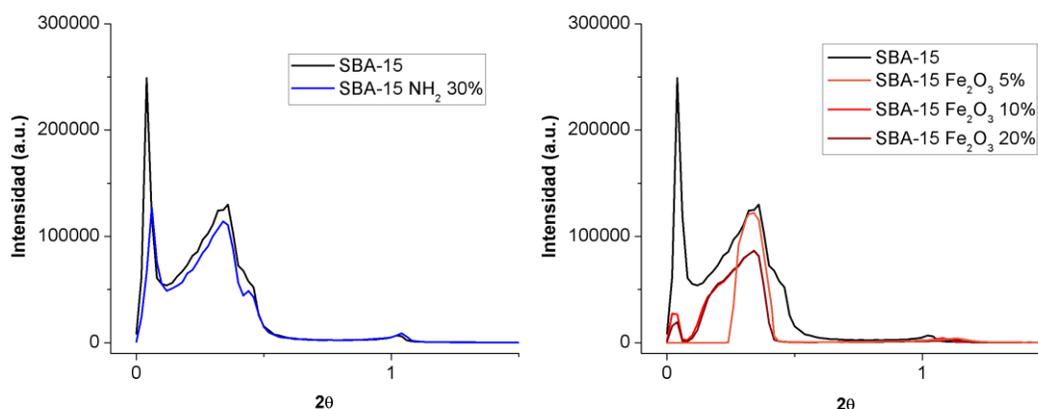


Figura 7.8 Difractogramas de rayos X a bajos ángulos de las matrices mesoporosas y dopadas.

En el difractograma se puede observar que los dopantes introducidos a la SBA-15/ NH_2 30% y SBA-15/ Fe_2O_3 a 5, 10 y 20% modifican la estructura original de la SBA-15, esto porque se observa una disminución en las dos reflexiones que esta presenta, esto ocurre a los ángulos entre 0 a 1.5° , lo cual según la teoría de difracción de rayos X sugiere de un cambio en la escala meso y macroporosa, lo que podría corresponder a la integración de partículas o cambio de tamaño, morfología en los poros (A. Maria Chong & Zhao, 2003).

Se observa que la disminución de estas señales es menor en la SBA-15/ NH_2 30%, lo que concuerda con lo observado en el análisis de diámetro (BET) (Montiel-Palacios et al., 2009). Por otra parte el óxido férrico es un dopante que tiende a formar cristales, los cuales se forman como incrustaciones en las paredes y el exterior de los poros de la SBA-15, hecho que se observa modifica el patrón de difracción de rayos X a bajos ángulos.

Lo anteriormente discutido para la difracción a bajos ángulos sería complementario a lo que la difracción de rayos X a ángulos convencionales podría aportar, estimándose cambios más notorios en la SBA-15/ Fe_2O_3 10% como ocurrió a bajos ángulos a continuación se presentan en la Figura 7.9 los difractogramas de rayos X a ángulos convencionales para la SBA-15/ NH_2 30% y SBA-15/ Fe_2O_3 al 5, 10 y 20%.

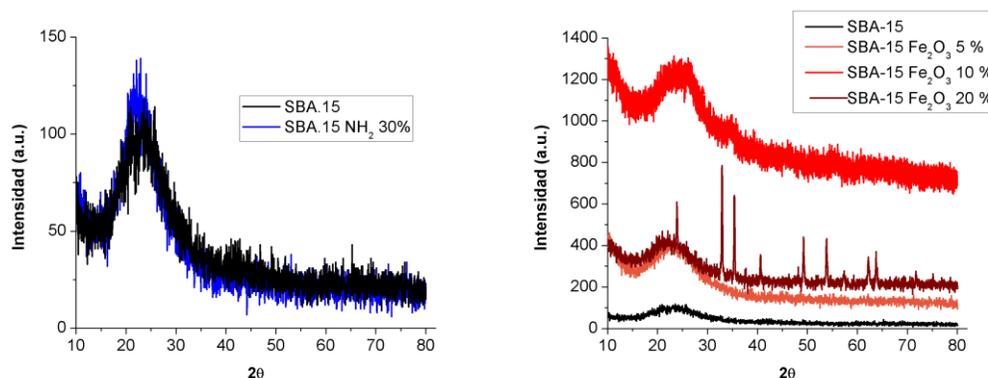


Figura 7.9 Difractograma de rayos X para ángulos convencionales de las matrices mesoporosas.

Se puede observar que el difractograma del lado izquierdo en color azul correspondiente a la SBA-15/ NH_2 30%, no presenta diferencia respecto del difractograma de la SBA-15 en color negro, ambas difracciones se superponen en la mayoría de las señales, y ambas describen un material completamente amorfo.

Para la SBA-15/ Fe_2O_3 , del lado derecho y en distintas tonalidades de rojo, ningún punto se sobrepone a los de la SBA-15, sin embargo todos los adsorbentes presentan carácter completamente amorfo. Para el patrón de difracción de la SBA-15/ Fe_2O_3 al 5 y 10% no muestra diferencia en su forma al de la SBA-15, a

diferencia que en la SBA-15/Fe₂O₃ 20% se observan reflexiones definidas, las cuales pueden atribuirse a reflexiones provocadas por los cristales de óxido férrico, esto puede observarse con mayor detalle en la Figura 7.10.

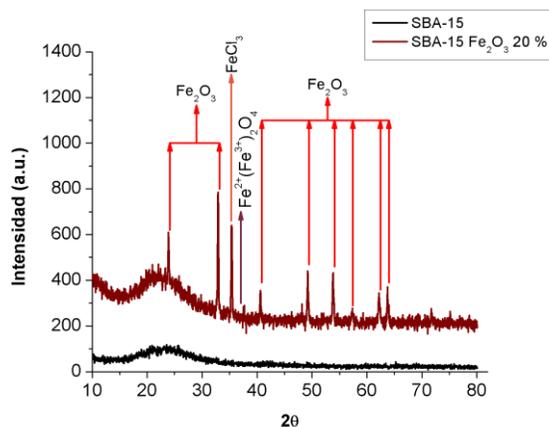


Figura 7.10 Difractograma de rayos X para ángulos convencionales de la SBA-15 y SBA-15/Fe₂O₃ 20%.

Comparando las base de datos, patrones de difracción de compuestos puros, del Centro Internacional de Información de Difracción, ICDD por sus siglas en ingles, en la Figura 7.10 se puede observar que al comparar las señales del material obtenido con el patrón de difracción estándar para óxidos de hierro y cloruro férrico anhidro o hidratado, estos corresponden a una mezcla de óxidos, la cual corresponde a hematita, α -Fe₂O₃, con presencia de magnetita, Fe₃O₄, la cual corresponde a un mezcla de FeO y Fe₂O₃. Así mismo se tiene presencia de cloruro férrico hexahidratado, FeCl₃·6H₂O, el cual corresponde al precursor de óxido férrico utilizado en el proceso de dopaje.

Las difracciones reportadas por el ICDD que corresponden a las presentadas por el la SBA-15/Fe₂O₃ 20% aparecen en 24.14, 33.15, 40.86, 49.48, 54.09, 57.43, 62.45 y 63.99° para la α -Fe₂O₃, otras dos difracciones en 35.31 y 37.05° corresponden a FeCl₃·6H₂O y FeO·Fe₂O₃ respectivamente, estos datos de difracción pueden corroborarse con el Archivo/Patrón de Difracción, PDF por sus siglas en ingles, No. 050637 (Fawcett, Kabekkodu, Blanton, & Blanton, 2017; ICDD, 1997).

Después de la exposición del material a diferentes calidades de agua contaminada con cromo, este se recuperó y seco a temperatura ambiente, para después realizarle otro análisis cristalográfico mediante difracción de rayos X a ángulos bajos y convencionales, con lo que se obtuvieron los difractogramas discutidos a continuación en la Figura 7.11 la cual compara a todos los adsorbentes después de la exposición al cromo.

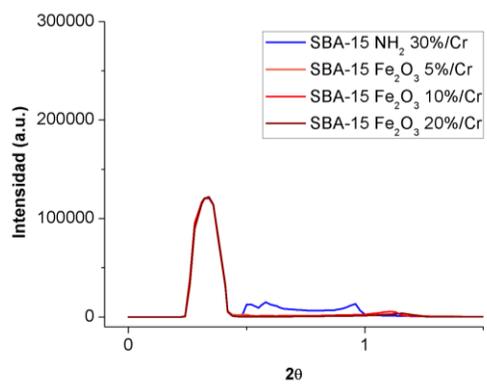


Figura 7.11 Comparación de todos los adsorbentes después de la exposición al cromo.

Se puede observar en la Figura 7.11 que no se aprecian diferencias significativas entre cada una de la SBA-15/NH₂ 30% y SBA-15/Fe₂O₃ al 5, 10 y 20%, por lo que se concluye que los cambios en los difractogramas de rayos X a bajos ángulos después de la exposición a cromo y la reflexión que estos presentan a 0.34° pueden atribuirse a un la retención del humedad en el material o la poca resolución que la técnica tiene para las muestras manejadas, por lo que se consideró que la técnica no fue eficiente para medir los cambios ocurridos en los materiales después de los tratamientos a los que es sometido.

A continuación se presenta un análisis de los patrones de difracción antes y después de la exposición a soluciones de cromo sintéticas, empezando con la SBA-15/NH₂ al 30% cuyo difractograma puede observarse en la Figura 7.12.

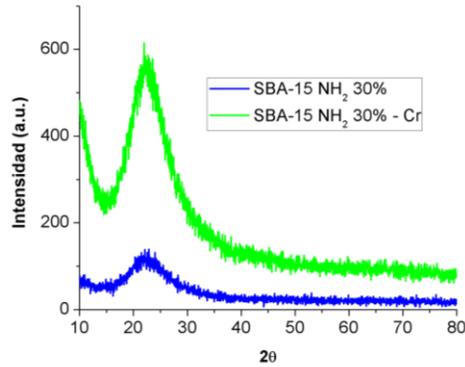


Figura 7.12 Difractograma de rayos X para la SBA-15/NH₂ al 30% después de la exposición a cromo en solución acuosa.

En el difractograma anterior no se observa cambio significativo en la cristalinidad del material, o la aparición de difracciones de algún tipo, hecho que es factible dadas las bajas concentraciones de cromo que teóricamente adsorbería el material comparando con la cantidad de materia con nula cristalinidad que lo contendría, esto aunado a que no se prevé la formación de cristales por parte del cromo en su interacción con el adsorbente.

Para la SBA-15/Fe₂O₃ se discutirá primero el adsorbente dopado con 5% de óxido férrico, cuyo patrón de difracción puede observarse en la Figura 7.13.

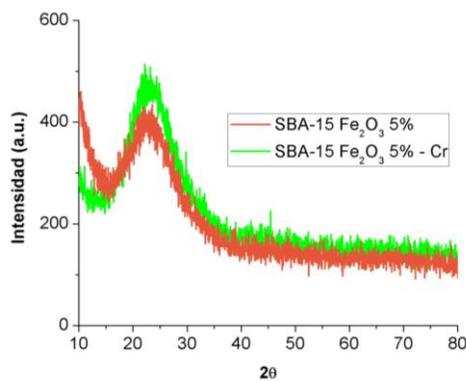


Figura 7.13 Difractograma de rayos X para la SBA-15/Fe₂O₃ al 5% después de la exposición al cromo en disuelto en agua.

El difractograma presentado en la Figura 7.13 el cual corresponde a la SBA-15/Fe₂O₃ 5%, presenta nulas diferencias tras ser utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas con cromo, hecho que puede deberse a las bajas

concentraciones de cromo removido y a las bajas concentraciones de óxido férrico que tampoco pueden detectarse por este método. Por otra parte las SBA-15/Fe₂O₃ al 10 y 20% presentaron cambios significativos después de la exposición al cromo en solución acuosa. Dichos difractogramas son presentados en la Figura 7.14 a continuación.

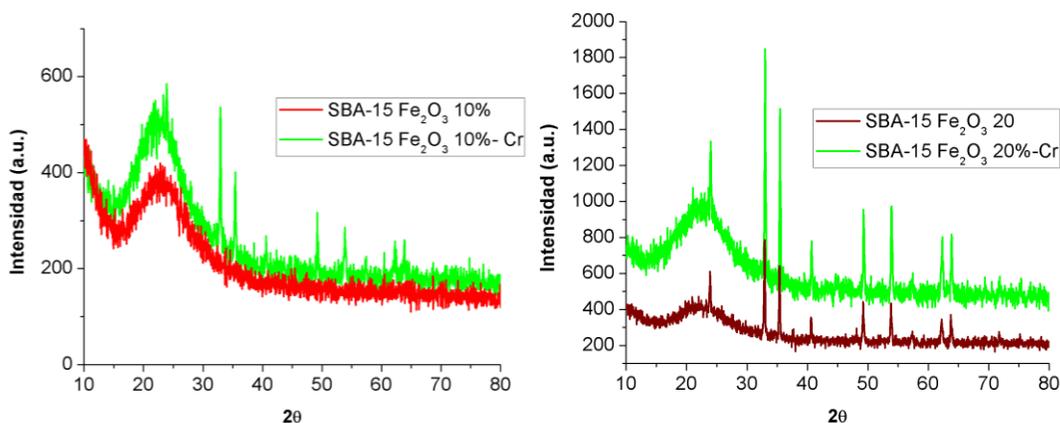


Figura 7.14 Difractogramas de rayos X para las SBA-15/Fe₂O₃ al 10 % (izquierda) y 20 % (derecha), después de la exposición a cromo en solución.

En los difractogramas presentados en la Figura 7.14 se puede observar que en ambos casos los materiales después de la exposición a cromo en color verde presentan cambios a su patrón de difracción original, apareciendo reflexiones no existentes en el caso de la SBA-15/Fe₂O₃ 10% y apareciendo solo dos refracciones adicionales en el caso de la SBA-15/Fe₂O₃ 20%, presentando también un aumento en la intensidad de todas las reflexiones visibles en el material no contaminado. Comparando dichas refracciones con la base de datos del ICDD observamos que éstas corresponden al óxido férrico con un PDF de numero 050637, esto para ambos adsorbentes, a diferencia de las dos refracciones a 35.90 y 57.97° que no pertenecen a este compuesto corresponden a reflexiones propias del mineral cromita, el cual presenta similitud con los patrones del óxido férrico, ya que este mineral corresponde a un óxido mixto de hierro y cromo con la formula FeCr₂O₄ (Fawcett et al., 2017; ICDD, 1997; Parga, Vazquez, Gonzalez, & Cisneros, 2010). En la Figura 7.15 se observan a detalle las

reflexiones descritas para la cromita contenida en las SBA-15/Fe₂O₃ al 10 y 20% después de la exposición a cromo en agua.

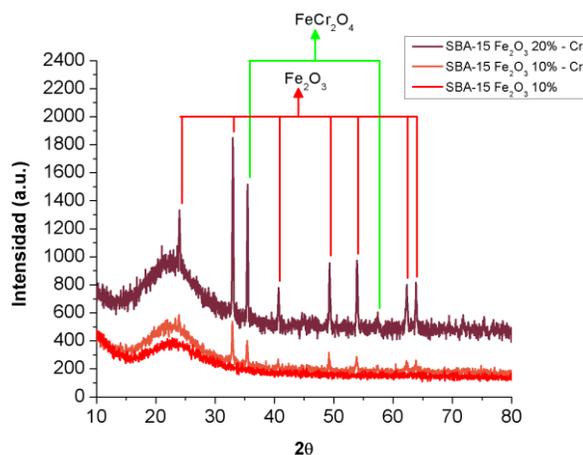


Figura 7.15 Difractograma de rayos X para las SBA-15/Fe₂O₃ al 10 % (antes y después del tratamiento) y al 20 % después del tratamiento.

Como se observa en la Figura 7.15 las reflexiones pertenecientes al óxido férrico se intensifican en todos los adsorbentes después de la contaminación con cromo, así mismo se detectaron compuestos cristalinos donde los iones de hierro y cromo comparten átomos de oxígeno, por lo que los resultados indican la presencia e interacción de ambos metales para llevar a cabo la remoción del cromo del agua.

7.3.4 Análisis de espectroscopia UV-Vis e Infrarrojo FTIR.

Los análisis espectrométricos más adecuados, Ultravioleta-Visible e Infrarrojo con Transformada de Fourier, Uv-Vis y FTIR, por sus siglas en ingles, fueron realizados con algunas dificultades.

La técnica de reflectancia difusa para polvos fue considerada respectivamente para Uv-Vis y FTIR, aunque para FTIR no fue posible llevarla a cabo dada la cantidad de interferencias que presentaron los espectros obtenidos mediante esta técnica, por lo que se optó por realizar el análisis mediante la técnica de la tableta de bromuro de potasio como diluyente de las distintas matrices mesoporosas.

Por su parte para la espectroscopia de Uv-Vis, se tuvieron problemas técnicos para encontrar diferencias significativas entre los dopantes con diferente porcentaje de funcionalización por lo que en las Figura 7.16 y Figura 7.17 se presentan únicamente los espectrogramas de Uv-Vis para los dopantes de grupos amino u óxido férrico respectivamente sin hacer diferencia entre el porcentaje de dopaje utilizado para cada caracterización, en esta técnica el blanco es la matriz mesoporosa del tipo SBA-15, substrayendo así todas las señales correspondientes a la SBA-15 de las señales emitidas por los dopantes, facilitando así la identificación de los mismos.

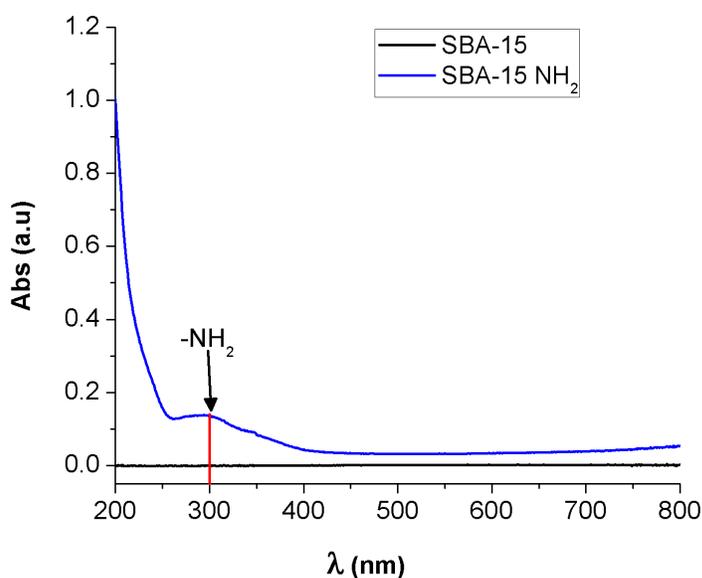


Figura 7.16 Espectrograma de Uv-Vis para la SBA-15/NH₂.

En el espectrograma de Uv-Vis presentado en la Figura 7.16 se puede observar un espectro de absorción con pocas señales, puntualmente la literatura reporta que a 310 nm debe existir un pico el cual se asocia al grupo amino en SBA-15/NH₂, el cual se observa a 300 nm (Hernández Morales et al., 2012; Selvaggi, Tarpani, Santuari, Giovagnoli, & Latterini, 2015). Posteriormente se observa en la Figura 7.17 el espectrograma correspondiente a la SBA-15/Fe₂O₃.

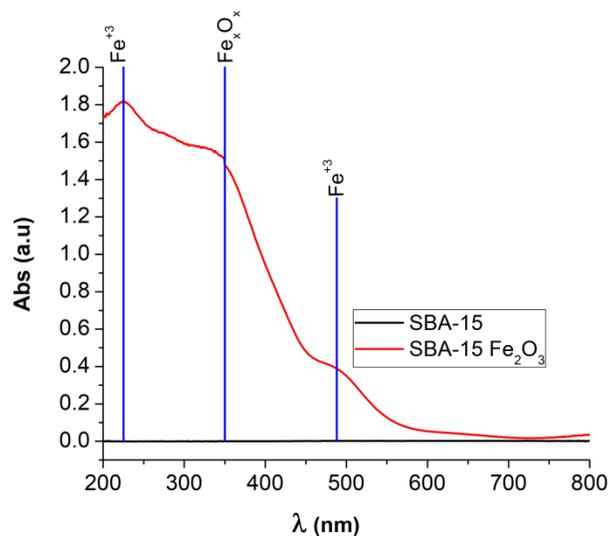


Figura 7.17 Espectrograma de Uv-Vis para la SBA-15/Fe₂O₃.

En el espectrograma en la Figura 7.17 se muestra el patrón de absorción de la SBA-15/Fe₂O₃ 10%, así mismo se pueden observar las bandas reportadas para los óxidos férricos puros, para este patrón de absorción se puede concluir que hay distintas bandas que corresponden al Ion hierro (III) a 225 y 470-500 nm (Rahman, Khan, Jamal, Faisal, & Aisiri, 2011). La última señal a aproximadamente 488 nm puede ser también atribuida a las transiciones o interacciones de impurezas de goethita en cristales de hematita, la cual corresponde a óxido férrico, Fe₂O₃, mezclado con goethita, α-FeO (OH) (Torrent & Barrón, 2015).

Lo anterior se resume como una mezcla de óxidos y oxihidroxido de hierro (III), con posibles trazas del precursor o de iones de Fe (III). La generación del óxido férrico se proponía por la oxidación completa de cloruro férrico, la cual debía ocurrir con el oxígeno del medio ambiente, a 500°C, hecho que ocurrió parcialmente debido a que el proceso de oxidación ocurrió por etapas, en las cuales el producto final, óxido férrico, aparece mezclado con los productos intermedios de oxidación, lo que es también reportado para la síntesis de goethita artificial y por la difracción de rayos X a ángulos convencionales (Villafañe, Nava, Tiburcio, Calderon, & Rodriguez).

A continuación se presentan los espectrogramas obtenidos a partir de la técnica de FTIR para las diversas matrices mesoporosas empleadas en la

remoción de cromo, empezando por Figura 7.18 la cual corresponde a los espectrogramas de la SBA-15 y SBA-15/NH₂ 30%.

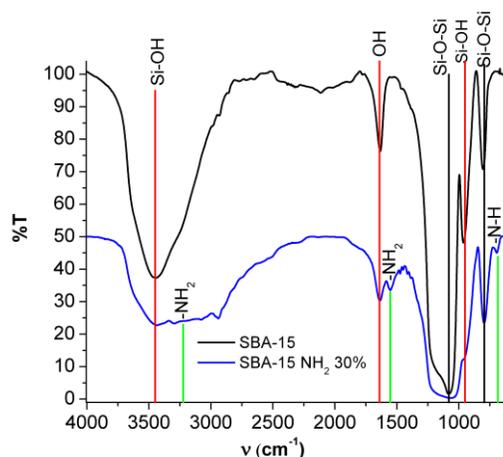


Figura 7.18 Espectrograma de FTIR para la SBA-15 y SBA-15/NH₂ 30%.

El espectro de absorción observado en la Figura 7.18, corresponde a las SBA-15 y SBA-15/NH₂ 30%. Los picos señalados en rojo y negro pertenecen a señales propias de la SBA-15, por otra parte las señaladas en verde corresponden a las atribuidas al NH₂.

Las señales en color negro, corresponden a enlaces Si-O-Si, los cuales no son reactivos y solo confirman la existencia de un material a base de dióxido de silicio SiO₂, como lo es la SBA-15, estas bandas aparecen a 1080 y 795 cm⁻¹, y son generadas por estiramientos antisimétrico y simétrico de los enlaces Si-O-Si respectivamente. Las bandas en color rojo, ocurren a 3450, 1620 y 880 cm⁻¹, correspondiendo a un estiramiento simétrico, una flexión y otro estiramiento simétrico de grupos hidroxilo, los cuales se asocian a los grupos Silanol, Si-OH, por ser la única estructura con contenido de grupos hidroxilo, -OH, en la cualquiera de las matrices mesoporosas (Nieto, Balas, Colilla, Manzano, & Vallet-Regí, 2008).

En el espectro de absorción de la SBA-15/NH₂ 30%, en color azul, se muestra una banda muy amplia a 3225 cm⁻¹ que corresponde a un estiramiento del grupo amino, dicha banda se superpone a la de 3450 cm⁻¹ del estiramiento del grupo Silanol, así mismo se observan bandas de menor importancia a 1554 y 685

cm^{-1} . La intensidad de las bandas del grupo Silanol, disminuye para esta matriz, hecho que se debe a la disminución de estos grupos al transformarse estos en el grupo funcional $-\text{Si-O-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, esto debido a la polimerización explicada en el apartado de dopaje con grupos amino de la metodología y el apéndice A.3, donde se puede observar que los grupos Si-OH de la SBA-15 condensan con los Si-OH del precursor del grupo amino (Gnyba, Keränen, Kozanecki, & Kosmowski, 2005; Hernández Morales et al., 2012). Por otra parte el espectro de la SBA-15/ NH_2 30%, es similar al de la SBA-15 en señales relacionadas a los grupos Si-O-Si, ya que estos no interfieren ni son afectados en las reacciones de dopaje con grupos amino (Nieto et al., 2008).

Para la matriz SBA-15/ Fe_2O_3 10% se obtuvo el espectrograma de infrarrojo mostrado en la Figura 7.19 a continuación descrita.

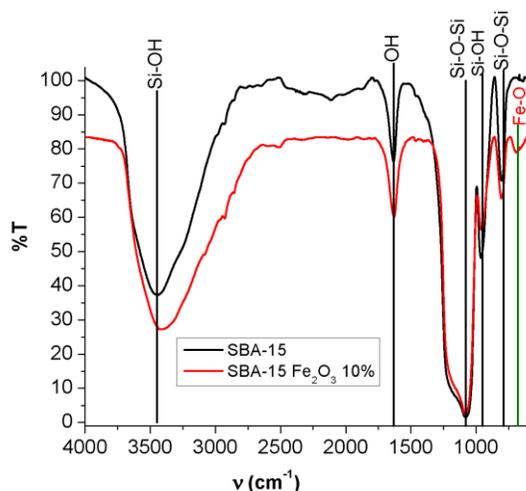


Figura 7.19 Espectrograma de FTIR para la SBA-15 y SBA-15/ Fe_2O_3 10%.

El espectro de SBA-15 presenta bandas idénticas a las anteriormente descritas, por otra parte en la SBA-15/ Fe_2O_3 10% observamos que las diferencias más notables ocurren en las tres bandas reportadas para los grupos funcionales Silanol, Si-OH, dichas diferencias corresponden a la disminución de la transmitancia de estos en alrededor de un 5%, lo que indica una disminución de la abundancia relativa de estos grupos funcionales causada probablemente por el

óxido férrico al este enmascarar los grupos Silanol, efecto ilustrado en el apartado de metodología por la Figura 7.2 o en el esquema A. 7 en el apéndice A.3.

Otra diferencia importante del espectro de FTIR de la SBA-15/Fe₂O₃ 10% respecto de la SBA-15, es la aparición de una banda a 680 cm⁻¹. Para distintos materiales con contenido de óxidos de hierro, se reportan interacciones hierro oxígeno correspondientes a estiramientos del grupo funcional Fe-O, en un intervalo de 470 a 510 cm⁻¹, por lo que esta banda podría ser una interacción de hierro y oxígeno, que presenta un desplazamiento considerable debido al ambiente químico que rodea el grupo funcional (Toral-Sánchez, Ascacio Váldez, Aguilar, Cervantes, & Rangel-Méndez, 2016; Toral-Sánchez, Hurt, Cervantes, & Rangel-Méndez, 2017; Toral-Sánchez, Rangel-Méndez, Ascacio Váldez, Aguilar, & J., 2017; Wei et al., 2017).

Una vez que los adsorbentes sintetizados fueron sometidos a las pruebas de adsorción del cromo en agua, se filtró y seco el adsorbente a temperatura ambiente por 48 horas, para después analizar el cambio en sus espectrogramas de FTIR, a continuación se presentan los resultados obtenidos a modo de comparación con sus respectivos espectrogramas antes de las adsorciones, la Figura 7.20 muestra el espectrograma de la SBA-15/NH₂ 30% antes y después de la exposición al cromo.

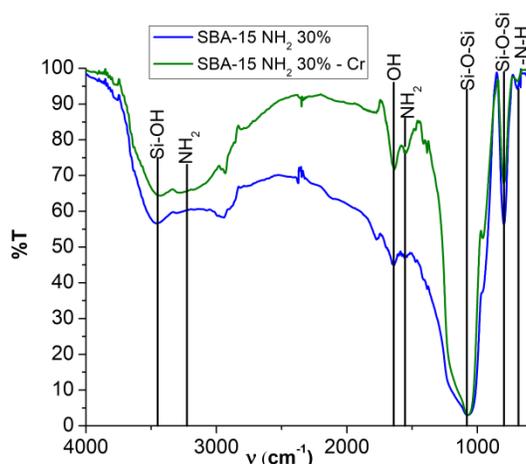


Figura 7.20 Espectrograma de FTIR para la SBA-15/NH₂ 30% antes y después de su exposición a cromo

En el espectrograma en la Figura 7.20, puede observarse que las bandas para grupos funcionales Si-O-Si permanecen inalteradas, a diferencia de la banda a 3225 cm^{-1} correspondiente al grupo amino presenta un cambio en la transmitancia reportada, dicho cambio corresponde a aproximadamente el 5% en decremento de la transmitancia, hecho que era estimado debido a que el grupo amino al quelar al cromo cambia su naturaleza química lo que a su vez produce un cambio en las señales que la espectrometría puede censar (Nieto et al., 2008).

Otra diferencia que presentó el espectro corresponde al cambio en la intensidad de las dos bandas asociadas al grupo Silanol, Si-OH y OH, cuyas intensidades varían en un 10 y 30% para cada una de ellas respecto del adsorbente sin exposición al cromo, dichas bandas aparecen a 3450 y 1620 cm^{-1} hecho reportado en trabajos de remoción de cromo con otros materiales con contenido de hidroxilos (Attia, Khedr, & Elkholy, 2010). El cambio presentado en la transmitancia de los grupos silanoles, está asociado a la formación de complejos con el cromo (Radanovic & Douglas, 1975; Wei et al., 2017).

Por otra parte el espectrograma para la SBA-15/ Fe_2O_3 10% expuesta a cromo se presenta en la Figura 7.21.

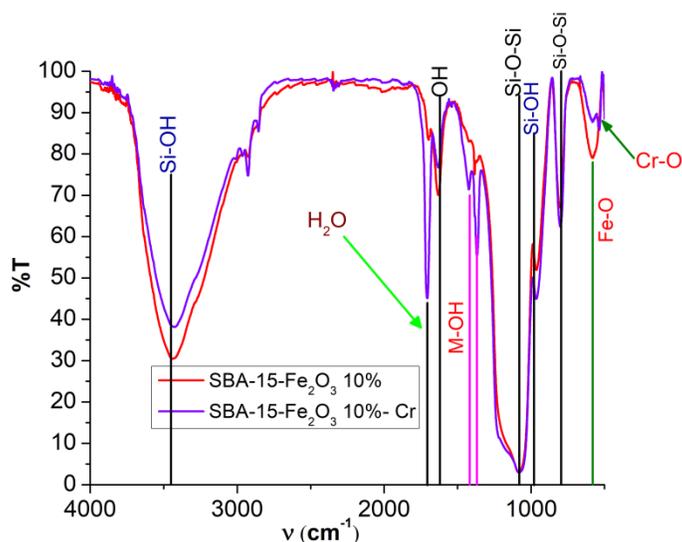


Figura 7.21 Espectrograma de FTIR para matriz dopada con óxido férrico antes y después de su exposición a cromo

En el espectrograma presentado en la Figura 7.21 se puede observar que para los grupos funcionales Si-O-Si no existe una diferencia significativa entre el adsorbente antes y después de la exposición al cromo, también se observa un cambio en la transmitancia para los grupos funcionales relacionados al Silanol, como lo son los estiramientos antisimétrico y simétrico de Si-OH, o la flexión del grupo hidroxilo presentados en 3250, 1620 y 980 cm^{-1} respectivamente (Nieto et al., 2008). Esta diferencia de los grupos funcionales asociados al Silanol corresponde a una disminución de aproximadamente el 5% de la transmitancia.

El primero de los dos cambios más destacado en la SBA-15/ Fe_2O_3 10% después de la exposición al cromo corresponde a la aparición de dos bandas de intensidad media en 1417 y 1368 cm^{-1} , las cuales se encuentran en la zona de 1500 a 1300 cm^{-1} reportadas como bandas asociadas a óxidos de cromo y hierro u óxidos mixtos (Amonette & Rai, 1990; Parga et al., 2010), el segundo cambio más destacado del espectro de FTIR después de la exposición a cromo ocurre en la banda asociada a la presencia de enlaces Fe-O, 680 cm^{-1} , la cual cambia su transmitancia en aproximadamente un 7%, cambio podría deberse a la formación de óxidos mixtos de hierro y cromo, sin embargo ambos óxidos, Fe-O y Cr-O generan señales similares alrededor de 600-400 cm^{-1} así como otras interacciones las cuales aparecen en la frecuencia de 1500-1300 cm^{-1} , por lo que dicha conclusión podría ser errónea (Amonette & Rai, 1990). Este material presenta la tendencia de retener humedad, dado que alrededor de aproximadamente 1700 cm^{-1} se observa una banda marcada correspondiente agua fisisorbida en el material.

En general y a modo de conclusión para los resultados obtenidos por las espectroscopias de Uv-Vis y FTIR los cambios presentados entre las matrices la SBA-15, SBA-15/ NH_2 30% y SBA-15/ Fe_2O_3 10% nos señalan que la inclusión de NH_2 y Fe_2O_3 en la SBA-15 es exitosa. Además los espectrogramas de FTIR realizados a los adsorbentes antes y después de la remoción de cromo sugiere la existencia de complejos u óxidos mixtos de cromo formados a partir de las soluciones acuosas.

7.3.5 Análisis de espectrometría por fluorescencia de Rayos X, XRF.

A continuación se muestra en el Cuadro 7.2, el contenido en porcentaje masa de cada elemento presente en la SBA-15 misma información que puede observarse la Figura 7.22.

Cuadro 7.2 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15 según XRF.

Z	Formula	Contenido en peso
12	MgO	0.1600%
13	Al ₂ O ₃	0.6800%
14	SiO ₂	99.1500%
16	SO ₃	0.0096%
17	Cl	0.0091%

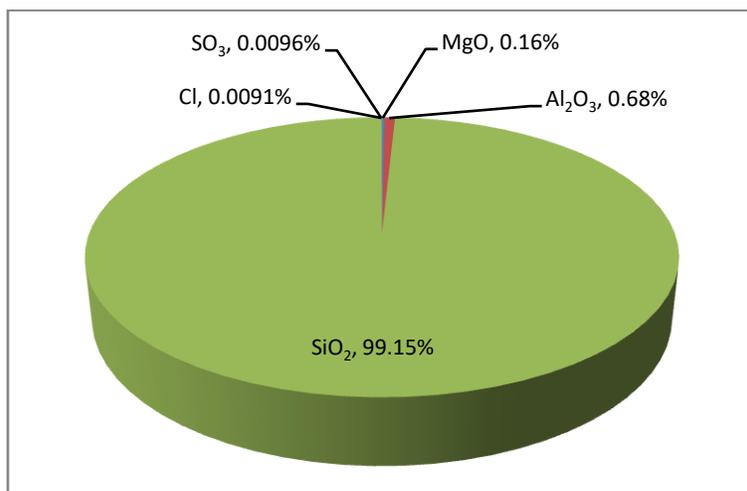


Figura 7.22 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15.

Como se puede observa tanto en el Cuadro 7.2 como en la Figura 7.22 el componente principal de la SBA-15 sintetizada en el laboratorio es sílice, y esta supera una pureza del 99 %, las impurezas contenidas en el material corresponden a 0.68 % de Alúmina, 0.16% de Óxido de Magnesio, así como 96 y 91 ppm de anión sulfato y cloruro respectivamente. El contenido de sílice es un

resultado estimado dada la calidad de los reactivos, TEOS Sigma Aldrich con 98% de pureza, así mismo este hecho explica el contenido de Óxidos de Aluminio y Magnesio, los cuales son elementos traza presentes en dichos reactivos. Los aniones Sulfato y Cloruro provienen del proceso de síntesis seguido en el cual se agregan surfactantes y soluciones de ácido clorhídrico para obtener las estructuras porosas que se necesitan para la correcta función del soporte silíceo del tipo SBA-15. A continuación se presentan los resultados para la SBA-15/NH₂ al 30% en el Cuadro 7.3 y la Figura 7.23.

Cuadro 7.3 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/NH₂ al 30% según XRF.

Z	Formula	Contenido en peso
11	Na ₂ O	0.0600%
12	MgO	0.1600%
13	Al ₂ O ₃	0.6600%
14	SiO ₂	99.0500%
15	P ₂ O ₅	0.0200%
16	SO ₃	0.0200%
17	Cl	0.0200%

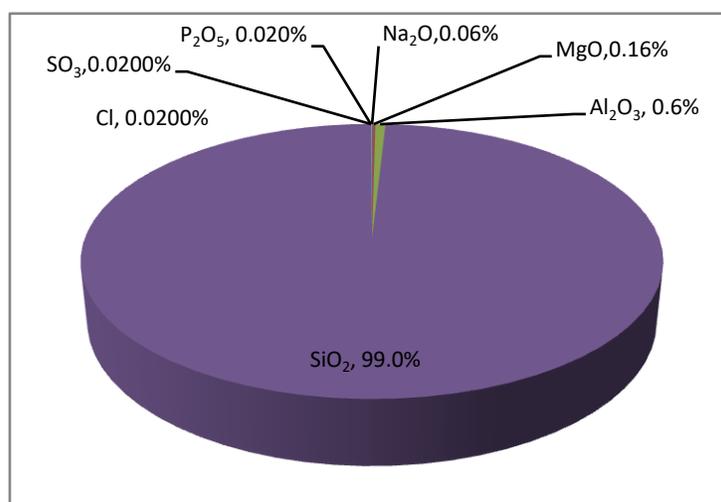


Figura 7.23 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/NH₂ al 30%.

Se puede observar en la gráfica presentada en la Figura 7.23 que la SBA-15/NH₂ 30%, tiene un contenido superior al 99% de óxido de silicio, con un contenido similar de impurezas de óxidos de aluminio y magnesio provenientes del precursor de sílice utilizado, TEOS, así mismo observamos contenidos de 200 ppm de óxido fosfórico, sulfatos y cloruros, dicho incremento en sulfatos y cloruros es atribuible al dopaje con grupos amino, ya que se utilizan diversas soluciones entre ellas las del precursor del grupo amino, APTES, el cual es utilizado a una pureza de 98%.

Se puede observar que el grupo NH₂ o el Nitrógeno no son reportados dentro de los elementos existentes en el material, sin embargo esto es poco probable, debido a que otras metodologías indican su presencia. La técnica de XRF se fundamenta en la emisión de un fotón mediante la excitación por rayos X, dicho fotón presenta una longitud de onda característica de cada elemento por lo que la técnica podría detectar elementos con capacidad de emisión de este tipo de fotones lo que podrían identificarse elementos con número atómico superior al del Helio, Sin embargo los parámetros de operación y los detectores existentes actualmente permiten que los equipos más eficientes detecten elementos entre el Berilio y hasta el Uranio para la técnica de WDXRF y elementos entre Sodio y Uranio para EDXRF, dado que la técnica utilizada en el presente proyecto fue EDXRF los elementos con número atómico menor al del sodio, como el Nitrógeno, no pueden detectarse por lo que los porcentajes reales de los componentes podrían ser distintos dado que la masa correspondiente al Nitrógeno no es contabilizada dentro de la composición de la SBA-15/NH₂ 30% (Brouwer, 2006; Kalnicky & Singhvi, 2001).

Posteriormente se analizó la SBA-15/Fe₂O₃ 5%, cuyos resultados se presentan en el Cuadro 7.4 y la Figura 7.24 a continuación.

Cuadro 7.4 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 5% según XRF.

Z	Formula	Contenido en peso
12	MgO	0.1600%
13	Al ₂ O ₃	0.6600%
14	SiO ₂	95.7800%
15	P ₂ O ₅	0.0300%
16	SO ₃	0.0200%
17	Cl	0.0100%
26	Fe ₂ O ₃	3.3400%

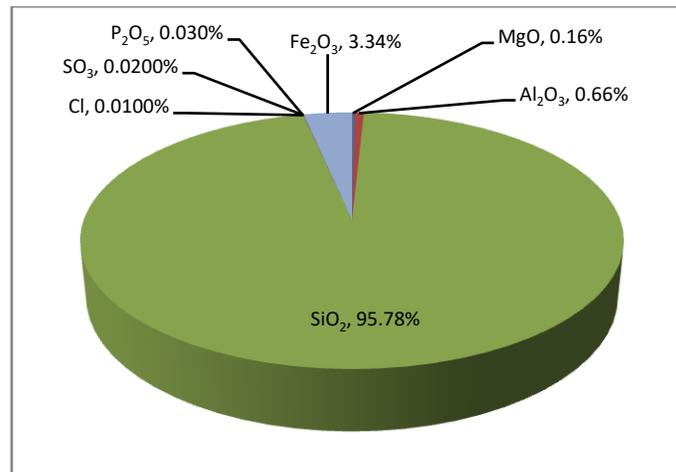


Figura 7.24 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 5%.

Como se muestra en el Cuadro 7.4 y la Figura 7.24 los contenidos de óxidos de aluminio y magnesio son coherentes con lo observado anteriormente como “normal” para la SBA-15, así mismo los elementos traza como lo son el cloro y anión sulfato corresponden al proceso de síntesis seguido y en el caso del cloro se mantienen en un valor relativamente estable, alrededor de 100 ppm. En el caso de los sulfatos se ve un aumento de 100 ppm el cual puede estar relacionado con la aparición de óxidos de fósforo, ya que ambos son contaminantes traza de los reactivos utilizados como precursores de los óxidos férricos, la disminución de sílice observada corresponde con la sustitución de su peso por óxidos férricos

dado que se tiene un aproximado del 95% de sílice y casi un 4% de óxido férrico (Escamilla-Perea et al., 2011).

La cantidad de óxido férrico sintetizado depende de la calidad de la reacción y de los reactivos, se considera que la reacción ha sido llevada a cabo correctamente ya que no existe un aumento marcado de cloro residual el cual sería el indicador de una pobre conversión del precursor, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a óxido férrico. Se estima que el carácter higroscópico de este precursor puede derivar en las discrepancias del porcentaje de óxidos férricos, ya que el contenido de humedad del reactivo se ve alterado por esta propiedad, lo que a su vez modifica la pureza del material resultante.

Por lo anterior se estima encontrar un contenido de elementos traza similar en los demás adsorbentes férricos, así como una discrepancia similar en cuanto al porcentaje de óxido férrico en los mismos, ya que esta discrepancia entre lo estimado y lo medido ya ha sido reportada (Escamilla-Perea et al., 2011; Gawel et al., 2012; Ledesma et al., 2010). A continuación se analizan estos datos en el Cuadro 7.5 y la Figura 7.25 para el adsorbente tipo SBA-15/ Fe_2O_3 al 10%.

Cuadro 7.5 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/ Fe_2O_3 al 10% según XRF.

Z	Formula	Contenido en peso
12	MgO	0.1900%
13	Al_2O_3	0.6400%
14	SiO_2	92.5300%
15	P_2O_5	0.1600%
17	Cl	0.0600%
20	CaO	0.1600%
26	Fe_2O_3	6.2000%

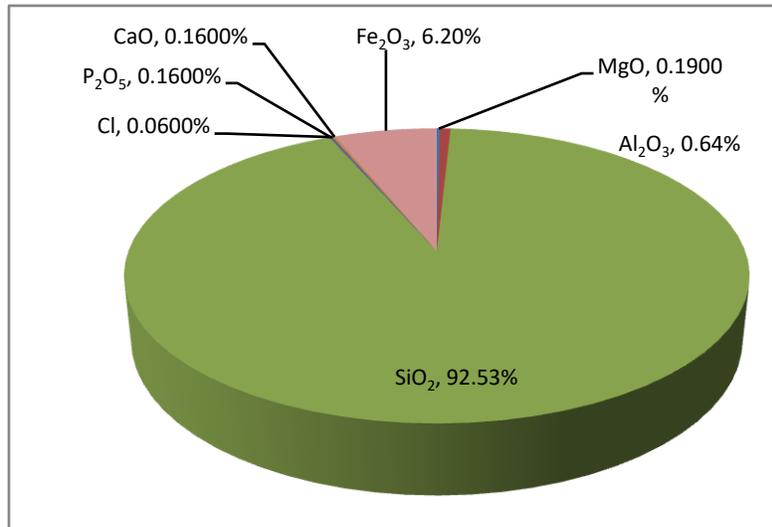


Figura 7.25 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 10%.

En el cuadro y grafica correspondiente al adsorbente del tipo SBA-15/Fe₂O₃ con 10% de contenido de óxidos férricos, se puede observar que los contenidos de Alúmina y Magnesia varían ligeramente, y que el contenido de sílice no se ajusta del todo a la relación del 10% de óxido férrico. Puede observarse que los aniones residuales producto del proceso de síntesis, Cloruro y Sulfato, se encuentran alterados, dado que el sulfato está ausente y cloruro se encuentra con una abundancia tres veces mayor de lo habitual, 600 ppm, pudiéndose deber esto a una posible oxidación incompleta del cloruro férrico a óxido férrico, lo que aunado al carácter higroscópico de este mismo precursor, explicaría el descenso en la proporción de óxido férrico estimado. Así mismo observamos una ligera contaminación con óxido de Calcio, de 1600 ppm la cual no se estima importante.

Continuando con el análisis de los distintos materiales los resultados de la SBA-15/Fe₂O₃ al 20% se presentan a continuación el Cuadro 7.6 y la Figura 7.26 .

Cuadro 7.6 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 20% según XRF.

Z	Formula	Contenido en peso
12	MgO	0.2000%
13	Al ₂ O ₃	0.6200%
14	SiO ₂	88.1900%
15	P ₂ O ₅	0.1200%
16	SO ₃	0.0010%
17	Cl	0.0700%
20	CaO	0.1200%
25	MnO	0.0100%
26	Fe ₂ O ₃	10.6100%
42	MoO ₃	0.0100%

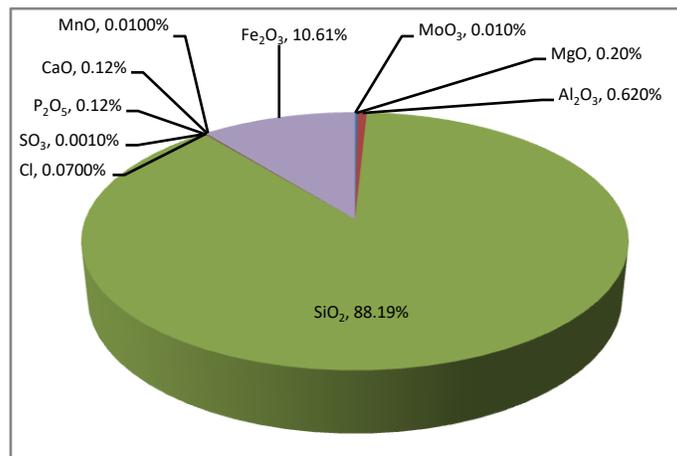


Figura 7.26 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 20%.

Para la SBA-15/Fe₂O₃ 20% puede observarse que la disminución del porcentaje en peso de sílice es aproximadamente el adecuado, la aparición de sulfatos es adecuada, la cantidad de cloro residual es la más alta observada en todos los adsorbentes sin exposición a cromo, la cantidad de otros contaminantes como el óxido de fósforo es también superior a lo observado anteriormente y la cantidad de óxido de calcio permanece similar a las encontradas en la SBA-

15/Fe₂O₃ 10%, así mismo se detecta la aparición de dos contaminantes no reportados previamente, los cuales corresponden a 100 ppm de óxido de manganeso y molibdato, los cuales corresponden a una contaminación por parte del metal de la pastilladora utilizada para el procesamiento de las muestras. Finalmente la cantidad de óxidos férricos es inferior a lo estimado tomando en cuenta que técnica es de carácter semicuantitativo y los problemas de ajuste de porcentaje de óxido férrico a partir del precursor este hecho deberá corregirse en trabajos posteriores.

A fin de completar la evaluación de los adsorbentes mediante esta técnica, se expusieron estos a los distintos tratamientos de cromo planteados como diseño experimental, para posteriormente secar a temperatura ambiente y analizar de nuevo cada uno de los adsorbentes, en el Cuadro 7.7 y la Figura 7.27 pueden observarse los resultados de la SBA-15/NH₂ 30% después de la exposición al cromo.

Cuadro 7.7 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/NH₂ al 30% según XRF después de la exposición al cromo.

Z	Formula	Contenido en peso
11	Na ₂ O	1.5400%
12	MgO	0.1400%
13	Al ₂ O ₃	0.6600%
14	SiO ₂	96.6800%
16	SO ₃	0.0400%
17	Cl	0.8600%
24	Cr ₂ O ₃	0.0800%

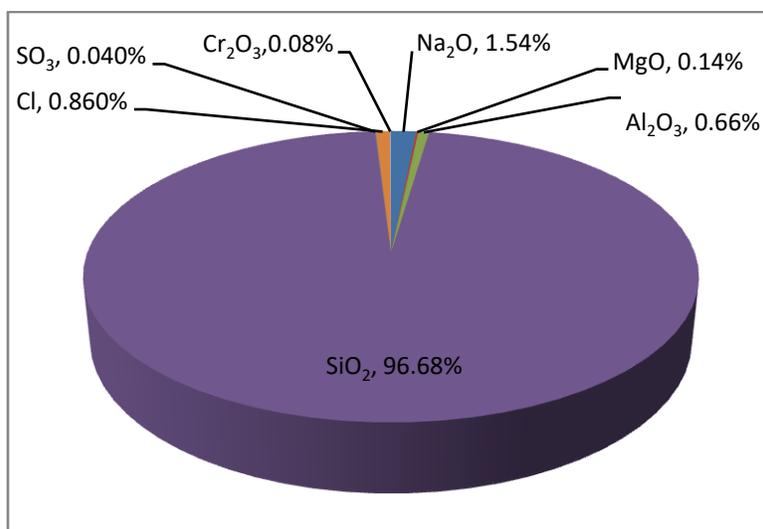


Figura 7.27 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/NH₂ al 30% después de la exposición al cromo.

Puede observarse en el cuadro y figura correspondiente a la SBA-15/NH₂ al 30%, que las cantidades de sílice, alúmina y magnesia del material de soporte, SBA-15, permanecen en los valores comunes para estas. Así mismo se observa que la cantidad de sulfatos se duplicó y la de cloruros se quintuplicó hecho es atribuible a la exposición del adsorbente a las soluciones sintéticas de cromo, existe un 1.54% de contenido de óxido de Sodio que puede deberse a la adsorción de este ya que el mismo se encuentra como hidróxido sódico en las soluciones como buffer del pH. Finalmente se observa que la remoción de cromo corresponde a 800 ppm de este metal. La presencia de cromo apoya la hipótesis de la remoción de este metal del agua por los materiales, hecho que deberá comprobarse con los análisis de ICP-MS del agua antes y después de los tratamientos con los adsorbentes. En cuanto a la adsorción de Sodio, se sabe que los grupos amino no son selectivos en cuanto a los cationes en solución que remueven.

A continuación se evaluarán los adsorbentes dopados con óxidos férricos, empezando por la SBA-15/Fe₂O₃ 5%, cuyos resultados son mostrados en el Cuadro 7.8 y la Figura 7.28 a continuación.

Cuadro 7.8 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 5% después de la exposición al cromo según XRF.

Z	Formula	Contenido en peso
12	MgO	0.1500%
13	Al ₂ O ₃	0.6500%
14	SiO ₂	95.5700%
15	P ₂ O ₅	0.0500%
16	SO ₃	0.0100%
17	Cl	0.0200%
24	Cr ₂ O ₃	0.0600%
26	Fe ₂ O ₃	3.4900%

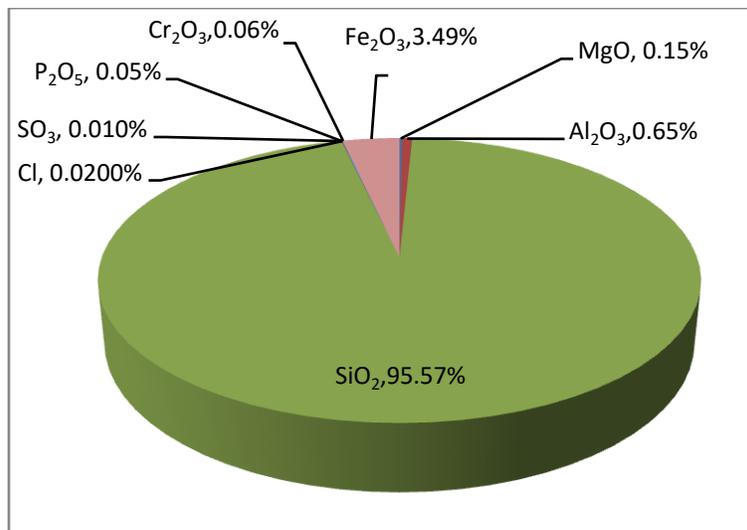


Figura 7.28 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 5% después de la exposición al cromo.

En la Figura 7.28 se observa que la SBA-15/Fe₂O₃ 5% mantiene sus características en cuanto al contenido de sílice, alúmina, magnesia así como los elementos traza como el cloruro, los sulfatos y el óxido férrico. El óxido de fósforo presenta un incremento de 200 ppm aunque no se descarta que sea una variación sobre el lote de material adsorbente utilizado. En cuanto a la remoción de cromo,

está de nuevo verifica la hipótesis al demostrar un contenido de 600 ppm de cromo en el material, y contrario a los adsorbentes dopados con grupos amino, no se observa la presencia de sodio, lo que indica una selectividad específica al cromo respecto del Sodio, como es reportado en la literatura, la cual coloca como interferentes para la adsorción de cromo en óxido férrico al Arsénico (Carillo-Pedroza et al., 2014; Starbird-Pérez & Montero-Campos, 2015). A continuación se presentan en el Cuadro 7.9 y la Figura 7.29 los resultados para el adsorbente del tipo SBA-15/Fe₂O₃ al 10%.

Cuadro 7.9 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 10% después de la exposición al cromo según XRF.

Z	Formula	Contenido en peso
12	MgO	0.1800%
13	Al ₂ O ₃	0.6400%
14	SiO ₂	93.4900%
16	SO ₃	0.0100%
17	Cl	0.0400%
24	Cr ₂ O ₃	0.0400%
26	Fe ₂ O ₃	5.6000%

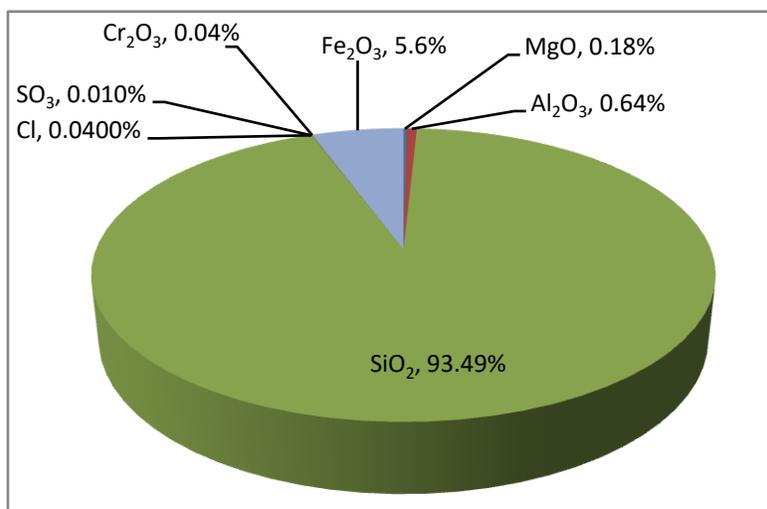


Figura 7.29 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 10% después de la exposición al cromo.

Se puede observar en el cuadro y grafica anterior que las cantidades reportadas de sílice, alúmina y magnesia son de igual proporción para la SBA-15/Fe₂O₃ al 10%, así mismo los aniones residuales mantienen su composición, exceptuando a los cloruros, los cuales presentan un ligero incremento. El contenido de óxido férrico disminuye un poco respecto del contenido original del adsorbente antes de ser expuesto al agua contaminada con cromo, hecho que puede deberse a una lixiviación del hierro como se observo en algunas muestras, hecho que puede deberse a una adhesión inadecuada de los óxidos debido a altos contenidos de precursor no reaccionado, cloruro férrico. La lixiviación del hierro en el agua se considera poco relevante, ya que este hecho ha sido reportado previamente así como las diferencias en contenido de dopantes en SBA-15 medidos por XRF al realizar procesos de dopaje tipo mojado incipiente o grafting (Escamilla-Perea et al., 2011; Ganiyu et al., 2017; Ledesma et al., 2010).

La adsorción de cromo en solución por parte del material es otra vez comprobada presentando este un contenido de 400 ppm, no presentando interferencia o adsorción del Sodio o Amonio presente en el agua, como se había observado previamente.

Finalmente se analizó el contenido de elementos en la SBA-15/Fe₂O₃ al 20%, los resultados se pueden observar en el Cuadro 7.10 y la Figura 7.30 a continuación mostrados.

Cuadro 7.10 Contenido en porcentaje peso de distintos elementos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 20% después de la exposición al cromo según XRF.

Z	Formula	Contenido en peso
12	MgO	0.2400%
13	Al ₂ O ₃	0.6000%
14	SiO ₂	89.2100%
15	P ₂ O ₅	0.0500%
16	SO ₃	0.0200%
17	Cl	0.0200%
24	Cr ₂ O ₃	0.0800%
25	MnO	0.0100%
26	Fe ₂ O ₃	9.7700%

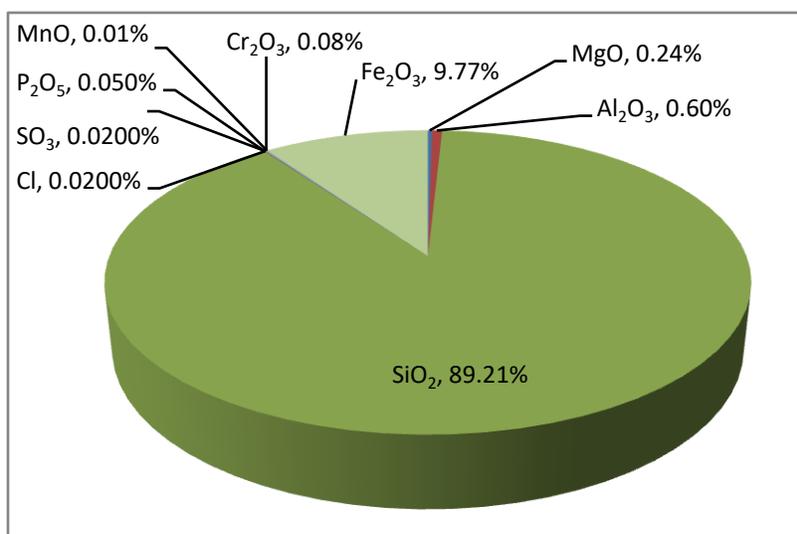


Figura 7.30 Gráfica de pastel del contenido de distintos compuestos presentes en la SBA-15/Fe₂O₃ al 20% después de la exposición al cromo.

Para la SBA-15/Fe₂O₃ al 20% se observa estabilidad en los contenidos de sílice, alúmina y magnesia, así como de los elementos traza Sulfato y óxido mangánico. Los contenidos de cloro residual y óxido fosfórico por otra parte disminuyeron, así como los contenidos de óxido de calcio y molibdeno desaparecieron del material, esta evidencia coincide de nuevo con una

disminución pequeña del contenido de óxido férrico, mismo que se ha medido como lixiviado en las soluciones sintéticas de cromo, hecho que concuerda con la teoría de la lixiviación de los compuestos férricos con oxidación incompleta, cuya naturaleza es aun soluble en agua y por tanto removida por esta como se explico en el caso de la SBA-15/Fe₂O₃ 10% en la página anterior. La lixiviación de hierro observada puede evitarse con lavados previos al uso del material o con la optimización del método de dopaje del mismo, hecho que no ha sido ni pretende ser abordado por esta investigación.

La adsorción de cromo de las soluciones sintéticas es de 800 ppm y es llevada a cabo sin la adsorción de otros iones reactivos presentes en el agua como Sodio o Amonio.

7.3.6 Análisis y comparación del potencial Z mediante el método de electroforesis Doppler con laser, ELS.

Los resultados obtenidos para las distintas matrices mesoporosas son presentados en el Cuadro 7.11 a continuación.

Cuadro 7.11 Potencial Z a pH neutro (6.5-7.6) de las distintas matrices mesoporosas sintetizadas en el presente proyecto.

Material	Conductividad (mS/cm)	Índice de Difracción (2mg/mL)	pH	Potencial Z promedio (mV)
SBA-15	0.007-0.008	1.33267	6.5	-11.9
SBA-15 NH ₂ 30%	0.027-0.028	1.33255	7.3	-2.6
SBA-15 Fe ₂ O ₃ 20%	0.048-0.050	1.33254	7.6	-15.6

En el cuadro anterior puede observarse que la SBA-15 como soporte puro cuenta con una carga superficial que es considerablemente negativa, propiedad que se incrementa con la adición del óxido férrico el cual aumenta casi en un 50%

esta característica, la adición del grupo amino minimizan el carácter negativo de las cargas superficiales de los adsorbentes, volviéndolas ligeramente negativas, esto para pH neutros (6.5 y 7.6). Lo anterior cambiara de acuerdo a los pH a los que se lleve a cabo la adsorción, siendo el caso que el agua normalmente tiene niveles de pH que oscilan la neutralidad, puede suponerse que cada adsorbente tendrá una mayor o menor atracción electrostática a los iones o compuestos de cromo en solución dependiendo de la carga que presenta cada uno de estos en las condiciones de operación que se manejen.

A continuación se presentan las gráficas de potencial Z las SBA-15, SBA-15/NH₂ 30% y SBA-15/Fe₂O₃ 20% en la Figura 7.31 a continuación.

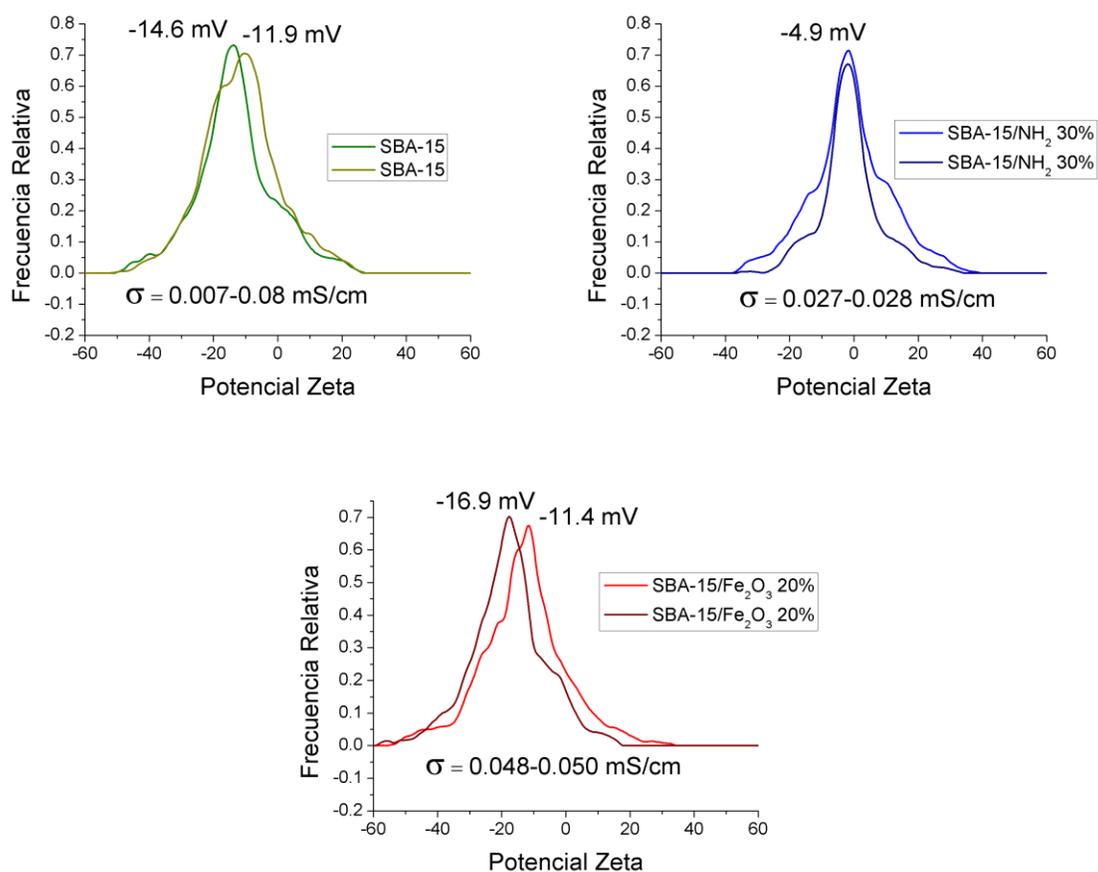


Figura 7.31 Gráfica de potencial Z para la SBA-15 (superior izquierda), SBA-15/NH₂ 30% (superior derecha) y SBA-15 / Fe₂O₃ 20% (inferior).

Las mediciones presentadas en la Figura 7.31 corresponden a cada dispersión de la distintas matrices mesoporosas en al menos dos lotes de cada una de ellas, dichas mediciones ocurrieron a una conductividad de 0.007-0.050 mS/cm, parámetro que indica que los iones disueltos son sumamente escasos por lo que la carga medida corresponde en su mayoría al material en suspensión (Selvaggi et al., 2015), adicionalmente puede observarse que los distintos lotes de cada material presentan un potencial Z consistente.

7.3.7 Caracterización y análisis de la estabilidad térmica del adsorbente mediante TGA.

Los termogramas utilizados para la discusión de esta sección son presentados la Figura 7.32 a continuación y corresponden a los datos obtenidos para cada una de las distintas matrices mesoporosas o dopadas, dichos termogramas son una versión condensada de varias gráficas, por lo cual sus partes se describen a continuación.

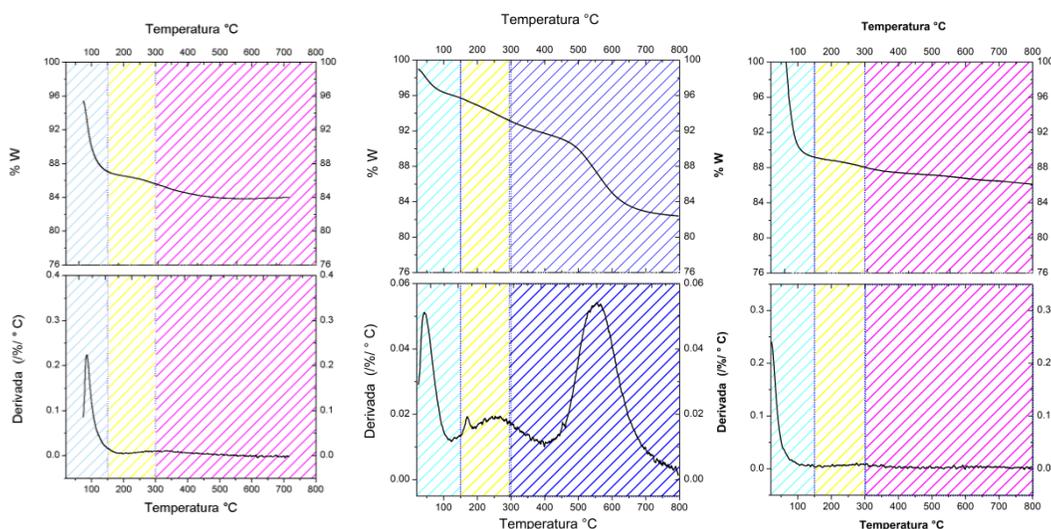


Figura 7.32 Termogramas de izquierda a derecha de la SBA-15, SBA-15/NH₂ y SBA-15/Fe₂O₃.

Se observa en los termogramas presentados la figura anterior, se componen por dos graficas, correspondiendo la superior al termograma y la inferior función deriva del peso, la cual indica mediante un punto de inflexión el

inicio de una transición o pérdida de peso significativas respecto del incremento de la temperatura. En ambas partes del termograma se pueden observar áreas diferenciadas mediante colores, dichas áreas sombreadas corresponden a las distintas transiciones o reacciones reportadas que presenta la SBA-15 o los grupos funcionales introducidos. Lo anterior se delimitó a partir de las temperaturas de transición reportadas en bibliografía y se explican para cada matriz mesoporosa a continuación. Para una **observación más detallada de los termogramas individuales se sugiere revisar el apéndice A.2**, donde podrán encontrarse a tamaño media carta.

El termograma obtenido para la SBA-15 se presenta en la Figura 7.33 a continuación.

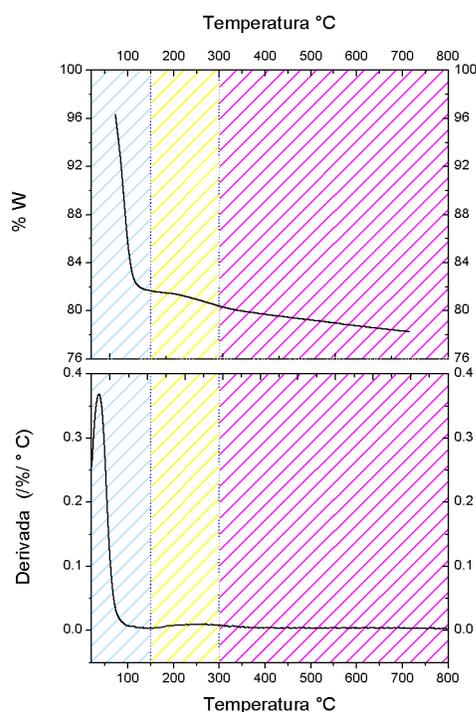


Figura 7.33 Termograma obtenido para la SBA-15.

Para la SBA-15 se estimaban tres transiciones principales, las cuales corresponden a desgasificación y evaporación de agua fisisorbida en azul, de 20 a 150 °C, descomposición de fase orgánica residual en amarillo, de 150 a 300 °C, y la descomposición de enlaces de Silicio-Carbono (Si-C) en rojo, de 300 a 800 °C

(Berlainan, 2014; Kruk, Jaroniec, Ko, & Ryoo, 2000). Dichas transiciones fueron todas observadas en el material, donde la mayor pérdida de peso se registro desde 50 °C hasta 130 °C, con una pérdida de peso del 18%, correspondiente a pérdida de gas y agua fisisorbida. De 150 a 300 °C se registro una pérdida del 2% en peso, por otra parte de 300 a 800 °C se observo otro 2% de pérdida, ambas perdidas corresponden a impurezas de la SBA-15 (Berlainan, 2014).

Posteriormente se analizaron los termogramas de la SBA-15/NH₂ 30% mostrados en la Figura 7.34 a continuación.

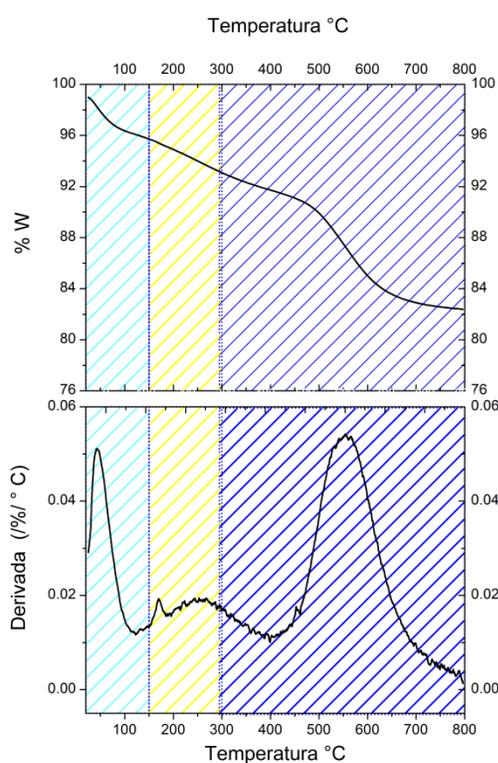


Figura 7.34 Termograma obtenido para la SBA-15/NH₂ 30%.

Las transiciones estimadas para la SBA-15/NH₂ 30% corresponden a las mencionadas anteriormente para la SBA-15 en la zona de desgasificación y la de descomposición de fase orgánica residual, la tercera zona en azul marino corresponde a las transiciones de los grupos amino, estas transiciones ocurren de 295 a 800 °C, correspondiendo a la descomposición de enlaces de Silicio, Carbono y Nitrógeno, Si-C, CH₂-CH₂ y -NH₂ (Hernández Morales et al., 2012; A.

Maria Chong & Zhao, 2003). Todas las transiciones mencionadas fueron observadas en el termograma de la Figura 7.34, empezando por la pérdida del 5% del peso de la muestra por desgasificación y evaporación de agua fisisorbida a partir de 20 a 140 °C, posteriormente se registro una pérdida de 2% del peso en la región de descomposición de impurezas orgánica o solventes, finalmente en la región de descomposición de los enlaces Si-C, C-C y -NH₂ se observaron 11% de pérdida de peso de 300 a 500 °C atribuibles a las descomposición de metilenos y enlaces CH₂-NH₂ del grupo funcional amino.

Para finalizar el análisis del comportamiento térmico del material en la Figura 7.35 se exponen los termogramas de las SBA-15/Fe₂O₃ al 5, 10 y 20%.

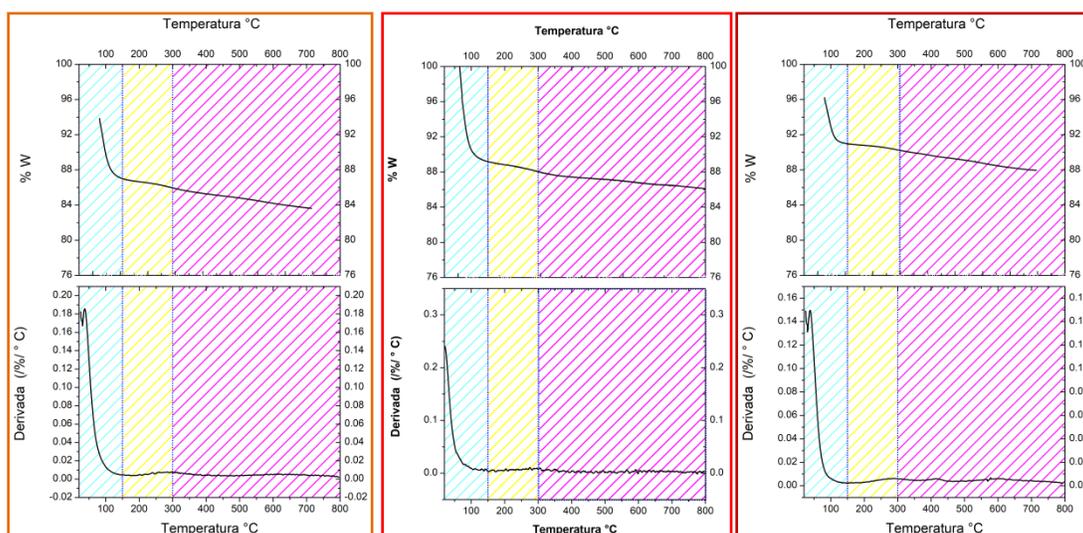


Figura 7.35 Termograma obtenido para las SBA-15/Fe₂O₃ al 5% (izquierda), 10% (centro) y 20% (derecha).

Para las SBA-15/Fe₂O₃ al 5, 10 y 20% las transiciones estimadas se dividen en las tres zonas mencionadas para la SBA-15 pura (Mishra, Arora, Lahiri, Amritphale, & Chandra, 2014; Starbird-Pérez & Montero-Campos, 2015). En la Figura 7.35, se exponen los termogramas que corresponden a las SBA-15/Fe₂O₃ al 5, 10 y 20%, acomodándose estas en este mismo orden de izquierda a derecha. Puede observarse que todos los materiales férricos presentan un perfil de temperatura similar y que este perfil presenta el comportamiento estimado para

dichos materiales. Las pérdidas de masa registradas para las matrices mesoporosas dopadas con óxido férrico corresponden a un 17% de desgasificación y desorción de agua, 2% de solventes residuales, 3% de enlaces Si-C e impurezas aproximadamente.

7.3.8 Obtención de imágenes microscópicas mediante SEM.

Las micrografías de SEM de la SBA-15 deben confirmar la obtención de esta al observar las estructuras porosas con geometría hexagonal que son representativos del material. A continuación en la Figura 7.36 se muestran tres micrografías de SEM para la SBA-15.

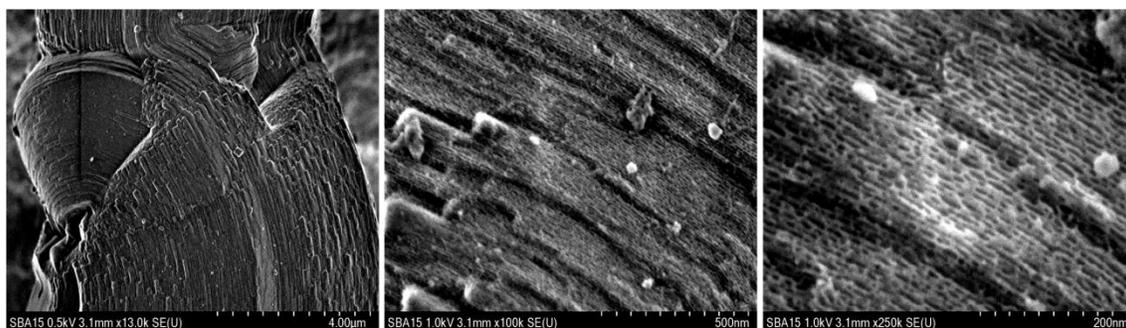


Figura 7.36 Micrografías de MEB (SEM) de la SBA-15.

En la Figura 7.36 se puede observar una progresión de imágenes que corresponde a la captura de una partícula de SBA-15 y los aumentos realizados, de izquierda a derecha, sobre secciones de ella para observar las estructuras porosas que la caracterizan. En la primera micrografía se pueden observar surcos, que en la segunda micrografía se observan como estructuras porosas, de modo que en la micrografía del extremo derecho se puede observar que los huecos corresponden a poros hexagonales.

Lo anterior confirma la obtención de SBA-15 ya que el material silíceo presenta las características topográficas del material, esta conclusión se realizó en base a más imágenes y un número mayor de partículas las cuales no se presentan en el presente documento.

Continuando con el análisis microscópico de las diferentes matrices, se analizó la SBA-15/NH₂ 30%, para la cual no se estimaba una modificación superficial ya que el precursor no tiende a formar estructuras cristalinas como se observó en el apartado 6.3.3, por lo que las imágenes obtenidas no deben presentar diferencias significativas, a continuación en la Figura 7.37 se presentan micrografías de SEM para la SBA-15/NH₂ 30% para verificar esta conclusión de análisis previos (Lu & Zhao, 2004; Zhao et al., 2013).

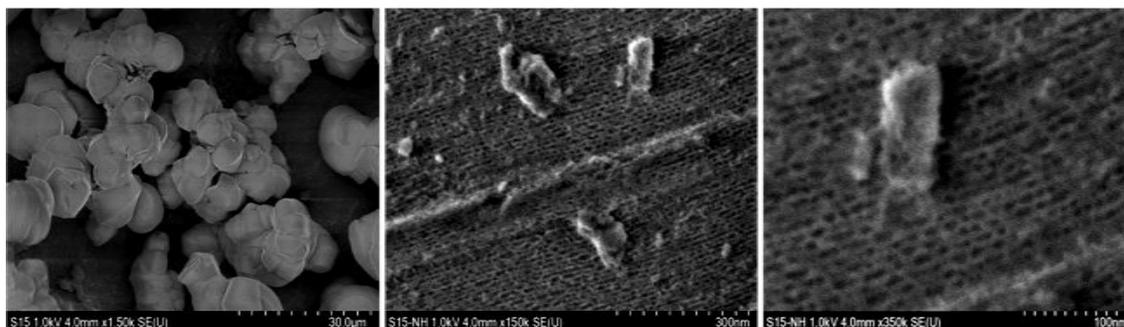


Figura 7.37 Micrografías de MEB (SEM) de la SBA-15/NH₂ 30%.

Como se estimaba en la Figura 7.37 no se observan diferencias significativas entre la SBA-15 y la SBA-15/NH₂ 30%, excepto por los residuos de material silíceo en las micrografías intermedia y derecha, hecho que puede deberse a la molienda y manipulación física a la que se somete el material (Zhao et al., 2013).

Por último para la SBA-15/Fe₂O₃ 10%, se estimaba de igual modo que no existiesen cambios significativos observables, dadas las bajas concentraciones y la distribución del óxido férrico en los grupos hidroxilo de la matriz. A continuación en la Figura 7.38 se presentan las micrografías de SEM realizadas a la SBA-15/Fe₂O₃ 10%.

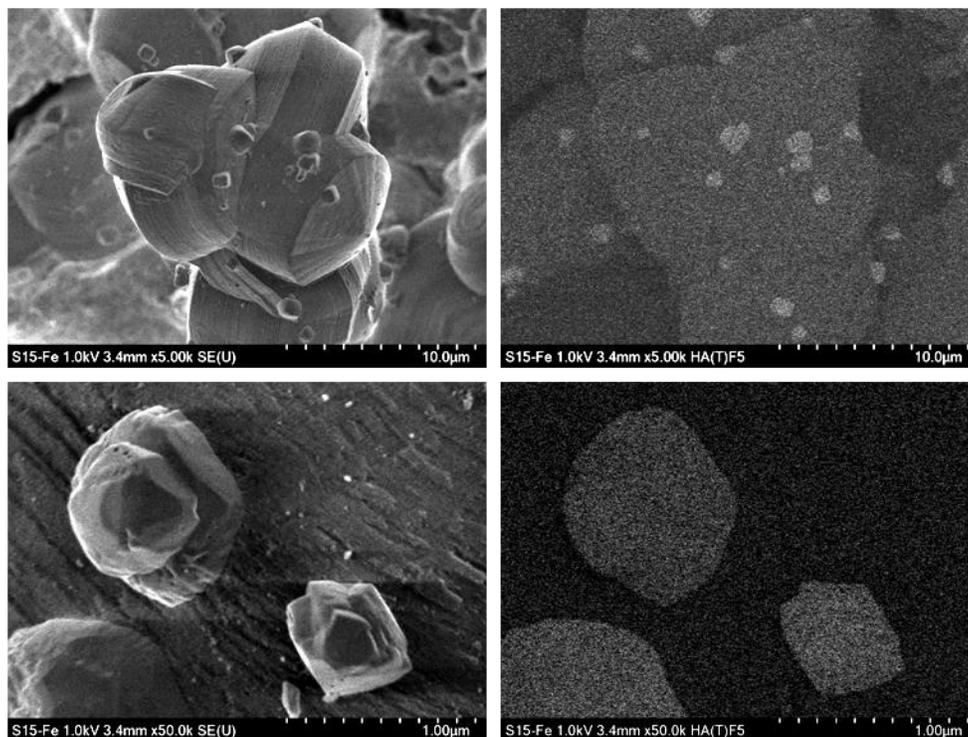


Figura 7.38 Micrografías de MEB (SEM) con contraste en Z (BSE) de la SBA-15/ Fe_2O_3 10%.

En la micrografías del lado izquierdo se observan superficies pertenecientes a la SBA-15 con estructuras geométricas poligonales, las cuales se asocian a cristales, en este caso a cristales de óxido férrico. Dichas zonas fueron observadas por otro tipo de lente magnificadora, que detecta la dispersión de electrones generada por la superficie del material, generando así micrografías mediante la técnica de retrodispersión de electrones. Las micrografías de electrones retrodispersados o contraste Z corresponden a una microscopia capaz de detectar el rebote de los electrones en el material irradiado, este rebote se da por la densidad electrónica de los distintos materiales expuestos, y la cantidad de electrones que rebotan se correlacionan con esta densidad la que a su vez esta relacionada con el número Z de cada elemento como lo indica su nombre.

Por lo anterior se puede inferir que partículas conformadas por elementos con un número atómico o Z más elevado serán capaces de dispersar más electrones que las de números atómicos menores, por lo que los elementos

con menor numero atomico se observaran más opacos y los de mayor numero atomico presentaran tonos más brillantes dada la cantidad mayor de electrones dispersados

La tecnica de electrones retrodispersados (BSE), mostrada en las micrografías del lado derecho de la Figura 7.38, nos permitió observar los contrastes de brillo u opacidad como se menciona anteriormente, debido a esto en las figuras del lado izquierdo se observan particulas de SBA-15 con estructuras parecidas a cristales fueron contrastadas mediante BSE, presentandó objetos poligonales brillantes en comparación al fondo de SBA-15 opaca, lo que indica la presencia de un elemento de mayor peso molecular, que dados los demás resultados sugieren la formación de cristales de óxido férrico en la superifice de la SBA-15.

Dados los resultados obtenidos se analizaron las matrices mesoporosas dopadas despues de su exposición a cromo a fin de verificar la existencia de cristales de cromo en estas. La SBA-15/NH₂ 30% fueron las primeras en analizarse y los resultados obtenidos se presentan en la Figura 7.39 a continuación.

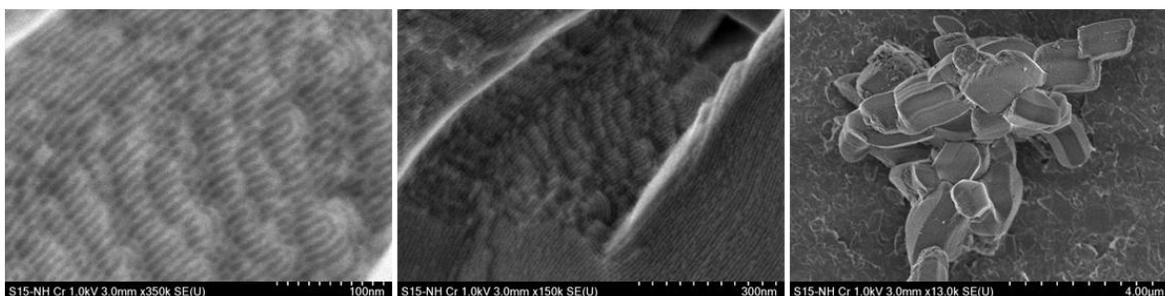


Figura 7.39 Micrografías de MEB (SEM) de la SBA-15/NH₂ 30% después de la exposición a cromo

Como se puede observar en la Figura 7.39 la micrografía de SEM para la SBA-15/NH₂ 30% después de su exposición a cromo no representa diferencias significativas respecto de ella misma antes de la exposición a dicho contaminante, esto debido a que los poros, canales y partículas representativos de la SBA-

15/NH₂ 30% permanecen inalterados y no cuentan con estructuras asociadas al cromo.

Este mismo tratamiento con microscopía SEM fue realizado para la SBA-15/Fe₂O₃ 10% después de su exposición a cromo disuelto en agua, en la Figura 7.40 se presentan los resultados obtenidos.

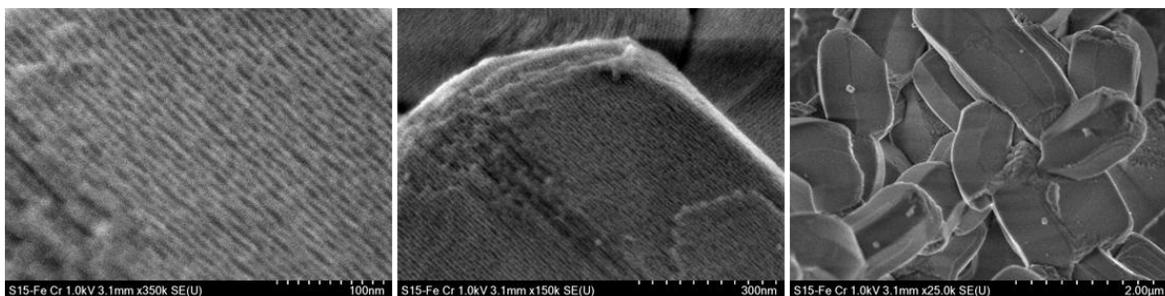


Figura 7.40 Micrografías de MEB (SEM) de la SBA-15/Fe₂O₃ 10% después de la exposición a cromo.

En la Figura 7.40 se puede observar que la SBA-15/Fe₂O₃ 10% expuesta a cromo, presenta la estructura típica de poros hexagonales de la SBA-15, pero no presenta los cristales superficiales de óxido férrico que presentó antes de ser expuesta a las soluciones acuosas de cromo. Este hecho es una diferencia significativa, que fue corroborada por la técnica de BSE en la micrografía de la derecha, donde solo se observa la opacidad de fondo de la SBA-15. Por los análisis del agua residual de los pre-experimentos, así como por los resultados de XRF conocemos que parte del contenido de hierro del material meosoporoso fue lixiviado de este hacia el agua, hecho que según datos de FTIR podría deberse a su contenido de cloruro férrico soluble producto de una conversión incompleta del reactivo en el proceso de dopaje. Hecho que podría explicar porque estos cristales se habrían lixiviado al estar desprotegidos y ser suficientemente grandes para carecer de una reacción uniforme al momento de la conversión de cloruro a óxido férrico.

7.4 Evaluación de la eficiencia en la remoción de Cr en agua debida a las SBA-15/NH₂ y SBA-15/Fe₂O₃.

7.4.1 Adición de una solución de cromo de 100, 55 o 10 mg/L a las matrices mesoporosas del tipo SBA-15/NH₂ y SBA-15/Fe₂O₃.

Los experimentos fueron llevados a cabo mediante el proceso descrito en la sección análogo de metodología, así mismo se realizaron las diluciones del patrón de cromo a 100, 55 y 10 mg/L.

En total se produjeron 72 unidades experimentales y 66 blancos o solución de referencia, la cual presentó todas las preparaciones de los experimentos pero sin la adición del material adsorbente de cromo.

7.4.2 Análisis químico de cromo en agua.

Los resultados de pruebas preliminares y diseños experimentales o DOE encontrados a partir del programa de calidad desarrollado en Cideteq se presentan a continuación en el Cuadro 7.12, Cuadro 7.13, Cuadro 7.14 y Cuadro 7.15 a continuación mostrados.

Cuadro 7.12 Resultados preliminares de Cr en agua obtenidos mediante ICP-MS.

ID	Dopante		pH	T (°C)	[Cr] (mg/L)	σ (mg/L)	[Fe] (mg/L)	σ (mg/L)
NA1	30 %	NH ₂	2	25	83.48	1.260	0.218	0.003
NA2	30 %	NH ₂	2	25	81.78	1.230	0.205	0.003
BNB2	-		10.5	25	90.33	1.360	<0.043	-
BNB3	-		10.5	25	87.95	1.330	<0.043	-
FB1	10 %	Fe ₂ O ₃	10.5	25	94.5	1.430	0.682	0.01
FB2	10 %	Fe ₂ O ₃	10.5	25	100.9	1.520	<0.043	-
BFB1	-		10.5	25	102.73	1.550	<0.043	-
BFB3	-		10.5	25	103.2	1.560	<0.043	-
BFA2	-		2	25	98.38	1.480	<0.043	-
BFA3	-		2	25	90.13	1.360	<0.043	-
BFB2	-		2	25	90.29	1.360	<0.043	-
FB3	10 %	Fe ₂ O ₃	10.5	25	85.45	1.290	1.37	-
FA2	10 %	Fe ₂ O ₃	2	25	82.5	1.240	14.86	0.22
FA3	10 %	Fe ₂ O ₃	2	25	82.28	1.240	27.13	0.39
FA4	10 %	Fe ₂ O ₃	2	25	81.75	1.230	13.58	0.2
BFA4	-		2	25	86	1.300	<0.043	-
BNA1	-		2	25	83.42	1.260	0.134	0.002
BNA2	-		2	25	83.2	1.260	0.147	0.002
BNA3	-		2	25	83.23	1.260	0.13	0.002
BNB1	-		10.5	25	84.17	1.270	<0.043	-
NB1	30 %	NH ₂	10.5	25	98.68	1.490	<0.043	-
NB2	30 %	NH ₂	10.5	25	81.9	1.230	<0.043	-
NB3	30 %	NH ₂	10.5	25	79.43	1.200	<0.043	-
NA3	30 %	NH ₂	2	25	81.17	1.220	0.159	0.002
NTR2	30 %	NH ₂	7	25	77.78	1.180	<0.043	-
NTR3	30 %	NH ₂	7	25	72.55	1.098	<0.043	-
BVTR3	-		7	25	100.16	1.516	<0.043	-
FTR3	-		7	25	82.03	1.240	3.21	0.047
BVTR2	-		7	25	93.72	1.420	<0.043	-
FTR1	10 %	Fe ₂ O ₃	7	25	93.58	1.420	0.168	0.0025
FTR2	10 %	Fe ₂ O ₃	7	25	93.08	1.410	2.69	0.039
NTR1	30 %	NH ₂	7	25	78.65	1.190	<0.043	-
BVTR1	-		7	25	95.48	1.450	<0.043	-

Cuadro 7.13 Resultados de Cr en agua mediante ICP-MS (DOE, parte 1).

ID	Dopante		pH	T (°C)	[Cr] (mg/L)	σ (mg/L)	[Fe] (mg/L)	σ (mg/L)
D1	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	78	1.181	-	-
D2*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	126.5	6.868	-	-
D3*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	102.25	10.253	-	-
D4	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	110	1.665	-	-
D5*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	129.5	2.121	-	-
D6*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	128.5	1.414	-	-
D7	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	11.51	0.174	-	-
D8*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	12.75	0.530	-	-
D9*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	11.1875	0.088	-	-
D10	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	11.46	0.174	-	-
D11*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	12.1875	0.441	-	-
D12*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	13.5	0.353	-	-
D13	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	109	1.650	-	-
D14*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	115.25	1.768	-	-
D15*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	117.25	1.061	-	-
D16	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	113	1.711	-	-
D17*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	131.25	0.354	-	-
D18*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	100.25	14.496	-	-
D19	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	11.29	0.171	-	-
D20*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	12.6875	0.442	-	-
D21*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	12.3125	0.795	-	-
D22	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	11.35	0.172	-	-
D23*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	11.75	1.061	-	-
D24*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	12.375	0.000	-	-
B1	-		7	20	109	1.650	-	-
B2*	-		7	20	110.5	0.707	-	-
B3*	-		7	20	116.5	0.707	-	-
B4	-		7	35	109	1.650	-	-
B5*	-		7	35	99.25	10.253	-	-
B6*	-		7	35	118	1.414	-	-
B7	-		7	20	11.55	0.175	-	-
B8*	-		7	20	11.451613	2.509	-	-
B9*	-		7	20	9.6875	0.265	-	-
B10	-		7	35	11.25	0.170	-	-
B11*	-		7	35	12.1875	1.679	-	-
B12*	-		7	35	11.5625	1.326	-	-
C1	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	102	1.544	-	-
C2*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	113.5	7.071	-	-
C3*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	111.25	1.061	-	-
C7	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	122	1.847	-	-

Cuadro 7.14 Resultados de Cr en agua mediante ICP-MS (DOE, parte 2).

ID	Dopante		pH	T (°C)	[Cr] (mg/L)	σ (mg/L)	[Fe] (mg/L)	σ (mg/L)
C8*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	113.25	0.354	-	-
C9*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	120.75	3.182	-	-
C4	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	10.9	0.165	-	-
C5*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	11.75	0.177	-	-
C6*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	10.1875	2.033	-	-
C10	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	11.41	0.173	-	-
C11*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	10.75	1.414	-	-
C12*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	11.125	0.177	-	-
BC1	-		7	20	104	1.575	-	-
BC2*	-		7	20	100.5	7.778	-	-
BC3*	-		7	20	112.25	0.354	-	-
BC4	-		7	20	11.9	0.180	-	-
BC5*	-		7	20	11.875	0.354	-	-
BC6*	-		7	20	14	0.530	-	-
BC7	-		7	35	121	1.832	-	-
BC8*	-		7	35	109	5.657	-	-
BC9*	-		7	35	122.5	0.707	-	-
BC10	-		7	35	11.41	0.173	-	-
BC11*	-		7	35	11	2.652	-	-
BC12*	-		7	35	11.0625	0.088	-	-
555201*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	62.25	0.354	-	-
555202*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	68	0.707	-	-
555203*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	20	66.75	0.354	-	-
1055201*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	64.25	1.061	-	-
1055202*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	61.5	2.121	-	-
1055203*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	20	66.25	1.768	-	-
2055201*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	64	1.414	-	-
2055202*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	64.125	0.177	-	-
2055203*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	20	60.25	1.768	-	-
555351*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	66.25	0.354	-	-
555352*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	59.25	2.475	-	-
555353*	5 %	Fe ₂ O ₃	7	35	62.25	0.354	-	-
1055351*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	65.5	0.000	-	-
1055352*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	65.5	3.536	-	-
1055353*	10 %	Fe ₂ O ₃	7	35	65	0.707	-	-
2055351*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	67.25	6.010	-	-
2055352*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	67.25	1.061	-	-
2055353*	20 %	Fe ₂ O ₃	7	35	64.75	1.768	-	-
55B1*	-		7	20	64.25	0.353	-	-
55B2*	-		7	35	67.66	4.064	-	-

Cuadro 7.15 Resultados de Cr en agua mediante ICP-MS (serie de tiempo)

ID	Dopante	pH	T (°C)	[Cr] (mg/L)	σ (mg/L)	[Fe] (mg/L)	σ (mg/L)
T1*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	114.25	0.353	-	-
T2*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	120	2.121	-	-
T3	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	111	1.681	-	-
T4	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	113	1.711	-	-
T5*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	114.75	1.767	-	-
T6*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	106.5	3.535	-	-
T7	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	104	1.575	-	-
T8*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	114	-	-	-
T9*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	117.5	0.707	-	-
T10	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	114	1.726	-	-
T11*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	100	7.071	-	-
T12*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	112.75	0.353	-	-
T13	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	114	1.726	-	-
T14*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	118.75	0.353	-	-
T15*	10 % Fe ₂ O ₃	7	25	113.75	1.060	-	-
BT1	-	7	25	108	1.635	-	-
BT2*	-	7	25	110.5	0.707	-	-
BT3*	-	7	25	116.5	0.707	-	-

σ = Desviación estándar (incertidumbre)

Los resultados contenidos en los Cuadro 7.12, Cuadro 7.13, Cuadro 7.14 y Cuadro 7.15 son valores ocupados para el cálculo del porcentaje de remoción, el cual es un parámetro de comparación y selección de la matriz mesoporosa dopada más eficiente, así como de sus condiciones óptimas de operación, por lo que dichos resultados no serán discutidos.

7.4.3 Selección matriz mesoporosa dopada más eficiente en la remoción de cromo.

Se realizaron un total de 18 adsorciones y 18 blancos como parte de las pruebas preliminares establecidas en la sección análoga de la metodología. Los blancos presentaron la misma preparación que las muestras, excepto por el tratamiento de remoción del cromo mediante las SBA-15/NH₂ y SBA-15/Fe₂O₃, a continuación en el Cuadro 7.16 se muestra un resumen de los resultados del diseño experimental evaluado y las variables probadas en cada pre-experimento a 100 mg/L.

Cuadro 7.16 Pre-experimentos realizados

Dopante	pH	Qe (mg/g)
-NH ₂	2	0.2102
-NH ₂	7	2.6293
-NH ₂	10.5	0.1426
Fe ₂ O ₃	2	1.6817
Fe ₂ O ₃	7	1.2366
Fe ₂ O ₃	10.5	0.9247

Los capacidades de adsorción (Qe) promedio presentadas en el Cuadro 7.16 corresponden a la media de las repeticiones realizadas para cada tratamiento, dichas Qe fueron calculadas mediante la Ecuación 6.1 presentada en el apartado 6.4.3, así mismo se realizó un análisis de varianza, ANOVA como se menciona en el mismo apartado, dicho ANOVA se presenta a continuación en el Cuadro 7.17 a continuación.

Cuadro 7.17 Análisis de Varianza para remoción respecto del pH para cada dopante contenido en la SBA-15

Fuente	G.L.	S.C.	C.M.	F	p	Significancia
Modelo	5	24.7300	4.94599	6.76	0.003	-
Lineal	3	11.9865	3.99548	5.46	0.013	-
Dopante	1	0.0097	0.00969	0.01	0.910	No
pH	2	11.9768	5.98838	8.18	0.006	Si
Dopante*pH	2	12.7435	6.37175	8.70	0.005	Si
Error	12	8.7839	0.73199			
Total	17	33.5138				

$$S=0.8555 \quad R^2=73.79\% \quad F_{0.05, 1, 12}= 4.747 \quad F_{0.05, 2, 12}=3.885$$

Del Cuadro 7.17 obtenemos el valor calculado de **F** y verificamos que este es mayor que el estimador estadístico para los grados de libertad y el nivel de confianza dado (DoC, 2012; Townend, 2013). Lo que significa que para un nivel de confianza del 95% las variaciones en el pH si influyen en la capacidad de

adsorción observada por la SBA-15 dopada para la remoción de cromo en agua. Así mismo observamos que la interacción Dopante/pH es significativa e influye en la eficiencia de remoción del contaminante. La forma en que los factores evaluados influyen en el porcentaje de remoción de cromo en agua para los adsorbentes se muestra en la Figura 7.41 que corresponde a la grafica de efectos principales.

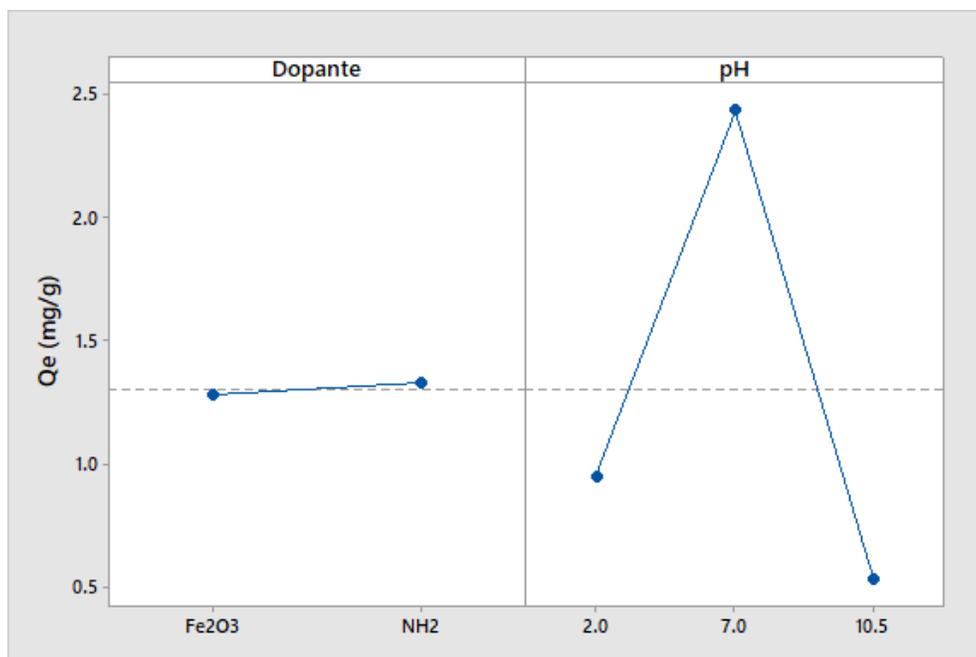


Figura 7.41 Gráfica de efectos principales para Qe respecto del dopante y el pH.

Puede observarse en la Figura 7.41 que el dopante como factor de variabilidad en la capacidad de absorción de Cr no presenta un efecto notable, esto se debe a que el promedio de las remociones para cada dopante es similar. Dicha similitud en la capacidad promedio de adsorción provoca que este factor no sea estadísticamente significativo y comparado con el efecto del pH, indica que la capacidad de adsorción solo se afecta por este. Sin embargo el ANOVA señala una interacción estadísticamente significativa entre Dopante y pH lo que significa que cada dopante reacciona de manera distinta a los cambios de pH, esto se explora gráficamente en la Figura 7.42 a continuación mostrada.

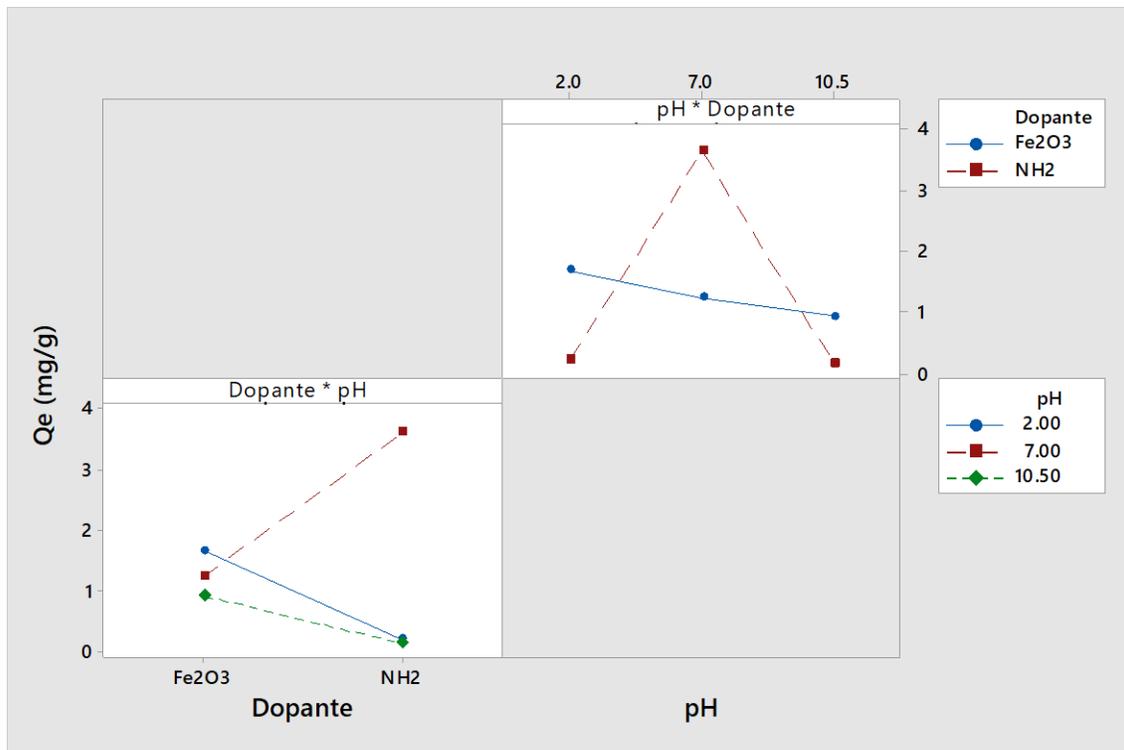


Figura 7.42 Gráfica de interacción para Q_e respecto del Dopante y pH.

En la Figura 7.42 se observa que la SBA-15/Fe₂O₃ al 10% mantiene una capacidad de adsorción de cromo entre 1 y 2 mg/g de adsorbente a lo largo del rango de pH evaluado, lo cual se considera estable, así mismo se observa la diferencia que existe en las medias de remoción para SBA-15/NH₂ 30% a diferentes pH es cercana a 0 mg/g de adsorbente a pH básicos y ácidos y de 2.62 mg/g de adsorbente a pH neutro, esto explica la no importancia estadística del factor dopante al resultar numéricamente similares los promedios de Q_e y la significancia del pH y de la interacción del pH con el Dopante al observarse tendencias diferentes para cada dopante, ya que el Fe₂O₃ presenta cierta estabilidad en la remoción de Cr a lo largo de los pH y el grupo NH₂ solo es activo a pH neutro.

Para finalizar el análisis estadístico del diseño factorial para la determinación del dopante óptimo se presenta en la Figura 7.43 el diagrama de Pareto para los efectos estadísticamente significativos y la grafica de probabilidad normal para los residuos del modelo en la Figura 7.44.

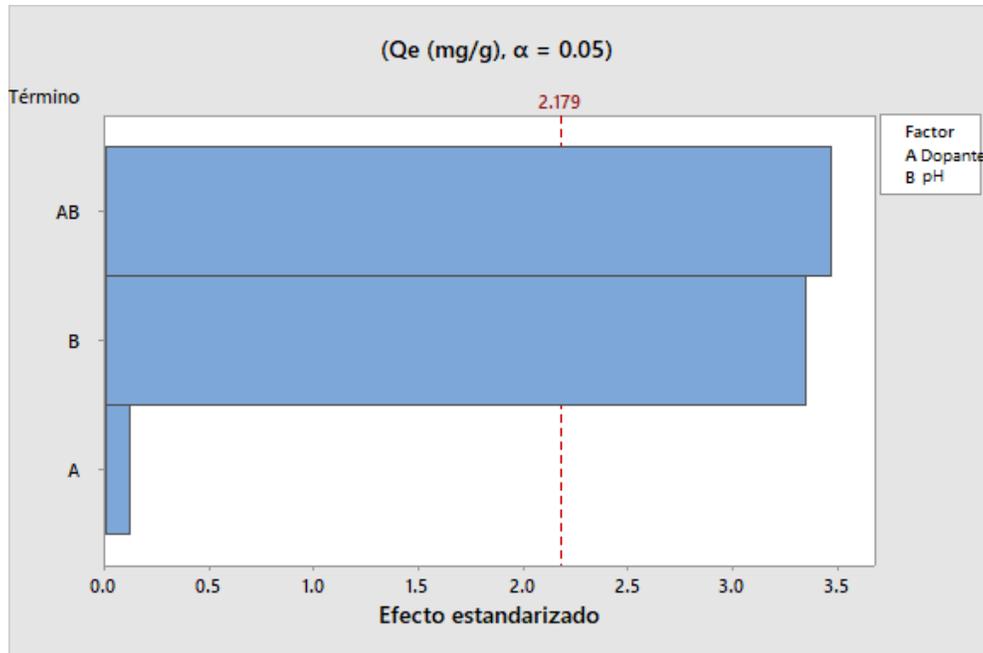


Figura 7.43 Diagrama de Pareto para el primer diseño experimental.

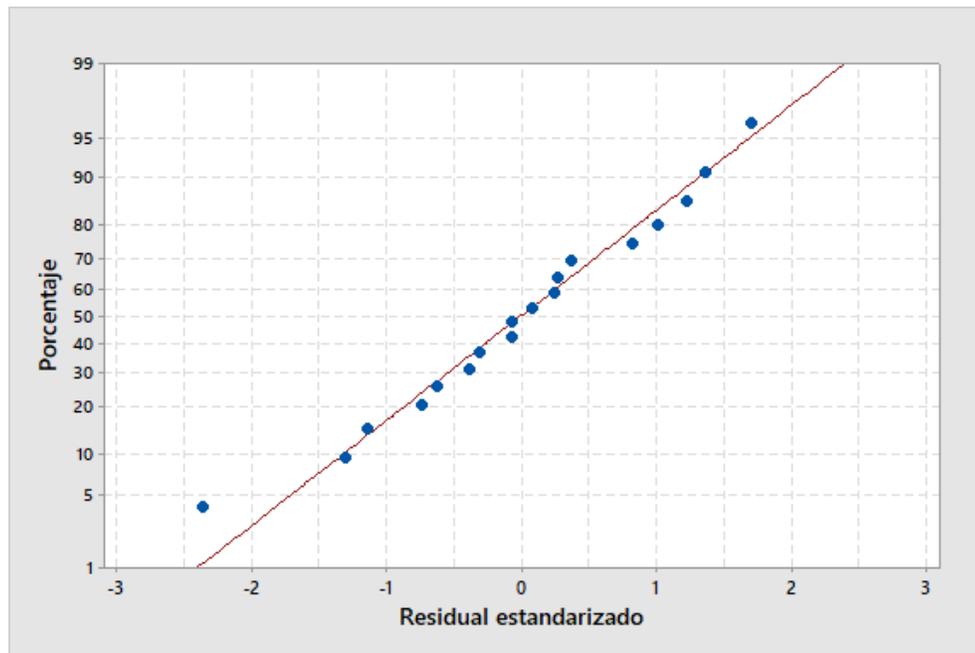


Figura 7.44 Gráfica de probabilidad normal para residuos.

En la Figura 7.44 se puede observar que el modelo de regresión factorial general es adecuado dado que los datos se ajustan en un 73.79% a una distribución normal.

Por último y dadas las aplicaciones de los adsorbentes, remoción de cromo en solución acuosa, es importante que estos presenten una reproducibilidad del fenómeno observado, una predicción de sus capacidades en condiciones no evaluadas y una estabilidad en el proceso en un rango considerable de pH, por lo cual se eligió como dopante óptimo al **óxido férrico**, ya que presenta robustez en el proceso de adsorción de cromo y no presenta una disminución de su capacidad de remoción respecto de las variaciones de pH, a las cuales el grupo amino si es sensible.

7.4.4 Determinación de las condiciones óptimas para la remoción de Cr en agua.

El método para la determinación de las condiciones óptimas para la remoción de cromo en agua, partió de la selección de óxido férrico como el dopante óptimo para realizar este objetivo.

Además del diseño experimental se realizaron pruebas sugeridas por el comité de tesis las cuales corresponden a una serie de tiempo donde se evaluaron las adsorciones variando el tiempo de contacto o de retención ocupado en los experimentos batch realizados, los tiempos evaluados correspondieron a 20, 60, 90, 120 y 240 minutos, fijando condiciones como pH 7 y temperatura a 25 °C (Sun et al., 2014). A continuación se presentan en el Cuadro 7.18 los resultados del diseño experimental evaluado.

Cuadro 7.18 Diseño experimental para la determinación de condiciones óptimas de adsorción.

% Dopante	Temperatura °C	[Cr] mg/L	Q_e (mg/g)
5	20	10	0.3002
5	20	55	0.3459
5	20	100	0.1134
5	35	10	0.0321
5	35	55	0.9243
5	35	100	0.1514
10	20	10	0.0443
10	20	55	0.2381
10	20	100	0.1127
10	35	10	0.0597
10	35	55	0.4048
10	35	100	2.0507
20	20	10	0.0367
20	20	55	0.3576
20	20	100	3.5005
20	35	10	0.0658
20	35	55	0.3108
20	35	100	0.9181

El diseño mostrado en el Cuadro 7.18 se analizó a continuación mediante un modelo de regresión factorial general para el ANOVA, a fin verificar los efectos de cada factor en la capacidad de adsorción de cromo, dicho ANOVA es presentado a continuación en el Cuadro 7.19.

Cuadro 7.19 Análisis de Varianza del Diseño Experimental.

Fuente	G.L.	S.C.	C.M.	F	P	Significancia
Modelo	17	27.2252	1.60148	2.90	0.009	-
Lineal	5	8.2891	1.65781	3.00	0.031	-
% Fe₂O₃	2	1.9036	0.95178	1.72	0.201	No
T (°C)	1	0.0020	0.00196	0.00	0.953	No
[Cr]	2	6.7654	3.38271	6.12	0.007	Si
Interacciones de 2 términos	8	12.4890	1.56112	2.83	0.024	-
% Fe₂O₃*T (°C)	2	3.7618	1.88088	3.41	0.051	No
% Fe₂O₃*[Cr]	4	6.5247	1.63117	2.95	0.042	Si
T (°C)*[Cr]	2	0.3008	0.15042	0.27	0.764	No
Interacciones de 3 términos	4	5.9896	1.49740	2.71	0.055	-
% Fe₂O₃*T (°C)*[Cr]	4	5.9896	1.49740	2.71	0.055	No
Error	23	12.7039	0.55234			
Total	40	39.9291				

S=0.7419 R²=68.18% F_{0.05, 2, 23}= 3.422 F_{0.05, 1, 23}= 4.279 F_{0.05, 4, 23}=2.796

Como puede observarse en el ANOVA el único factor que afecta estadísticamente la capacidad de adsorción de cromo de la SBA-15/Fe₂O₃ es la concentración inicial de cromo en el agua tratada, así mismo la única interacción que resulto estadísticamente significativa fue la que existe entre el porcentaje de Fe₂O₃ del adsorbente y la concentración inicial de cromo en el agua tratada. En la Figura 7.45 se puede observar la grafica de efectos principales de los tres factores evaluados.

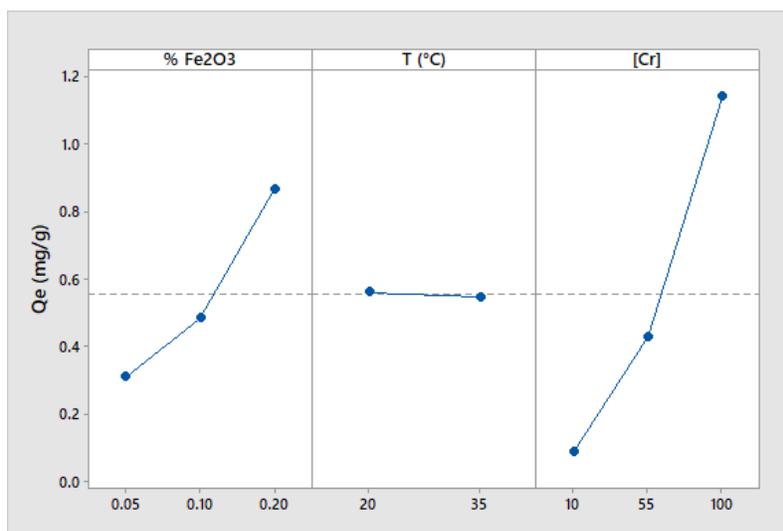


Figura 7.45 Grafica de efectos principales para %Fe₂O₃, Temperatura y [Cr]_{inicial}.

Puede observarse en la Figura 7.45 que el %Fe₂O₃ presente en la SBA-15 afecta la capacidad de remoción de Cr de manera proporcional, sin embargo este efecto no es estadísticamente significativo, mientras tanto las dos temperaturas evaluadas no presentan diferencias gráficas o estadísticamente significativas en la capacidad de adsorción de Cr, sin embargo capacidad de adsorción si varía notablemente según la concentración inicial de Cr en el agua tratada, esta variación de Q_e es directamente proporcional al contenido de Cr en el agua y es estadísticamente significativa. A continuación se muestra en la Figura 7.46 la grafica de interacciones posibles entre los factores evaluados.

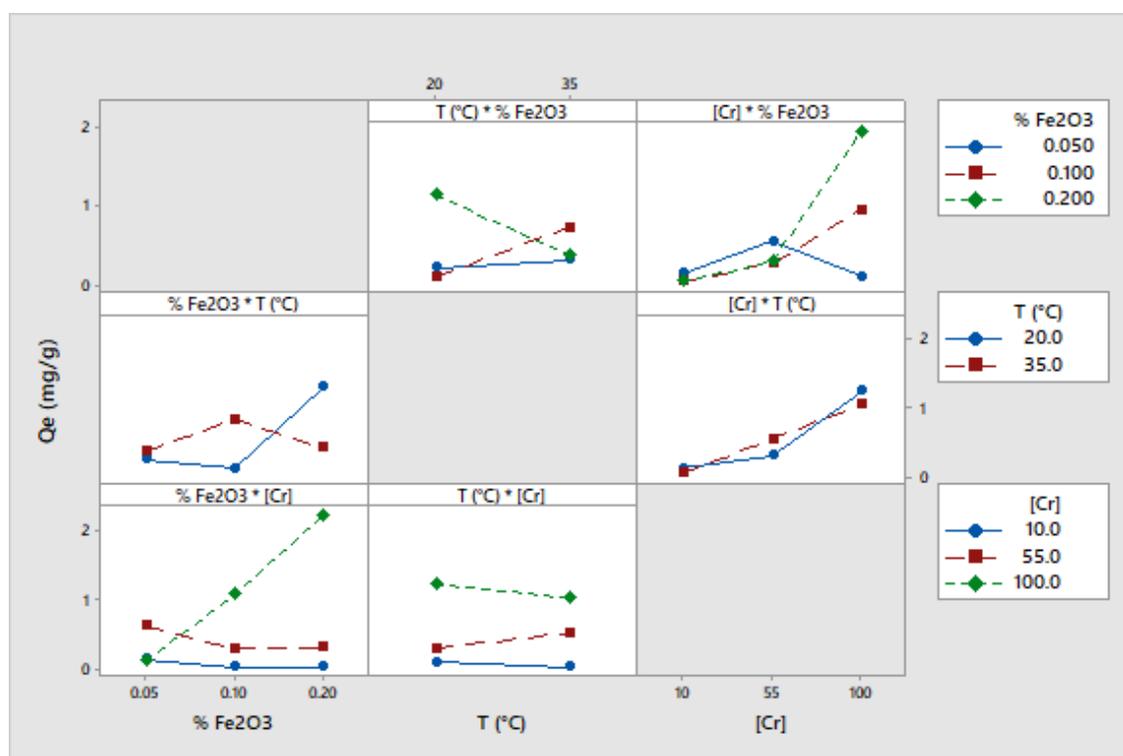


Figura 7.46 Grafica de interacciones para %Fe₂O₃, Temperatura y [Cr] inicial.

Como se observa en el ANOVA del Cuadro 7.19 la única interacción estadísticamente significativa es la que existe entre el %Fe₂O₃ en la SBA-15 y la concentración de Cr inicial en el agua tratada, en la Figura 7.46 puede observarse que los adsorbentes con mayor contenido de Fe₂O₃ tiene una mayor capacidad de adsorción de Cr a mayor concentración inicial de Cr en agua, y que la SBA-15/Fe₂O₃ al 5% no presenta este comportamiento, posiblemente por la saturación

de los sitios activos dada su baja concentración de Fe_2O_3 , presentando en vez de este comportamiento un deterioro de su Q_e a 100 mg/L de Cr en el agua. La interacción entre $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ y $[\text{Cr}]_{\text{inicial}}$ indica que la remoción es óptima a altas concentraciones de Fe_2O_3 y $[\text{Cr}]_{\text{inicial}}$, esto ha sido corroborado mediante la optimización del modelo general de regresión factorial ocupado en el ANOVA, los resultados se presentan en el Cuadro 7.20 a continuación.

Cuadro 7.20 Optimización de los parámetros $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, Temperatura y $[\text{Cr}]_{\text{inicial}}$.

Solución	$\% \text{Fe}_2\text{O}_3$	T (°C)	$[\text{Cr}]$	Q_e (mg/g)	Deseabilidad Compuesta
1	0.2	20	100	3.50055	0.634163

Puede observarse en el Cuadro 7.20 que los parámetros de operación óptimos para el adsorbente del tipo SBA-15/ Fe_2O_3 son 20% de contenido de óxido férrico, $[\text{Cr}]_{\text{inicial}}$ de 100 mg/L y temperatura ambiente, sin embargo este análisis tiene un carácter teórico, debido a que en la mayoría de los casos la concentración de Cr en el agua contaminada no es fija o controlable y que en la mayoría de los tratamientos de agua la temperatura no se modifica, por lo que en la Figura 7.47 y Figura 7.48 se presenta una grafica de superficie que ejemplifica el comportamiento real de los adsorbentes a lo largo de los parámetros evaluados en el diseño experimental.

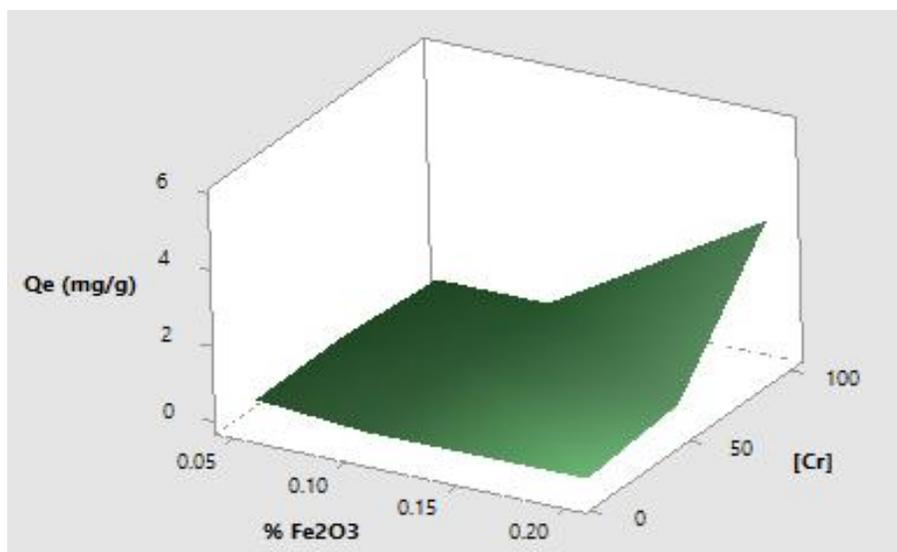


Figura 7.47 Grafica de superficie para Q_e respecto de $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, $[\text{Cr}]_{\text{inicial}}$ y Temperatura 20°C.

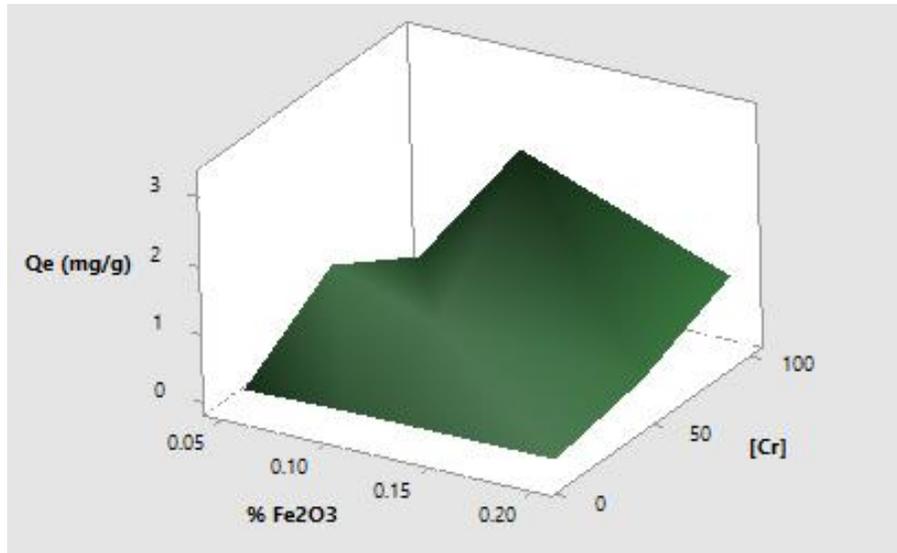


Figura 7.48 Grafica de superficie para Q_e respecto de $\%Fe_2O_3$, $[Cr]_{inicial}$ y Temperatura $35^\circ C$.

Las graficas de superficie presentadas en la Figura 7.47 y Figura 7.48 presentan un resumen gráfico de lo discutido en las distintas graficas de efectos principales y de interacción. En la Figura 7.49 se presenta el diagrama de Pareto correspondiente al ANOVA y en la Figura 7.50 se presenta la grafica de probabilidad normal del ajuste de los datos al modelo ocupado para el análisis estadístico.

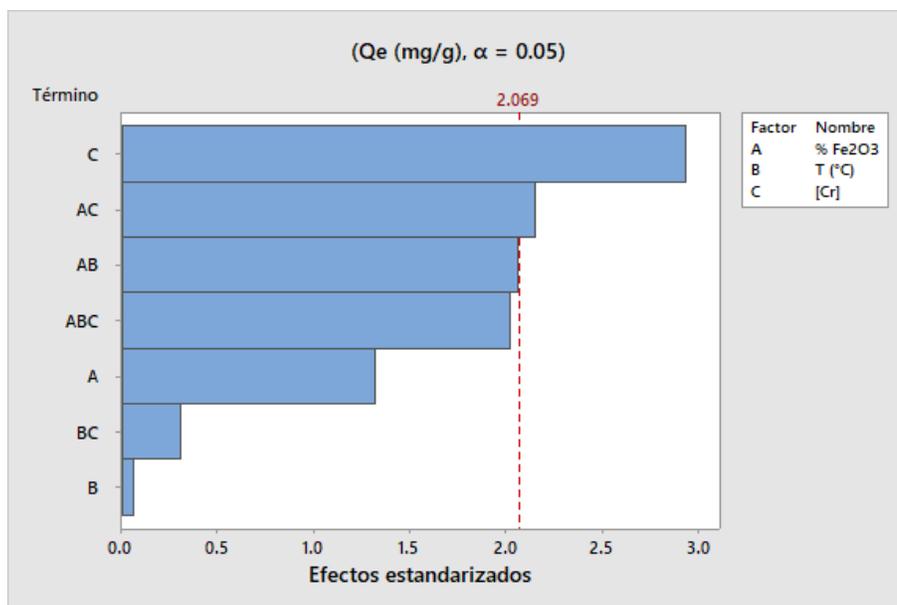


Figura 7.49 Grafica de Pareto para $\%Fe_2O_3$, Temperatura y $[Cr]_{inicial}$.

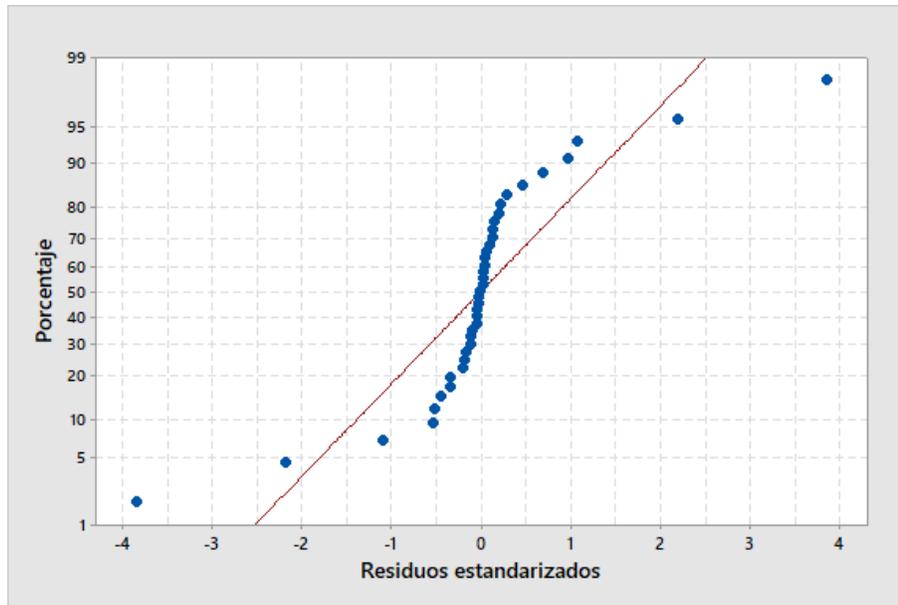


Figura 7.50 Grafica de probabilidad normal para el modelo de regresión factorial general.

En la Figura 7.50 puede observarse que el ajuste de los datos a una distribución normal mediante el modelo de regresión factorial general no resulta tan adecuado puesto que este tiene un 68.18% de ajuste, sin embargo los modelos de ajuste aplicables, isoterma de adsorción de Langmuir ó Freundlich, no resultan adecuados puesto que en el mejor de los casos (Freundlich) reportan una R^2 de 66.67% cercana pero inferior a la reportada por el modelo de regresión factorial. Para finalizar el diseño experimental se realizaron series de tiempo las cuales se presentan en el Cuadro 7.21 a continuación.

Cuadro 7.21 Series de tiempo realizadas adicionalmente.

Tiempo de Contacto (min)	% Dopante	Temperatura °C	[Cr] mg/L	pH	Qe (mg/g)
20	10	25	100	7	0.1840
60	10	25	100	7	1.3819
90	10	25	100	7	0.8494
120	10	25	100	7	0.9155
240	10	25	100	7	0.2647

Dichas series de tiempo se representan gráficamente como se observa en la Figura 7.51.

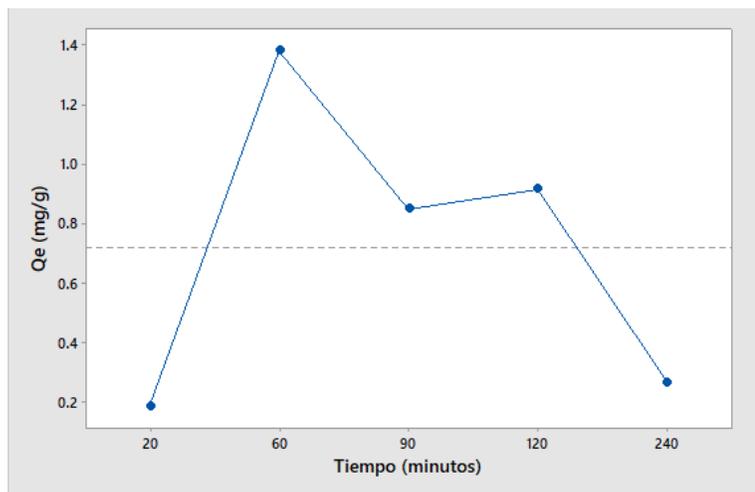


Figura 7.51 Comportamiento de la capacidad de adsorción de Cr según el tiempo.

En la Figura 7.51 se puede observar que la adsorción incrementa rápidamente entre los 20 y 60 minutos de contacto del agua con el adsorbente, posterior a los 60 minutos se llega una estabilización o saturación de la matriz la cual no remueve más cromo. Sin embargo esta retención no es permanente ya que a los 90 minutos, la matriz empieza a presentar una desorción del cromo adsorbido misma que incrementa en el periodo de 120 a 240 minutos. Para verificar la significancia estadística de estos cambios observados se recurrió a un ANOVA lineal el cual es presentado en el Cuadro 7.22.

Cuadro 7.22 ANOVA para las series de tiempo.

Fuente	G.L.	S.C.	C.M.	F	p	Significancia
Tiempo	4	2.963	0.7407	0.72	0.598	No
Error	10	10.306	1.0306			
Total	14	13.269				

$S = 1.01517$ $R^2 = 22.33\%$ $F_{0.05, 4, 10} = 3.478$

El ANOVA generado para la serie de tiempo confirmó la no diferencia entre las capacidades de adsorción de Cr del adsorbente a diferentes tiempos, dicho resultado se contrastó con una prueba de diferencia de medias apareadas de Tukey presentada a continuación en la Figura 7.52.

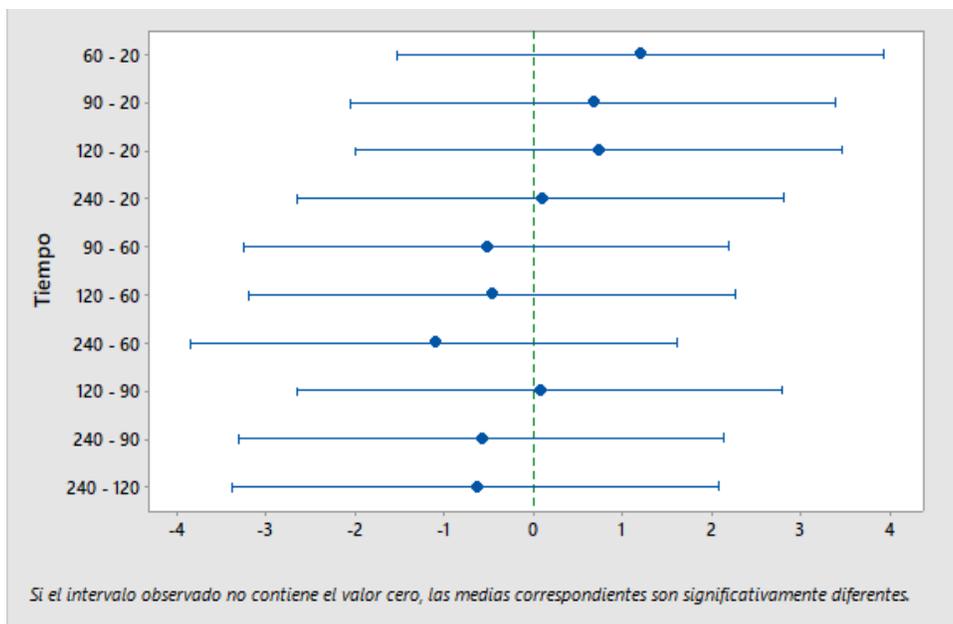


Figura 7.52 Prueba de Tukey para la serie de tiempo.

La prueba de Tukey presentada en la Figura 7.52 al igual que el ANOVA presentado en Cuadro 7.22 concordaron en que las medias de las capacidades de adsorción de Cr medidas a diferentes tiempos no presentan diferencias estadísticamente significativas, por lo que cualquier tiempo entre 20 y 240 minutos es utilizable, sin embargo las diferencias observadas gráficamente en la Figura 7.51 sugieren que el tiempo sugerido por literatura y ocupado para todos los experimentos anteriores es el más adecuado, esto se corrobora con una optimización del modelo de regresión lineal general realizado a partir del ANOVA y presentado en el Cuadro 7.23 a continuación.

Cuadro 7.23 Optimización del modelo lineal general para la serie de tiempo.

Solución	Tiempo	Qe (mg/g)	Deseabilidad Compuesta
1	60	1.38194	0.554639

La optimización generada por el modelo lineal general señala a 60 minutos como tiempo de contacto óptimo para la operación del sistema batch de tratamiento de aguas evaluado en el presente proyecto, esto a pesar de que no existe una diferencia estadísticamente significativa.

CONCLUSIONES

Las matrices mesoporosas del tipo SBA-15/NH₂ 30% y SBA-15/Fe₂O₃ al 5, 10 y 20 % removieron el cromo disuelto en agua. Dicha capacidad de remoción de las matrices mesoporosas dopadas se ha demostrado para un contenido de cromo hexavalente de 100, 55 y 10 mg/L.

La remoción obtenida es diferencial dependiendo del dopante y de las condiciones de pH del agua contaminada. Los distintos comportamientos por material se resumen de la siguiente manera; para la SBA-15/NH₂ 30%, con un área superficial de 322.38 m²/g, la remoción máxima de cromo es de 4.48 mg/g de adsorbente a pH Neutro. El pH es un factor muy influyente para el grupo amino debido que funciona óptimamente a pH neutro dadas sus propiedades químicas, (cambia de carga parcial dependiendo del pH).

Para la SBA-15/Fe₂O₃ al 10%, con un área superficial de 503.16 m²/g, se observó una remoción a cualquier pH en un rango de 2 a 10.5 sin diferencia significativa a lo largo de este rango de operación con una remoción máxima de 3.55 mg/g de adsorbente.

Al elegir los adsorbentes de SBA-15/Fe₂O₃ como los adecuados para profundizar en su aplicación e investigación se observó que los diferentes contenidos de óxido férrico varían la eficiencia de remoción existiendo una interacción marcada entre la concentración de cromo inicial disuelto en el agua y la cantidad de óxido férrico presente en el adsorbente, por lo que se sugiere que el contenido de óxido férrico añadido al adsorbente sea proporcional al contenido de cromo en solución de las aguas a tratar, así mismo se verificó que la temperatura óptima para el uso del adsorbente es alrededor de 20°C y que su eficiencia se reduce en 1% a partir de los 35°C. Finalmente se determinó que el tiempo óptimo de operación corresponde a 60 minutos de contacto del adsorbente con el agua contaminada, y que en ningún caso el contacto deberá exceder los 90 minutos.

La remoción máxima del adsorbente férrico se encontró a 100 ppm de cromo inicial, una temperatura de 20 °C y un contenido de óxido férrico de 20% en masa de la SBA-15, dicha adsorción corresponde a 19.525 ppm de cromo removidas del agua y retenidas en el adsorbente como se puede verificar en los resultados de XRF.

Los experimentos realizados en el diseño experimental corresponden a cromo hexavalente, el cromo trivalente solo fue considerado en los pre-experimentos. En la evaluación de adsorbentes de metales como el cromo se considera generalmente que la remoción de cromo trivalente es más eficiente que para el cromo hexavalente al evaluar esta capacidad en un mismo adsorbente a condiciones estándar de operación, por lo que siendo en la mayoría de las condiciones de pH y conductividad el Cr (VI) un ion más soluble en agua, se prefirió evaluar este ion de manera más amplia.

Considerando el mecanismo de adsorción para el material abordado debe aclararse que los efectos físicos como el del par inerte no aplican para los elementos y metales de transición que intervienen en la reacción debido a que este efecto ocurre para los elementos con números atómicos mayores al del mercurio y algunas otras excepciones dentro de los cuales no se encuentran el cromo o hierro. La interpretación de los resultados según la literatura sugiere que el mecanismo de remoción corresponde a una interacción electroquímica del tipo ácido-base de Lewis como el más probable, siendo bases de Lewis el grupo amino y óxido férrico y siendo ácidos de Lewis las especies de cromo (II), (III) y (VI).

PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Para la remoción de cromo encontramos diversos estudios con materiales comunes de media eficiencia de remoción de metales pesados como lo son los carbones activados los cuales se dividen en dos grandes categorías, la primera, Biochar (Carbon activado producido a partir de biomasa, libre de metales) el cual reporta adsorciones máximas para cromo hexavalente de 6 a 29 mg/g. En un rango de concentraciones de 1 a 600 mg/L (Ali, Saeed, & Mabood, 2016; Chen, Zhou, Xu, Wang, & Lu, 2015; Tytłak, Oleszczuk, & Dobrowolski, 2015). La segunda categoría de carbones activados corresponde a los químicamente activados (activados mediante tratamientos químicos con ácidos de diversa índole) estos métodos reportan adsorciones máximas para cromo (VI) de 59 mg/g. En un rango de concentraciones de 4 a 150 mg/L (Attia et al., 2010; Dula, Siraj, & Kitte, 2014).

Así mismo existen materiales inorgánicos (cerámicos) de diversos tipos con una capacidad de adsorción variable de acuerdo al tipo de material como lo son las arcillas con un rango de 1.3 a 8 mg/g, **silicas** con una capacidad de **1.5 a 5.5 mg/g** y zeolitas modificadas con una remoción de 0.103 a 39.47 mg/g, todos estos resultados reportados para la remoción de Cr (VI) (Rosales-Landeros, Barrera-Díaz, Bilyeu, Guerrero, & Núñez, 2013).

Comparando la remoción de cromo en este proyecto encontramos que la matriz más estable en rango de pH de operación, 4 a 10.5 en escala de pH, fue la SBA-15/Fe₂O₃, dicho material presenta un rango de remoción de Cr (VI) de 0.111 a 3.55 mg Cr (VI) /g de SBA-15/Fe₂O₃ al 10 y 20% respectivamente. En un rango de concentraciones de 10 a 100 mg/L, para un tiempo de retención de 60 minutos.

Dado lo discutido anteriormente para el presente proyecto se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Evaluar interferencias de otros metales.
- Evaluar interferencias de otros aniones.
- Evaluar interferencias en aguas reales.

REFERENCIAS

- Abdelhamid, S. (2003). The chemistry of nanostructured materials. In P. Yang (Ed.), (pp. 39-54): World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Acosta Silva, Y. d. J. (2012). *Degradación fotocatalítica heterogénea de contaminantes orgánicos en el agua*.
- Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., & Ortuño, J. F. (2002). Tratamiento físico-químico de aguas residuales coagulación-floculación. In U. d. Murcia (Ed.), *Tratamiento físico-químico de aguas residuales coagulación-floculación* (1 ed., pp. 21-89): Editum.
- Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., & Ortuño, J. F. (2003). Microscopic observation of particle reduction in slaughterhouse wastewater by coagulation-flocculation using ferric sulphate as coagulant and different coagulants aids. *Water Research*, 37, 2233-2241.
- Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J. F., Meseguer, V., & Fuentes, A. (2005). Improvement of coagulation-flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere*, 58, 47-56.
- Ali, A., Saeed, K., & Mabood, F. (2016). Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), 2933-2942.
- Alonso, J. A. (2009). El planeta Tierra en peligro: Calentamiento Global, Cambio Climático, Soluciones. In C. Universitatio (Ed.), (pp. 19-25): Club Universitatio.
- ALothman, Z. A. (2012). A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, 5(12), 2874-2902.
- Alvarado-Gámez, A., Blanco-Sáenz, R., & Mora-Morales, E. (2002). El cromo como elemento esencial en los humanos. *Revista Costarricense de Ciencias Médicas*, 23(1-2), 55-68.
- American Public Health Association., American Water Works Association., Water Pollution Control Federation., & Water Environment Federation. (1960). Standard methods for the examination of water and wastewater : including bottom sediments and sludges. In (pp. volumes). New York: American Public Health Association.
- Amonette, J. E., & Rai, D. (1990). Identification of noncrystalline (Fe,Cr)(OH)₃ by infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 38(2), 129-136.

- Anderson, R. A., Bryden, N. A., Evock-Clover, C. M., & Steele, N. C. (1997). Beneficial Effects of Chromium on Glucose and Lipid Variables in Control and Somatotropin-Treated Pigs Are Associated with Increased Tissue Chromium and Altered Tissue Copper, Iron, and Zinc. *J. Anim. Sci.*, 75, 657-661.
- Arellano, N., Zurita, M. J. P., Sazo, V., Navarro, C. U., & López, C. M. (2008). Síntesis de sílices meosporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela. *Ciencia*, 16(2), 226-233.
- Armienta-Hernández, M. A., & Rodríguez-Castillo, R. (1995). Environmental Exposure to Chromium Compounds in the Valley of León, México. *Environ. Health Perspect.*, 103(1), 47-51.
- Association, A. A. P. H. (2016). Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association, 2012. On-Site Electricity Generation. *Energy & Fuels*, 30(3), 1849-1857.
- ATSDR. (2012). *Cromo Cas #7440-47-3*. U.S.: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Attia, A., Khedr, S., & Elkholy, S. (2010). Adsorption of chromium ion (VI) by acid activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(1), 183-193.
- AWWA (Producer). (2013). Chromium in Drinking Water: A Technical Information Primer. Retrieved from <https://www.awwa.org/Portals/0/files/legreg/documents/UpdatedChromiumInDrinkingWaterSummaryFinal.pdf>
- Balu, A. M. (2012). *Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido*. (Doctorado), Universidad de Córdoba, Córdoba.
- Bautista Zúñiga, F. (1999). Introducción al Estudio de la Contaminación del Suelo por Metales Pesados. In U. A. d. Yucatán (Ed.), (pp. 35-70). Mérida.
- Beck, A., Horváth, A., Stefler, G., Katona, R., Geszti, O., Tolnai, G., . . . Guzzi, L. (2008). Formation and structure of Au/TiO₂ and Au/CeO₂ nanostructures in mesoporous SBA-15. *Catalysis Today*, 139, 180-187.
- Berlainan, Y. (2014). THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA) PROFILE OF MODIFIED SBA-15 AT DIFFERENT AMOUNT OF ALKOXY-SILANE GROUP. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 18(3), 730-736.
- Bosch, Ojeda, C., & Sánchez Rojas, F. (2009). Process Analytical Chemistry: Applications of Ultraviolet/Visible Spectrometry in Environmental Analysis: An Overview. *Applied Spectroscopy Reviews*, 44(3), 245-265.

- Brouwer, P. (2006). Theory of XRF. *Almelo, Netherlands: PANalytical BV*.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Carillo-Pedroza, F. R., Soria-Aguilar, M. D. J., Martinez-Luèvanos, A., Galindos-Ramos, A., & Picazo-Rodriguez, N. (2014). Adsorción de Cromo y Arsénico en Óxidos de Hierro. *Revista Científica de Universidad Autónoma de Coahuila*, 6(12), 1-4.
- Chen, T., Zhou, Z., Xu, S., Wang, H., & Lu, W. (2015). Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource technology*, 190, 388-394.
- Choi, Y., Lee, J. E., Lee, J. H., Jeong, J. H., & Kim, J. (2015). A biodegradation study of SBA-15 microparticles in simulated body fluid and in vivo. *Langmuir*, 31(23), 6457-6462.
- Cohen, M. D., Kargacin, B., Klein, C. B., & Costa, M. (1992). Mechanisms of chromium carcinogenicity and toxicity. *Critical Reviews in Toxicology*, 23(3), 255-281.
- Davis, M. E. (2002). Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 417, 813-821.
- Den, W., & Wang, C.-J. (2008). Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. *Separation and Purification Technology*, 59(3), 318-325.
- DoC. (2012). Engineering Statistics Handbook - F Distribution. In NIST (Ed.), *Engineering Statistics Handbook* (pp. 341-344). U.S.: NIST.
- Dula, T., Siraj, K., & Kitte, S. A. (2014). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using chemically activated carbon prepared from locally available waste of bamboo (*Oxytenanthera abyssinica*). *ISRN Environmental Chemistry*, 2014.
- Escamilla-Perea, L., Peza-Ledesma, C., Nava, R., Rivera-Muñoz, E., Pawelec, B., & Fierro, J. (2011). CO oxidation at 20° C over Au/SBA-15 catalysts decorated by Fe₂O₃ nanoparticles. *Catalysis Communications*, 15(1), 108-112.
- Fawcett, T., Kabekkodu, S., Blanton, J., & Blanton, T. (2017). Chemical analysis by diffraction: the Powder Diffraction File™. *Powder Diffraction*, 32(2), 63-71.

- Flodström, K., Wennerström, H., & Alfredsson, V. (2004). Mechanism of Mesoporous Silica Formation. A Time-Resolved NMR and TEM Study of Silica-Block Copolymer Aggregation. *Langmuir*, 20(3), 680-688.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., & Melin, T. (2007). State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 216(1-3), 1-76.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of Heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418.
- Fu, Y., Ye, F., Sanders, W. G., Collinson, M. M., & Higgins, D. A. (2006). Single Molecule Spectroscopy Studies of Diffusion in Mesoporous Silica Thin Films. *J. Phys. Chem. B*, 110(18), 9164-9170.
- Ganiyu, S. A., Ali, S. A., & Alhooshani, K. (2017). Synthesis of a Ti-SBA-15-NiMo Hydrodesulfurization Catalyst: The Effect of the Hydrothermal Synthesis Temperature of NiMo and Molybdenum Loading on the Catalytic Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(18), 5201-5209.
- Garrido-Hoyos, S., & Romero-Velazquez, L. (2015). Synthesis of Minerals with Iron Oxide and Hydroxide Contents as a Sorption Medium to Remove Arsenic from Water for Human Consumption. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(69), 1-9.
- Gaweł, B., Lambrechts, K., & Øye, G. (2012). Preparation and characterization of Au/CeO₂-Al₂O₃ monoliths. *Materials Science and Engineering: B*, 177(8), 575-580.
- Gil Pavas, E., Saldarriaga Molina, C., & Ocampo González, A. (2001). Uso de cenizas volantes en la eliminación de Cr (III) de aguas residuales. *Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia, Medellín*, 207-212.
- Gnyba, M., Keränen, M., Kozanecki, M., & Kosmowski, B. B. (2005). Raman investigation of hybrid polymer thin films. *Materials Science-Poland*, 23(1).
- Golder, A. K., Chanda, A. K., Samanta, A. N., & Ray, S. (2011). Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction-precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry. *Separation and Purification Technology*, 76(3), 345-350.
- Golder, A. K., Samanta, A. N., & Ray, S. (2007). Removal of trivalent chromium by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 53(1), 33-41.
- Granados-Silvestre, M. d. I. Á., Ortíz-López, M. G., Montúfar-Robles, I., & Menjivar-Iraheta, M. (2014). Micronutrientes y diabetes, el caso de los minerales. *Cir Cir*, 82, 119-125.

- Haas, K. L., & Franz, K. J. (2009). Application of Metal Coordination Chemistry to Explore and Manipulate Cell Biology. *Chem. Rev.*, 109(10), 4921-4960.
- Hahn, K., Kärger, J., & Kukla, V. (1996). Single-File Diffusion Observation. *Physical Review Letters*, 76(15), 2762-2765.
- Hansen, A. M., León Zavala, A., & Bravo Inclán, L. (1995). Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala. *Ingeniería Hidráulica en México*, X(3), 55-69.
- Hernández Morales, V., Nava-Mendoza, R., Acosta-Silva, Y. J., Macías-Sánchez, S. A., Pérez-Bueno, J. J., & Pawelec, B. (2012). Adsorption of Lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with NH₂-groups. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 133-142.
- Hintemeyer, B. H., Lacour, N. A., Pérez Padilla, A., & Tavani, E. L. (2004). Análisis comparativo de la separación de cromo (III) de un líquido curtiembre residual por precipitación, ósmosis inversa y adsorción, 1-12. Retrieved from Asociación Argentina de los Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero website:
<http://www.aaqtic.org.ar/congresos/buenosaires2004/pdf/Trabajo01.pdf>
- Hintemeyer, B. H., Lacour, N. A., & Tavani L., E. (2013). *Reutilización del cromo (III) contenido en el líquido residual de curtido*. Paper presented at the Segunda Jornada de Investigación y Transferencia - 2013.
- Holmberg, K., Shah, D. O., & Schwuger, M. J. (2002). *Handbook of applied surface and colloid chemistry* (Vol. 1): John Wiley & Sons.
- Huirache-Acuña, R., Nava, R., Peza-Ledesma, C. L., Lara-Romero, J., Alonso-Núñez, G., Pawelec, B., & Rivera-Muñoz, E. M. (2013). SBA-15 mesoporous silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts. *Materials*, 6(9), 4139-4167.
- ICDD, P. D. F. (1997). International Centre for Diffraction Data. *Powder Diffraction File, Newtown Square, Pennsylvania, USA*.
- Inagaki, S., Kowai, A., Suzuki, N., & Fukushima, Y. (1996). Syntheses of Highly Ordered Mesoporous Materials, FSM-16, Derived from Kanemite. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69(5), 1449-1457.
- IoM. (2001). *Dietary References Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc*. Washington (DC): National Academies Press (US).
- Kalnicky, D. J., & Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of hazardous materials*, 83(1), 93-122.

- Khawaji, A. D., Kutubkhanah, I. K., & Wie, J.-M. (2008). Advances in seawater desalination technologies. *Desalination*, 221, 47-69.
- Koenraad, P. M., & Flatté, M. E. (2011). Single dopants in semiconductors. *Nature Materials*, 10, 91-100.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, 359, 710-712.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H., & Ryoo, R. (2000). Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chemistry of materials*, 12(7), 1961-1968.
- Kärger, J., & Viallullin, R. (2011). Diffusion in Porous Media. In L. John Wiley & Sons (Ed.), (pp. 6-12): John Wiley & Sons, Ltd.
- Lacheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J.-M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90.
- Ledesma, C., Perea, L., Nava, R., Pawelec, B., & Fierro, J. (2010). Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of CO. *Appl Catal, A*, 375, 37-48.
- Lin, Y.-c., Lin, L.-Y., Gao, M.-Y., & Fang, Y.-P. (2013). Mesoporous silica nanoparticles synthesized from liquid crystal display manufacturing extracts as a potential candidate for a drug delivery carrier: evaluation of their safety and biocompatibility. *Internal Journal of Nanomedicine*, 8, 3833-3842.
- Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Günther, D., Xu, J., Gao, C., & Chen, H. (2008). In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257, 34-43.
- Lu, G., & Zhao, X. S. (2004). *Nanoporous materials: science and engineering* (Vol. 4): World Scientific.
- Magdaleno, V. C. (2017). 5.3 diseños factoriales 2k, 3k e ingenierías de la calidad de acuerdo a Taguchi. Retrieved from <https://es.scribd.com/doc/144781198/5-3-disenos-factoriales-2k-y-3k>
- Maria Chong, A., & Zhao, X. (2003). Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(46), 12650-12657.
- Maria Chong, A. S., & Zhaou, X. S. (2003). Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials. *J. Phys. Chem. B*, 107(46), 12650-12657.

- Marsh, T. L., & McInerney, M. J. (2001). Relationship of Hydrogen Bioavailability to Chromate Reduction in Aquifer Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(4), 1517-1521.
- Meoto, S., Kent, N., Nigra, M. M., & Coppens, M.-O. (2017). Mesostructure of Mesoporous Silica/Anodic Alumina Hierarchical Membranes Tuned with Ethanol. *Langmuir*, 33(19), 4823-4832.
- Mishra, D., Arora, R., Lahiri, S., Amritphale, S. S., & Chandra, N. (2014). Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by solvothermal method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 50(5), 628-631.
- Montiel Palma, S., Armienta Hernández, M. A., Rodríguez Castilla, R., & Domínguez Mariani, E. (2014). Identificación de zonas de contaminación por nitratos en el agua subterránea de la zona sur de la cuenca de México. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 30(2), 149-165.
- Montiel-Palacios, E., Medina-Mendoza, A., Sampieri, A., Angeles-Chávez, C., Hernández-Pérez, I., & Suarez-Parra, R. (2009). Photo-catalysis of phenol derivatives with Fe₂O₃ nanoparticles dispersed on SBA-15. *Journal of Ceramic Processing Research*, 10(4), 548-552.
- Mooradian, A. D., & Morley, J. E. (1987). Micronutrient status in diabetes mellitus. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 45(5), 877-895.
- Moreno Jaramillo, R. Ä. (2007). Importancia del cromo en el organismo de personas con diabetes tipo II. *Tecnociencia Bolivia Universitaria*, 3-7.
- Márquez Romegialli, F., Lorber, K. E., Vidal Saéz, G., & Méndez Pampín, R. (2007). Producción limpia en la industria de curtiembre. In U. d. S. d. Compostela (Ed.), *Producción limpia en la industria de curtiembre* (pp. 97-297). España.
- Naumov, S., Kärger, J., & Gubbins, K. E. (2009). *Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials*. (Maestría/Doctorado), Leipzig University, Alemania.
- Neri, R., González-Cortés, A., & Quiñones-Valenzuela, A. (2014). Daños a la salud de los trabajadores de una fábrica de cromatos. *Salud pública de México*, 22(2), 135-141.
- Nieto, A., Balas, F., Colilla, M., Manzano, M., & Vallet-Regí, M. (2008). Functionalization degree of SBA-15 as key factor to modulate sodium alendronate dosage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116(1), 4-13.
- Guía para la calidad del agua potable primer apéndice a la tercera edición. Recomendaciones, (2006).

- Parga, J. R., Vazquez, V., Gonzalez, G., & Cisneros, M. M. (2010). Thermodynamic studies of chromium adsorption on iron species generated by electrocoagulation. *Chemical Engineering & Technology*, 33(10), 1582-1590.
- Pechova, A., & Pavlata, L. (2007). Chromium as an essential nutrient: a review. *Veterinarni Medicina*, 52(1), 1-18.
- Penedo Medina, M., Manals Cutiño, E. M., Vendrell Calzadilla, F., & Salas Tort, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35, 110-124.
- Perea, L. E., Nava-Mendoza, R., Velázquez-Castillo, R. R., Rivera-Muñoz, E. M., Gómez-Herrera, L., & Ledesma-García, J. (2011). *Síntesis, Características Estructurales y Comportamiento de Catalizadores de $(Au)_x/(CeO_2, Fe_2O_3)_y$ SBA-15 para la oxidación de CO*. (Doctorado), Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro.
- Powell, P. (1988). Principles of Organometallic Chemistry. In Springer (Ed.), *Principles of Organometallic Chemistry* (2nd Edition ed., pp. 293-387): Springer.
- Prasomsri, T., Jiao, W., Weng, S. Z., & Martinez, J. G. (2015). Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41. *Chemical Communications*, 51(43), 8900-8911.
- Preuss, H. G., & Anderson, R. A. (1998). Chromium update: examining recent literature 1997-1998. *Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care*, 1(6), 509-512.
- Radanovic, D. J., & Douglas, B. E. (1975). CIRCULAR DICHROISM OF CHROMIUM (III) SEXADENTATE EDTA-TYPE COMPLEXES, PART I (S, S)-Ethylenediamine-N, N'-disuccinatochromate (III) and Ethylenediamine-N, N'-Diacetato-N, N'-Di-3-Propionatochromate (III) Ions. *Journal of Coordination Chemistry*, 4(3), 191-198.
- Rahman, M. M., Khan, S. B., Jamal, A., Faisal, M., & Aisiri, A. M. (2011). Iron oxide nanoparticles. In *Nanomaterials*: InTech.
- Ren, Y., Armstrong, A. R., Jiao, F., & Bruce, P. G. (2010). Influence of Size on the Rate of Mesoporous Electrodes for Lithium Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(3), 996-1004.
- Ren, Y., Yue, B., Gu, M., & He, H. (2010). Progress of the application of mesoporous silica-supported heteropolyacids in heterogeneous catalysis and preparation of nanostructured metal oxides. *Materials*, 3(2), 764-785.

- Romero-Ternero, V., García-Rodríguez, L., & Gómez-Camacho, C. (2005). Thermo-economic analysis of seawater reverse osmosis plant. *Desalination*, 181, 43-59.
- Rosales-Landeros, C., Barrera-Díaz, C. E., Bilyeu, B., Guerrero, V. V., & Núñez, F. U. (2013). A review on Cr (VI) adsorption using inorganic materials. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(7A special issue), 8.
- Selvaggi, R., Tarpani, L., Santuari, A., Giovagnoli, S., & Latterini, L. (2015). Silica nanoparticles assisted photodegradation of acridine orange in aqueous suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 363-369.
- Shahbazi, A., Younesi, H., & Badiei, A. (2011). Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 168(2), 505-518.
- Sharma, S. K. (2015). Heavy Metals in Water : Presence, Removal and Safety. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 59(4), 293-297.
- Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someter el agua para su potabilización., (2000).
- Starbird-Pérez, R., & Montero-Campos, V. (2015). Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Revista Tecnología en Marcha*, 28(3), 45-54.
- Stoeppler, M. (1992). Hazardous Metals in the Environment. In (1era ed., Vol. 12, pp. 374-400): Elsevier.
- Sun, X., Yan, Y., Li, J., Han, W., & Wang, L. (2014). SBA-15-incorporated nanoscale zero-valent iron particles for chromium (VI) removal from groundwater: mechanism, effect of pH, humic acid and sustained reactivity. *Journal of hazardous materials*, 266, 26-33.
- Tanev, P. T., & Pinnavaia, T. J. (1996). Mesoporous Silica Molecular Sieves Prepared by Ionic and Neutral Surfactant Templating: A Comparison of Physical Properties. *Chem. Mater.*, 8(8), 2068-2079.
- Thielemann, J. P., Girgsdies, F., Schlögl, R., & Hess, C. (2011). Pore structure and surface area of silica SBA-15: influence of washing and scale-up. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2, 110.
- Toral-Sánchez, E., Ascacio Váldez, J. A., Aguilar, C. N., Cervantes, F. J., & Rangel-Méndez, J. R. (2016). Role of the intrinsic properties of partially reduced graphene oxides on the chemical transformation of iopromide. *Carbon*, 99, 456-465.

- Toral-Sánchez, E., Hurt, R. H., Cervantes, F. J., & Rangel-Méndez, J. R. (2017). *Síntesis de nanosacos magnéticos de óxido de grafeno y su aplicación en la transformación química de iopromida*. 5th Young Water Professionals Conference.
- Toral-Sánchez, E., Rangel-Méndez, J. R., Ascacio Váldez, J. A., Aguilar, C. N., & J., C. F. (2017). Tailoring partially reduced graphene oxide as redox mediator for enhanced biotransformation of iopromide under methanogenic and sulfate-reducing conditions. *Bioresur. Technol.*, *223*, 269-276.
- Torrent, J., & Barrón, V. (2015). Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. In U. d. Córdoba (Ed.), *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (3era Ed. ed., pp. 1731-1739). Córdoba, España: Universidad de Córdoba.
- Torres Hernández, Z. (2014). Administración Estratégica. In E. S. d. C. y. Administración (Ed.), *Administración Estratégica* (pp. 21-25). Distrito Federal: Instituto Politécnico Nacional.
- Townend, J. (2013). *Practical statistics for environmental and biological scientists*: John Wiley & Sons.
- Tytlak, A., Oleszczuk, P., & Dobrowolski, R. (2015). Sorption and desorption of Cr (VI) ions from water by biochars in different environmental conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, *22*(8), 5985-5994.
- Van Der Voort, P., Esquivel, D., De Cranck, E., Goethals, F., Van Driessche, I., & Romero-Salguero, F. J. (2013). Periodic Mesoporous Organosilicas: from simple to complex bridges; a comprehensive overview of functions, morphologies and applications. *Chemical Society Reviews*, *42*, 3913-3955.
- Van Hoof, S., Hashim, A., & Kordes, A. (1999). The effect of ultrafiltration as pretreatment to reverse osmosis in wastewater reuse and seawater desalination applications. *Desalination*, *124*(1), 231-242.
- Villafañe, A. M., Nava, J. C., Tiburcio, C. G., Calderon, F. A., & Rodriguez, J. G. Oxidación En Alta Temperatura.
- Voegtlin, A. C., Ruch, F., Guth, J. L., Patarin, J., & Huve, L. (1997). F-mediated synthesis of mesoporous silica with ionic- and non-ionic surfactants. A new templating pathway. *Microporous Materials*, *9*, 95-105.
- von Zelewsky, A. (1996). Stereochemistry of Coordination Compounds. In WILEY (Ed.), *Stereochemistry of Coordination Compounds* (pp. 35-73): WILEY.
- Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., & Zhu, D. (2010). Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel

- adsorbent for aqueous heavy metals removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(1), 293-299.
- Wang, X., Lin, K. S. K., Chan, J. C. C., & Cheng, S. (2005). Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. B*, 109(5), 1763-1769.
- Wei, W., Zhao, B., He, M., Chen, B., & Hu, B. (2017). Iminodiacetic acid functionalized magnetic nanoparticles for speciation of Cr(III) and Cr(VI) followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. *Royal Society of Chemistry Advances*, 7, 8504-8511.
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., & Frost, R. L. (2004). Structure of organoclays-an X-Ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 116-120.
- Yadavi, M., Badieli, A., & Ziarani, G. M. (2013). A novel Fe³⁺ ions chemosensor by covalent coupling fluorene onto the mono, di- and tri-ammonium functionalized nanoporous silica type SBA-15. *Applied Surface Science*, 279, 121-128.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., & Kato, C. (1990). The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(4), 988-992.
- Zeigermann, P., Naumov, S., Mascotto, S., Kärger, J., Smarsly, B. M., & Valiullin, R. (2012). Diffusion in Hierarchical Mesoporous Materials: Applicability and Generalization of the Fast-Exchange Diffusion Model. *Langmuir*, 28(7), 3621-3632.
- Zhang, N., Peng, H., Wang, S., & Hu, B. (2011). Fast and selective magnetic solid phase extraction of trace Cd, Mn and Pb in environmental and biological samples and their determination by ICP-MS. *Microchim Acta*, 175, 121-128.
- Zhao, D., Wan, Y., & Zhou, W. (2013). *Ordered Mesoporous Materials*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Zhu, Y.-P., & Yuan, Z.-Y. (2015). Mesoporous Organic-Inorganic Non-Siliceous Hybrid Materials Basic Principles and Promising Multifunctionality. In Springer (Ed.), *Mesoporous Organic-Inorganic Non-Siliceous Hybrid Materials Basic Principles and Promising Multifunctionality* (pp. 75-119): Springer.
- Zoppi, R. A., & Gonçalves, M. C. (2002). Hybrids of Cellulose Acetate and Sol-Gel Silica: Morphology, Thermomechanical Properties, Water Permeability, and Biodegradation Evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2196-2205.

Zürner, A., Kirstein, J., Döblinger, M., Bräuchle, C., & Bein, T. (2007). Visualizing single-molecule diffusion in mesoporous materials. *Nature Letters*, 450(29), 705-708.

I. APÉNDICES

A.1. Ensayo de bioética y bioseguridad

Según el documento CAS # 7440-47-3 de la ATSDR publicado en septiembre del 2012 el cromo es un elemento natural en rocas, animales, plantas y suelo. Sus compuestos no presentan ningún olor o sabor distintivo, y pueden encontrarse en los dos estados de agregación, sólido y líquido. Los estados de oxidación que presenta comúnmente son cromo (0), cromo (III), cromo (VI).

En estado basal, cromo (0) es un elemento metálico utilizado en fabricación del acero. En estados de oxidación (III) y (VI) se utiliza en el cromado, curtido de cuero, colorantes, pigmentos y conservante de madera (ATSDR, 2012).

Cuando el cromo es liberado al medio ambiente por acción antropogénica, se puede encontrar en el aire, suelo y agua, esto ocurre mediante la manufactura o uso de productos de cromo.

El cromo generalmente no permanece en la atmosfera por mucho tiempo, y se deposita principalmente en agua y suelo, dependiendo de las condiciones de estos sustratos puede transformarse a los distintos estados de oxidación, cromo (0), (III), ó (VI).

Es aquí donde se debe analizar el impacto o incidencia de este elemento en los organismos vivos. En el agua, organismos acuáticos como los peces, no son propensos a la bioacumulación severa del cromo, sin embargo los medios de exposición al cromo son el consumo de alimentos contaminados con cromo, la respiración de aire contaminado en el área de trabajo, ocupación laboral relacionada con el manejo de este metal y sus compuestos, o la exposición por residencia cercana a industrias que liberen cromo al medio ambiente, contacto directo y cutáneo con compuestos de cromo (III) ó (VI) y de manera más directa por el consumo de agua contaminada con cromo en cualquiera de sus formas trivalente o hexavalente.

En cuanto a los efectos de salud que el cromo produce varían de acuerdo al estado de oxidación de este elemento donde el cromo (0) es un elemento biológicamente inerte y no es común en la naturaleza, en tanto que el cromo (VI) es la segunda forma más estable del elemento y cuando incide en el organismo humano por las formas antes mencionadas, se vuelve un agente fuertemente oxidante debido al pH del organismo humano y reacciona con el material genético de las células convirtiéndose en un compuesto carcinógeno (Cohen, Kargacin, Klein, & Costa, 1992; Pechova & Pavlata, 2007), el cromo (III) es la forma más abundante de cromo tanto en la naturaleza como en materiales biológicos, donde se le encuentra asociado a proteínas, ácidos nucleicos y otros componentes del organismo (Anderson, Bryden, Evock-Clover, & Steele, 1997; Stoeppler, 1992).

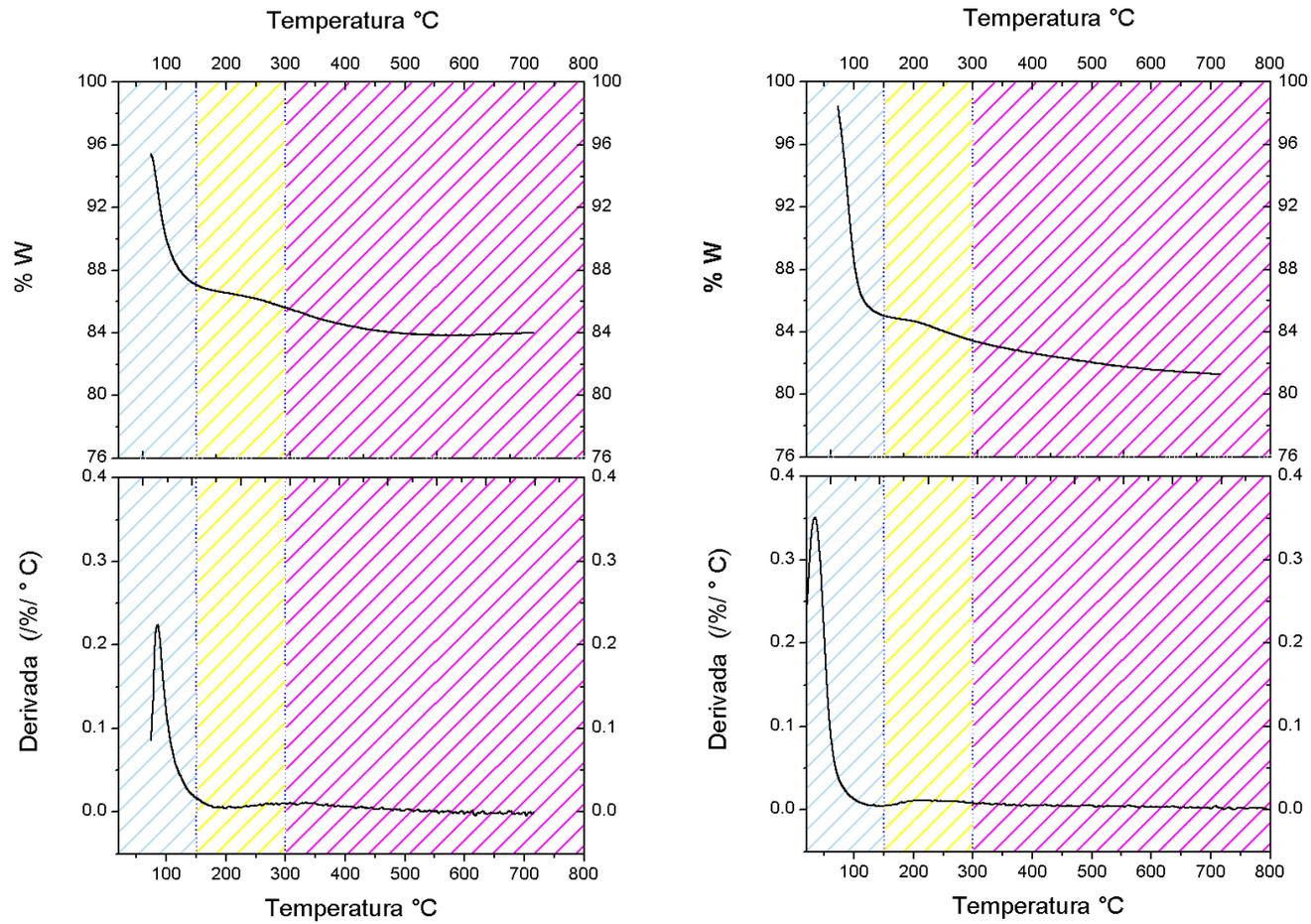
Para el cromo (III) la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos recomienda una ingesta de 100 a 200 μg de cromo para el ser humano (Alvarado-Gómez, Blanco-Sáenz, & Mora-Morales, 2002; Anderson et al., 1997; Mooradian & Morley, 1987; Preuss & Anderson, 1998), sin embargo la Junta de Nutrición y Alimentos del Instituto de Medicina (FNB por sus siglas en inglés) no establece un nivel de ingesta máximo de cromo (III), dado que este se asimila de manera lenta y poco eficiente cuando se trata de excedentes a lo requerido, aunque la FNB no descarta la posibilidad de efectos nocivos, y recomienda precaución (IoM, 2001). El cromo (III) se excreta por la orina lentamente para personas en buen estado de salud y de manera rápida para sujetos diabéticos (Moreno Jaramillo, 2007).

En cuanto a los efectos que se generan recordemos que se ha mencionado que el cromo (0) es inerte al ser ingerido, sin embargo las mayores fuentes de exposición a cromo son el cromo (III) y el (VI) en orden descendente, donde el más peligroso es el cromo (VI) dado que la inhalación de sus compuestos genera irritación de las mucosas y el sistema respiratorio, aparición de úlceras, tos, jadeo, y falta de aliento. La ingesta de sus compuestos provoca úlceras, irritación del sistema gastrointestinal y anemia, en tanto que estos efectos solo se observarían a concentraciones muy altas de compuestos de cromo (III).

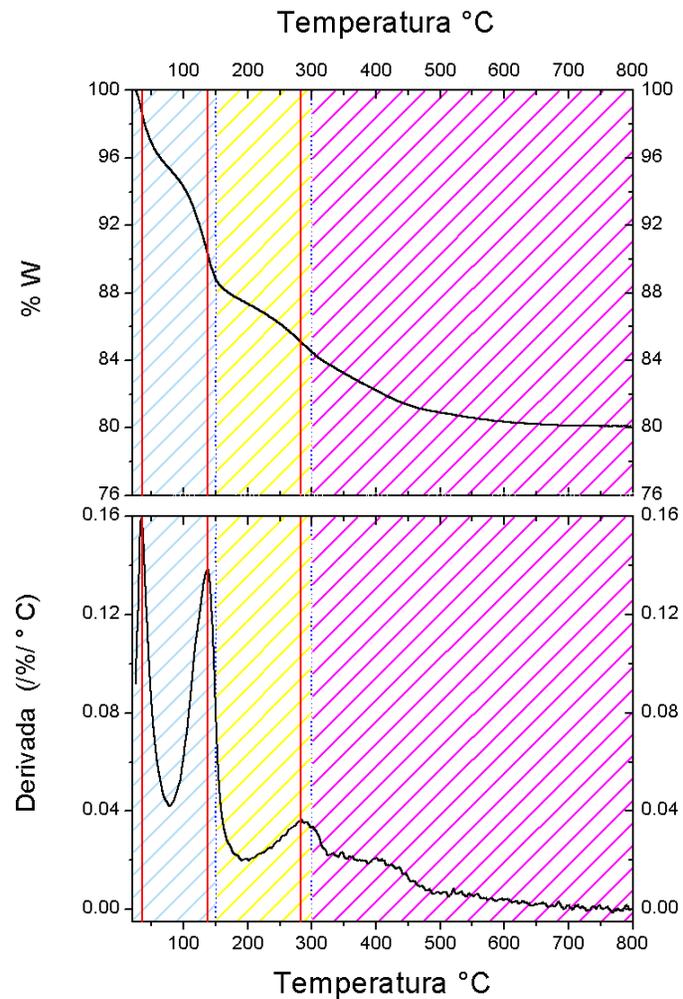
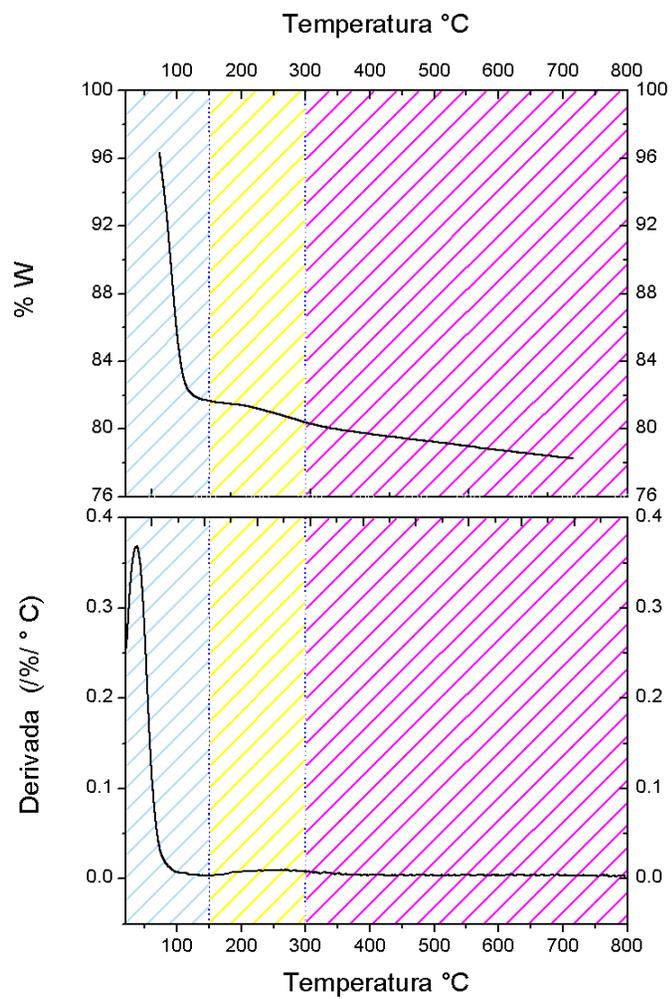
El cromo (VI) genera daño al sistema reproductivo y a los espermatozoides en animales expuestos a estos compuestos por lo cual se considera teratogénico (Marsh & McInerney, 2001), el cromo (III) no se ha asociado a estos efectos, se ha mencionado también la mutagénesis que genera el cromo (VI) al sustituir al cromo (III) en los tejidos de los seres humanos, lo que lo convierte en un agente carcinógeno comprobado (ATSDR, 2012).

Se puede concluir que el cromo en su estado de oxidación (0) es inerte, el cromo (III) es irritante a altas concentraciones que son diferentes para cada compuesto, y el cromo (VI) es irritante, mutagénico, teratogénico y cancerígeno para todos sus compuestos con efectos severos según la exposición sea mayor en tiempo, especie y cantidad. Es debido a esto que al trabajar con cromo (III) y cromo (VI) se deben usar mascarillas con sello hermético o filtro de vapores orgánicos, guantes de látex o acrilonitrilo según los compuestos a manejar, lentes, bata así como la protección y cuidados convenientes para evitar el contacto directo y la adsorción cutánea de las soluciones o compuestos sólidos del cromo, para evitar el daño por inhalación es preferible manejar esta sustancia como solución patrón o como solución del ion de interés dada su baja volatilidad y presión de vapor a temperatura ambiente. a través de sus compuestos iónicos según convenga para la experimentación, en el caso de desecho de las soluciones y residuos el cromo debe ser reducido a cromo (III) si este se encontrara en su forma hexavalente, para evitar los efectos extremadamente irritantes, carcinógenos, mutagénicos y teratogénicos que el cromo (VI) presenta, y si las concentraciones de los residuos de cromo (III) son excesivas podría recuperarse el metal como cromo (0) y almacenar como un residuo sólido peligroso debido a que de esta manera se concentra el metal en su forma inerte para los organismos vivos. Las medidas anteriormente mencionadas son los puntos a observar si se desea o se requiere trabajar con estatutos de bioética y bioseguridad.

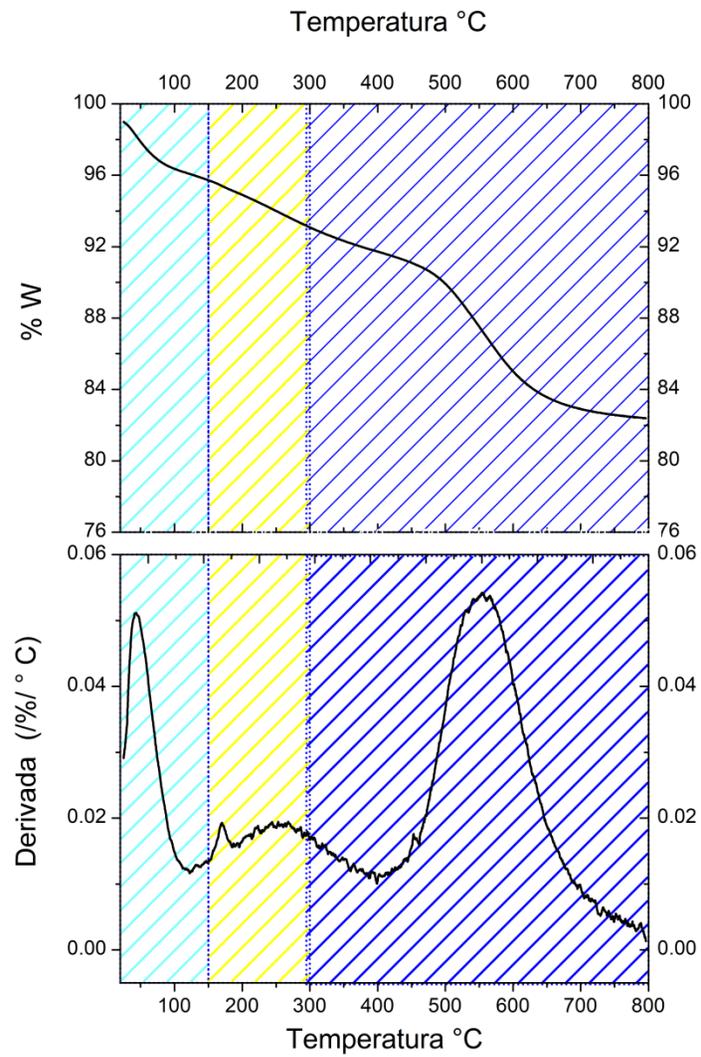
A.2. Termogramas



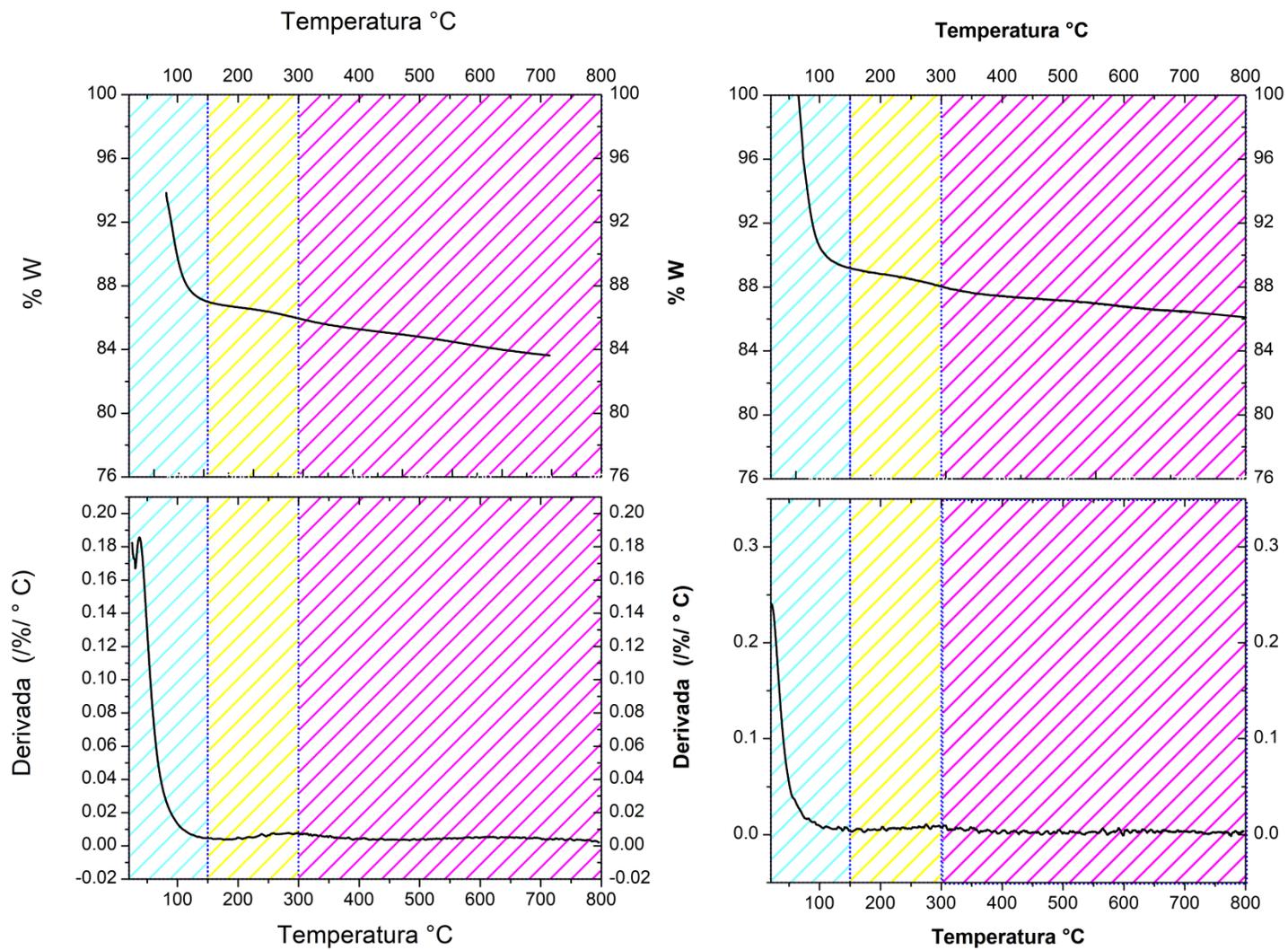
A. 1 Termogramas del primer y segundo lote de SBA-15.



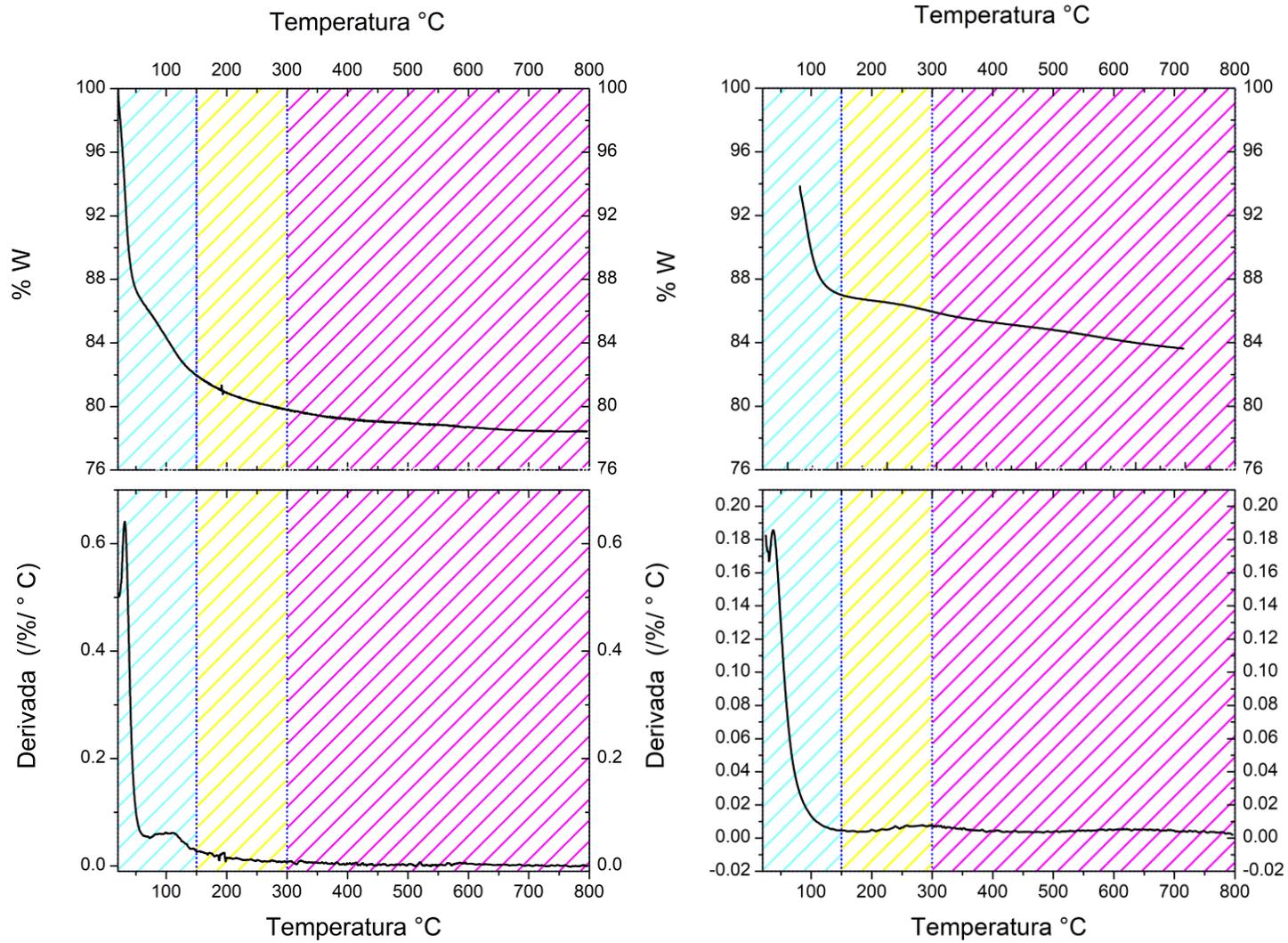
A. 2 Termogramas de lo tercer y cuarto lote de SBA-15.



A. 3 Termograma de un lote de SBA-15 / NH₂ al 30 %.

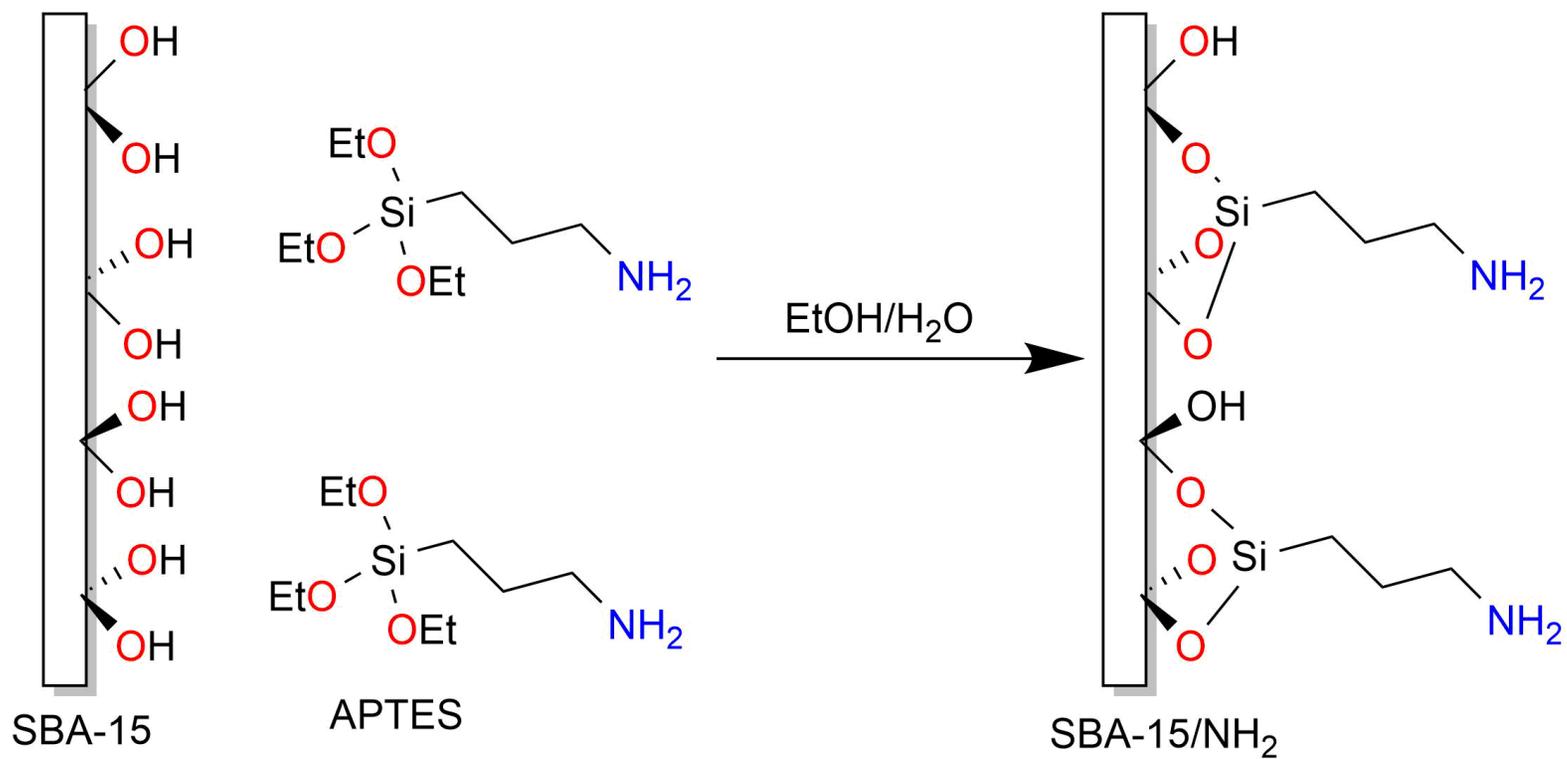


A. 4 Termograma de la SBA-15 dopada con óxido férrico al 5%(izquierda) y 10 %(derecha).

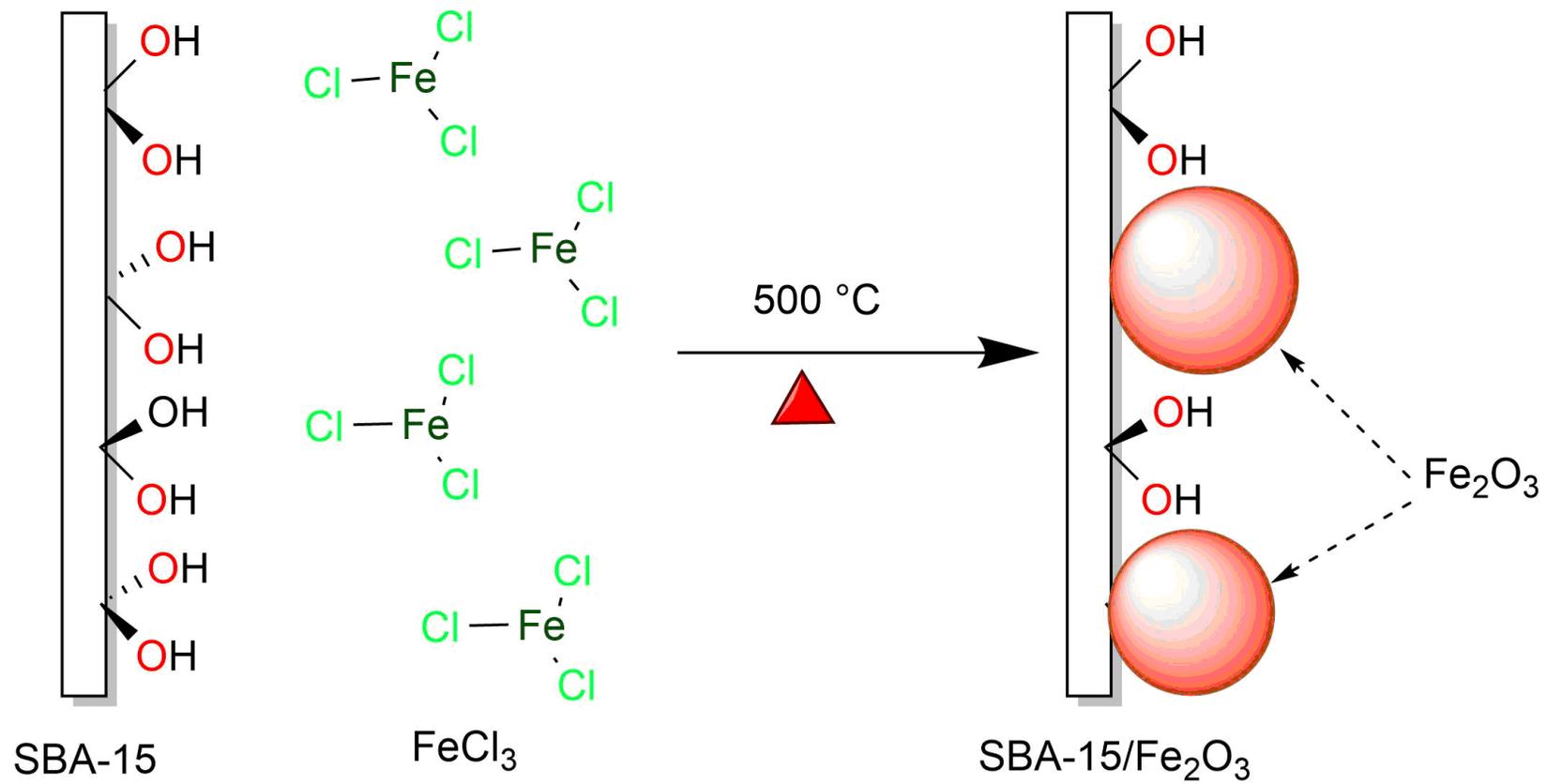


A. 5 Termograma de la SBA-15 dopada con óxido férrico al 10% (izquierda) y 20% (derecha).

A.3. Reacciones de funcionalización



A. 6 Reacción de funcionalización de la SBA-15 con grupos NH₂



A. 7 Reacción de funcionalización de la SBA-15 con Fe_2O_3