



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Maestría En Ciencia y Tecnología Ambiental

Síntesis y caracterización de esponjas mesoporosas de sílice (EMS-15) funcionalizadas con grupos amino como adsorbentes para remoción de cromo (VI) en agua

TESIS

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

Presenta:

Q. José Alan Carmona Chávez

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Querétaro, Querétaro a Enero del 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

Síntesis y caracterización de esponjas mesoporosas de sílice (EMS-15) funcionalizadas con grupos amino como adsorbentes para remoción de cromo (VI) en agua

Tesis

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

Presenta:

Q. José Alan Carmona Chávez

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Co-dirigido por:

Dra. Brenda Rogelina Cruz Ortiz

Dr. Rufino Nava Mendoza

Director

Dra. Brenda Rogelina Cruz Ortiz

Co-Directora

Dr. Víctor Pérez Moreno

Presidente

Dr. José Alberto Rodríguez Morales

Secretario

Dr. Aldo Amaro Reyes

Vocal

Centro Universitario, Querétaro, Qro
Enero 2021
México

Dedicatoria

El presente trabajo de tesis es dedicado a mi familia y amigos que brindaron su apoyo incondicional y pusieron su confianza en mí para salir adelante y poder crecer académica y personalmente.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el recurso otorgado para la realización de este proyecto (beca) con el CVU: 925656

Agradezco a los doctores que me instruyeron a lo largo de mi formación académica, así como en el desarrollo de mi proyecto como el Dr. Rufino, que me acepto como su alumno y me apoyo incondicionalmente en mi desarrollo.

A la Dra. Brenda Cruz, por volver a confiar en mi como su alumno y estar pendiente de mi desarrollo pese a la distancia.

Al Dr. José Alberto (Cheche) por su apoyo y confianza, así como los buenos momentos que se pasaron en el área de clases junto con mis compañeros.

A los Dres. Víctor y Aldo por su disposición y apoyo.

Al laboratorio del CFATA de la UNAM campus Juriquilla, por su apoyo en las caracterizaciones de mi proyecto.

Agradezco infinitamente a mi familia (mamá, papá y Nacho) porque siempre han puesto su confianza en mí para poder lograr mis objetivos.

A mis compañeros Ana, Fany, Selene, Lina, Daniel e Iván por los buenos momentos y el apoyo brindado durante estos últimos dos años.

RESUMEN

La polémica de la contaminación del agua ha sido trascendente en los últimos años debido a la presencia de metales pesados, específicamente de cromo (VI), que es tóxico para la salud y el ambiente. Una de las alternativas para la remoción de este metal es el uso de adsorbentes ya que ofrecen ventajas como una alta estabilidad y recuperabilidad. En el presente trabajo se desarrolló una Esponja Mesoporosa de Sílice (EMS-15), funcionalizada con grupos amino, en la cual se probó la capacidad de remoción de cromo (VI) en agua sintética a diferentes concentraciones evaluando su viabilidad con un diseño factorial 2^k . Se determinaron propiedades texturales, estructurales, morfológicas, presencia de grupo funcional y térmicas de del material, mediante diferentes técnicas de caracterización como difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, fisisorción de N_2 a 77 K, microscopía electrónica de barrido, y para caracterizar la eficiencia de adsorción se utilizó fluorescencia de rayos X. Los resultados de esta caracterización indicaron que la adsorción de iones ocurre principalmente entre la interacción del ion cromo (VI) y los grupos amino obteniendo eficiencias de más del 90 %. La EMS-15 sin funcionalizar presentó una capacidad de adsorción de iones de cromo (VI) de aproximadamente 30 % de remoción. Las adecuadas propiedades texturales, morfológicas y químicas de la esponja mesoporosa de sílice del tipo EMS-15 funcionalizada con grupos amino, manifestó una alta capacidad para la adsorción de cromo (VI) y con ello permitió disminuir la concentración de este metal en aguas contaminadas.

Palabras clave:

Contaminación de agua, cromo (VI), adsorbentes, EMS-15

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento

ABSTRACT

The controversy over water pollution has been significant in recent years due to the presence of heavy metals, specifically chromium (VI), which is toxic to health and the environment. One of the alternatives for the removal of this metal is the use of adsorbents since they offer advantages such as high stability and recoverability. In the present work, a Silica Mesoporous Sponge (SMS-15), functionalized with amino groups, was developed in which the chromium (VI) removal capacity was tested in synthetic water at different concentrations evaluating its viability with a 2^k factorial design. Textural, structural, morphological, functional group and thermal properties of the material were determined by different characterization techniques such as X-ray diffraction, infrared spectroscopy, $N_2 - 77K$ physisorption, scanning electron microscopy, and X-ray fluorescence was used to characterize the adsorption efficiency. The results of this characterization indicated that ion adsorption occurs mainly between the interaction of the chromium (VI) ion and the amino groups obtaining efficiencies of more than 90 %. The non-functionalized SMS-15 had a chromium (VI) ion adsorption capacity of approximately 30 % removal. The adequate textural, morphological and chemical properties of the silica mesoporous sponge type SMS-15 functionalized with amino groups, showed a high capacity for the adsorption of chromium (VI) and thus allowed to decrease the concentration of this metal in contaminated water.

Keywords:

Water pollution, chromium (VI), adsorbents, SMS-15

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÍNDICE DE TABLAS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
1. INTRODUCCIÓN.....	2
2. JUSTIFICACIÓN	4
3. ANTECEDENTES.....	6
3.1. Contaminación del agua.....	6
3.2. Características de los metales pesados.....	6
3.3. Fuentes de emisión de metales pesados.....	7
3.4. Características fisicoquímicas del cromo.....	8
3.4.1. Fuentes de contaminación por cromo (VI).....	8
3.4.2. Contaminación ambiental por cromo (VI)	9
3.4.3. Riesgo de la salud por exposición al cromo (VI).....	9
3.5. Técnicas de remoción de cromo (VI) en agua	10
3.5.1. Tratamiento primario.....	10
3.5.2. Intercambio iónico.....	12
3.5.3. Ósmosis inversa	12
3.5.4. Adsorción.....	12
3.6. Materiales adsorbentes naturales y sintéticos	13
3.6.1. Materiales mesoporosos de sílice.....	13
3.6.1.1. Síntesis de materiales mesoporosos de sílice	14
3.6.1.2. Proceso sol-gel	15
3.6.1.3. Formación de la meso estructura	16
3.7. Características de los materiales mesoporosos del tipo EMS-15.....	17

3.8. Grupos amino y su pH.....	18
3.9. Enlace entre cromo (VI) y grupos amino	18
3.10. Eficiencia de los materiales mesoporosos del tipo EMS-15 funcionalizados con grupos amino para remoción de cromo (VI)	18
4. HIPÓTESIS	20
5. OBJETIVOS	21
5.1. Objetivo general	21
5.2. Objetivos específicos	21
6. METODOLOGÍA.....	22
6.1. Síntesis de los materiales mesoporosos del tipo EMS-15.....	22
6.2. Funcionalización con grupos amino de la EMS-15.....	23
6.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG).....	25
6.3.3. Difracción de rayos X (DRX).....	25
6.3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	26
6.3.6. Espectroscopia infrarroja (FT-IR).....	26
6.4. Diseño experimental	26
6.5. Aplicación de la prueba experimental de adsorción en lote con diferentes variables del estado en una solución sintética de cromo (VI).....	27
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	29
7.1. Síntesis y funcionalización de las esponjas mesoporosas de sílice (EMS-15)	29
7.2. Caracterización de los materiales.....	30
7.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K (S _{BET})	30
7.2.2. Análisis termogravimétrico (ATG).....	33
7.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	35
7.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	38
7.2.5. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)	41
7.3. Diseño experimental.....	42

7.4. Aplicación de la prueba experimental de adsorción por lotes con diferentes variables de estado en una solución sintética de cromo (VI).....	48
7.4.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)	51
8. CONCLUSIONES.....	54
9. REFERENCIAS.....	56

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Propiedades fisicoquímicas del cromo.	8
Cuadro 2. Propiedades texturales de los catalizadores.	33
Cuadro 3. Dominio experimental.	43
Cuadro 4. Datos utilizados para el análisis estadístico.	43
Cuadro 5. Analisis de varianza.	44

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras de materiales mesoporosos a) MMS-41, b) MMS-48, c) MMS-50 (Kumar <i>et al.</i> , 2017).	14
Figura 2. Síntesis de materiales mesoporosos de sílice (Francisco Pérez, 2009). 15	
Figura 3. Interacciones entre las especies inorgánicas y el surfactante (Hermida <i>et al.</i> , 2008).	17
Figura 4. Esquema de síntesis de la EMS-15	23
Figura 5. Esquema de funcionalización de la EMS-15	24
Figura 6. Gel precursor de la EMS-15 y polvo de la EMS-15 calcinado.	29
Figura 7. Isotermas de adsorción – desorción de la EMS-15 y la NH ₂ /EMS-15.	31
Figura 8. Distribución de poros de la EMS-15 y la NH ₂ /EMS-15	32
Figura 9. Termograma de la EMS-15.	34
Figura 10. Termograma de la muestra NH ₂ /EMS-15.	35
Figura 11. Patrón de difracción de rayos X a altos ángulos de la (EMS-15) sin funcionalizar y funcionalizada con grupos amino (0.3NH ₂ /EMS-15).	36
Figura 12. Difractograma a bajos ángulos de la (EMS-15) sin funcionalizar y funcionalizada con grupos amino (NH ₂ /EMS-15).	37
Figura 13. Imágen MEB de la EMS-15 sin funcionalizar.	38
Figura 14. Imágen de HGSEM de la EMS-15 sin funcionalizar.	39
Figura 15. Imágen de HRTEM de la EMS-15 sin funcionalizar.	40
Figura 16. Espectros IR de: a) EMS-15 sin funcionalizar y b) 0.3NH ₂ /EMS-15.	42
Figura 17. Diagrama de pareto de efectos estandarizados.	45
Figura 18. Diagrama de pareto con comparaciones entre variables.	46
Figura 19. Gráfica de efectos principales de las variables.	48
Figura 20. Soluciones de cromo (VI) antes y después de la adsorción.	49
Figura 21. Materiales adsorbentes funcionalizados antes y después de la adsorción.	50

Figura 22. Porcentaje de remoción de cromo (VI) de los adsorbentes en muestras líquidas: con la etiqueta (concentración NH_2 /concentración de cromo (VI)/tiempo de contacto)..... 53

Figura 23. Porcentaje de cromo (VI) adsorbido en los materiales después de la adsorción: con la etiqueta (concentración NH_2 /concentración de cromo (VI)/tiempo de contacto)..... 54

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

1. INTRODUCCIÓN

La problemática de los últimos años con respecto a la contaminación de agua con metales pesados ha sido un tema preocupante. Existen cuerpos de agua contaminados con este tipo de metales en los cuales, las concentraciones sobrepasan el límite máximo permisible según la secretaría de salud con base a la NOM-001-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 1998). La exposición a estos metales por encima de los límites permisibles causa problemas al ecosistema y a la salud humana debido a que tienen la propiedad de bioacumularse. El cromo (VI) es uno de los metales más tóxicos existentes, éste tiene la propiedad de solubilizarse lo que permite transportarse y depositarse en estos cuerpos de agua con mayor facilidad. Está presente en distintas formas como iones cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) los cuales comúnmente forman parte de procesos industriales como en la de colorantes textiles y automovilísticos, así como en la preservación de la madera, entre otros (Çimen, 2015).

Existen distintos tipos de tratamiento para remover este tipo de contaminante como son la precipitación química, con técnicas electroquímicas, el intercambio iónico y la remoción por adsorción. Sin embargo, debido a sus altos costos y a una baja efectividad, se han desarrollado métodos más accesibles y más efectivos. Tal es caso del uso de materiales mesoporosos a base de sílice que por su naturaleza tienen la capacidad de adsorber las especies contaminantes como el cromo (VI) con una eficiencia mayor a la de los métodos convencionales (Su *et al.*, 2019; Walaszek *et al.*, 2018).

En el presente trabajo de tesis se sintetizó un material mesoporoso a base de sílice y se funcionalizaron con grupos amino para aumentar su eficiencia en la remoción de este metal. La síntesis se realizó con base en la metodología propuesta por Wang *et al.* (2015) por el método de Sol – Gel. Mientras que la funcionalización del material con grupos amino se realizó siguiendo el trabajo reportado por Idris *et al.* (2012) utilizando un método de coprecipitación, con el fin de obtener un material con la capacidad de realizar el tratamiento del agua y remover el cromo (VI). Los materiales se caracterizaron mediante diferentes técnicas, tales como difracción de

rayos X, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía micro Raman, isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K (S_{BET}), microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis termogravimétrico (TGA-DTG) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) con el propósito de obtener información acerca de las propiedades texturales, estructurales, morfológicas, térmicas, de la presencia de los grupos amino y de la naturaleza de los iones de cromo (VI) adsorbidos. La eficiencia de remoción de los iones de cromo (VI) se valoró mediante la técnica fluorescencia de rayos X (FRX). También, se evaluó el efecto del de pH, temperatura, concentración y tiempo de reacción sobre la eficiencia de la remoción del cromo (VI) utilizando un diseño factorial 2^k.

2. JUSTIFICACIÓN

La contaminación de agua ha crecido de manera considerable en los últimos años debido principalmente a las industrias de la curtiduría, automovilísticas, madera, etc., las cuales vierten sus desechos en los cuerpos de agua. Estas industrias utilizan distintos tipos de químicos en sus procesos los cuales son dañinos para la naturaleza, utilizan compuestos que contienen metales pesados, estos metales entran a la cadena trófica bioacumulándose en diferentes partes del cuerpo causando daños a la salud.

Uno de los metales de transición más usado en la industria es el cromo, el cual está presente en la naturaleza con dos estados de oxidación. El cromo (III) resulta ser benéfico para la salud humana en pequeñas cantidades, mientras que el cromo (VI) es un metal sumamente tóxico que puede estar presente en sales metálicas usadas como pigmentos en la industria del cuero, tratamiento de maderas, fertilizantes, en la industria de la galvanoplastia, entre otros.

El cromo es el segundo contaminante más abundante en México después del plomo el cual tiene un límite máximo permisible en agua para consumo humano de 0.05 mg L^{-1} (NOM-127-SSA1-1994). A lo largo del país existen distintos cuerpos de agua contaminados como ríos y lagos, es el caso del Río Lerma que tiene una extensión desde el Estado de México hasta Nayarit cruzando por Guanajuato, Michoacán y Jalisco. Es uno de los más largos de México y se ha encontrado que es uno de los más contaminados por distintas especies químicas como orgánicas y metálicas. Otro caso de contaminación en agua es el del municipio de Tultitlán en el Estado de México donde se encontraron residuos industriales con alto contenido de cromo (VI) en formas solubles (CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) contaminando el agua subterránea utilizada por los habitantes del pueblo causando afectaciones a la salud.

Debido a esta problemática en el país se ha fomentado el uso de diversas tecnologías para la remoción de cromo (VI) como precipitación, floculación, filtración, sedimentación, intercambio iónico, así como la ósmosis inversa. Ésta última aunque muy utilizada por su eficiencia pero tiene la desventaja de tener un

alto costo y es de difícil operación. Mientras que las otras tienen no tan buena efectividad sin mencionar que al utilizar otros productos químicos como sales de aluminio y hierro pueden causar afectaciones secundarias a la salud. Es por ello, que la técnica a utilizar para la remoción del cromo en agua de consumo humano depende de diversos factores, entre ellos la densidad de población, de la facilidad de tener acceso a ese tipo de tecnologías, así como del costo de operación. En consecuencia, como una alternativa importante para la remoción de este metal en el agua se ha desarrollado actualmente diversos materiales, entre ellos los materiales mesoporosos de sílice del tipo SBA-15 y SBA-16 funcionalizados con grupos amino. Con estos materiales se podrán construir, posteriormente, dispositivos especializados para la remoción de éste y otros metales pesados.

Por lo anterior, en el presente proyecto de tesis se propuso el desarrollo de materiales mesoporosos de sílice, del tipo EMS-15 (Esponja Mesoporosa de Sílice 15), los cuales gracias a su diámetro de poro mayor en comparación con una sílice mesoporosa del tipo SBA-15 puede funcionar como un buen soporte para funcionalizarse con grupos amino y efectuar de manera eficiente la disminución de iones de cromo (VI) en aguas contaminadas.

3. ANTECEDENTES

3.1. Contaminación del agua.

Parte de la contaminación del agua deriva en su mayoría por la actividad industrial, esto quiere decir, que mientras más crece la demanda socioeconómica, mayor es la contaminación producida por las industrias (Rahman & Singh, 2018). En estas descargas pueden estar presentes contaminantes como hidrocarburos de distintas especies las cuales suelen ser solubles y otras especies insolubles bioacumulándose con facilidad en el tejido adiposo de los organismos que están en contacto con el agua (Kim *et al.*, 2012). La contaminación microbiana también es otro problema, ya que en los desechos de aguas negras domésticas puede haber presencia de microorganismos patógenos como coliformes fecales, *Echericha coli*, *Salmonella* spp., entre otros, afectando a quienes consumen agua contaminada con estas especies. Una de las causas de contaminación microbiana es debido a la eutrofización de cuerpos acuáticos los cuales aumentan la demanda bioquímica de oxígeno provocando la absorción o ingesta de organismos acuáticos lo cual en muchas ocasiones puede provocar la muerte (Dey *et al.*, 2017). La contaminación por metales pesados es otro inconveniente debido a que son persistentes así como dañinos para la salud y el ambiente (Bhuyan *et al.*, 2017). Estos metales se concentran en los sedimentos superficiales debido a las variaciones ambientales que pueden afectar rápidamente distintos factores como pH, temperatura o bioturbación. Estos metales son altamente móviles y biodisponibles, por los que es probable que afecten rápidamente especies acuáticas (Tran *et al.*, 2017).

3.2. Características de los metales pesados.

Los metales pesados son elementos químicos de alta densidad, se encuentran naturalmente en el ambiente. Por lo general en bajas concentraciones, pueden disolverse por agentes químicos o físicos como en lixiviados, algunos

forman complejos solubles y son transportados a los ecosistemas hasta incorporarse en una cadena trófica (Londoño *et al.*, 2016).

De acuerdo a su interrelación con los seres vivos, se distinguen dos grupos dentro de los metales pesados. Un grupo de oligoelementos o micronutrientes que se requieren en pequeñas cantidades para el funcionamiento de sistemas enzimáticos. Entre ellos se encuentran el cobre, hierro, selenio y zinc, entre otros, que a su vez pueden ser tóxicos si se incrementa la concentración a la cual se exponen los organismos. El otro grupo son los metales pesados sin función biológica conocida, los que originan efectos tóxicos a partir de determinadas concentraciones. También tienen la propiedad de ser persistentes en el ambiente y bioacumularse, haciendo que su concentración en un organismo vivo, tienda con el tiempo, a superar la concentración del elemento en el ambiente. En este grupo se encuentran el arsénico, cadmio, cromo, plomo, mercurio, cobre, níquel, selenio y zinc (Méndez *et al.*, 2008).

3.3. Fuentes de emisión de metales pesados.

Las emisiones de metales pesados a la atmósfera se asocian con fuentes naturales y antropogénicas, estas últimas son las de mayor importancia en las áreas urbanas (Méndez *et al.*, 2008).

Estos metales son encontrados en suelo y por ende en los cultivos dados en él como frutos y vegetales. Por el carácter acumulativo y de permanencia de los metales pesados, estos se pueden encontrar en el organismo humano además de los diversos compartimentos ambientales como agua, aire, suelo, flora y fauna. Los metales pesados pueden incorporarse al cuerpo humano a través del agua potable, ya sea por ingestión o por absorción dérmica durante una ducha o baño (Mejía *et al.* 2013).

Adicionalmente, pueden ser ingeridos, inhalados o absorbidos dérmicamente a partir de las partículas de polvo suspendidas, que provienen de los suelos contaminados y pueden actuar como potentes tóxicos tanto para los seres humanos como para los ecosistemas, según cuáles sean sus vías y tiempo de

exposición, la dosis absorbida y la naturaleza química del metal de transición (Dufol, 2003).

3.4. Características fisicoquímicas del cromo.

El cromo es un metal de transición que tiene diferentes estados de oxidación (II a VI) de los cuales solo el cromo (III) y el cromo (VI) son estables en la naturaleza. El cromo (III) es la especie menos tóxica y la más común que está presente en la naturaleza ya que es importante para el metabolismo glucídico de los humanos, contribuyendo a la sensibilidad de la glucosa con respecto a la insulina. Por otra parte existe el cromo (VI), esta especie difícilmente se encuentra en la naturaleza, pero es una especie tóxica y muy soluble en agua, las propiedades fisicoquímicas de este elemento están mostrados en el Cuadro 1 (Maleki *et al.*, 2015; Nordberg, 2012).

Cuadro 1. Propiedades fisicoquímicas del cromo.

Propiedad	Valor
Símbolo químico	Cr
Numero atómico	24
Grupo/Periodo	6/4
Aspecto	Plateado metálico
Densidad	7140 kg m ⁻³
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Estructura cristalina	Cúbica centrada en el cuerpo
Punto de fusión	2130 K
Punto de ebullición	2945 K
Electronegatividad	1.66

(Nordberg, 2012)

3.4.1. Fuentes de contaminación por cromo (VI)

El cromo (VI) es uno de los principales contaminantes del ambiente, el cual es descargado a cuerpos de agua principalmente por la actividad industrial sin un tratamiento previo. La mayor parte de los sistemas de tratamiento de agua no separan los efluentes urbanos de los industriales. Para el tratamiento de estas

aguas es difícil remover el cromo (VI) ya que los sistemas convencionales para desinfuncionalización como lo son el tratamiento primario y el secundario tienen un rendimiento medio al momento de remover este metal (Arauzo *et al.*, 2003).

Esta contaminación proviene de sales como pigmentos y tintes, de la industria del cuero, galvanoplastia o procesamiento de metales para la preservación de la madera o la inhibición de la corrosión así como de la fabricación de pesticidas (Kumari *et al.*, 2015).

3.4.2. Contaminación ambiental por cromo (VI)

La contaminación tanto del agua como del suelo por cromo es un problema importante y a escala mundial, existe una gran amenaza por este metal debido a su disponibilidad en el estado de oxidación hexavalente, el cual, es la especie más tóxica. A raíz de este problema se ha establecido un límite máximo permisible de este metal de para el consumo humano de 0.05 mg L^{-1} (Economou *et al.*, 2014; NOM-127-SSA1-1994). En el caso del agua subterránea, es importante debido a que la mayoría de los países dependen de ella para la agricultura y su consumo humano, las descargas de industria en el medio ambiente han provocado un aumento en la contaminación del agua subterránea (Ali *et al.*, 2018).

3.4.3. Riesgo de la salud por exposición al cromo (VI)

Debido a la alta movilidad y elevada toxicidad en zonas en donde la concentración de cromo excede los límites máximos permisibles es posible que cause grandes daños a la salud ya que el cromo es bioacumulable. La exposición a él puede causar diarrea, dermatitis, náuseas, daño hepático así como daño renal, hemorragias internas. El contacto con la piel puede causar daños agudos como alergias, dermatitis y necrosis cutánea. Además, la inhalación puede provocar sensibilización respiratoria (asma) y la predisposición al cáncer (Ali *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2018).

3.5. Técnicas de remoción de cromo (VI) en agua

A lo largo de los años se han implementado diversas formas para el tratamiento de metales pesados como el cromo (VI) las cuales tienen diferente naturaleza desde la oxidación y reacción química de las especies químicas hasta la remoción por adsorción (Ivan *et al.*, 2015). Estas técnicas tienen distintas clasificaciones como los métodos como la filtración por membrana la cual tiene gran eficiencia, es una técnica no selectiva y fácil de operar y es utilizada en el tratamiento de agua potable (Zhang *et al.*, 2018). Otro tipo de tratamientos es la electrodiálisis el cual remueve componentes iónicos con membranas selectivamente permeables en un campo eléctrico constante (Trevisan *et al.*, 2000). Algunas otras tecnologías clásicas para la de metales pesados presentes en aguas residuales son los nanotubos de carbono, el intercambio iónico, coagulación y floculación, la precipitación química, la fotocatalisis y los materiales adsorbentes como el carbón activado (Camel *et al.*, 1998; Ivan *et al.*, 2015) .

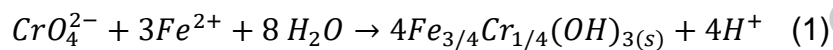
3.5.1. Tratamiento primario

Coagulación

Es un proceso de tratamiento por el cual las cargas eléctricas de las sustancias coloidales disueltas o suspendidas son neutralizadas con la adición de sustancias insolubles en agua. Lo que permite la formación de partículas mayores o aglomerados que pueden ser eliminadas por sedimentación o filtración (Angel, 2017).

En el proceso de coagulación se ajusta el pH mediante la adición de ácidos (clorhídrico, sulfúrico) o de bases (hidróxido de sodio, hidróxido cálcico) y se añaden al agua agentes coagulantes (sales de hierro o aluminio). Estas sales dan lugar a cationes multivalentes que compensan la carga negativa de las partículas coloidales y por lo tanto eliminan las fuerzas de repulsión entre ellas, facilitando su coalescencia para dar lugar a las partículas de mayor tamaño (Angel, 2017). El

tratamiento de remoción de cromo por coagulación se realiza con sulfato de hierro (FeSO_4), es usado para reducir de cromo (III) y cromo (VI) mediante la oxidación de hierro (II) a hierro (III) los cuales reaccionan con hidróxido de hierro los cuales son usados como agente de absorción del cromo. Éste puede ser totalmente removido del agua cuando es combinado con sedimentación seguido de filtración bajo condiciones específicas como un pH por encima de 6.5, la reacción global redox entre el cromo (VI) y el hierro (II) (Dominguez *et al.*, 2018) es la siguiente (Ecuación 1):



Floculación

Consiste en una agitación suave y lenta, se añaden agentes floculantes (poli electrolitos) con el fin de aglutinar las partículas formadas en la coagulación para dar lugar a la formación de flocos de mayor tamaño (Angel, 2017).

Sedimentación

Proceso físico en el que los sólidos en suspensión presentes en el agua son removidos o separados del fluido, debido al efecto de la gravedad (Kato *et al.*, 2018).

Filtración

El agua sobrenadante de la etapa de sedimentación, se somete a filtración, la cual consiste en hacer pasar el agua, que todavía contiene materias en suspensión no separadas en la sedimentación a través de un lecho filtrante que permite el paso del líquido pero no el de las partículas sólidas, las cuales quedan retenidas en el medio filtrante. Los medios filtrantes más utilizados son la arena y el carbón activo granular (Cristina *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2019).

3.5.2. Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso físico y químico que consiste en la remoción de iones de una especie dada en solución transfiriéndolos a un material sólido llamado intercambiador iónico, que se encuentran almacenados en un intercambiador de iones llamado resina (Cristina & Camacho, 2011).

3.5.3. Ósmosis inversa

El fenómeno de la ósmosis se basa en el equilibrio entre dos fluidos separados por una membrana permeable, el fluido de menor concentración se moverá a través de la membrana hacia fluido de mayor concentración. Posteriormente, el contenido en agua será mayor en uno de los lados de la membrana. La diferencia de altura entre ambos fluidos se conoce como presión osmótica (Cristina & Camacho, 2011).

Si se utiliza una presión superior a la presión osmótica, se produce el efecto contrario. Los fluidos se presionan a través de la membrana mientras que los sólidos disueltos quedan atrás. Para poder purificar el agua necesitamos llevar a cabo el proceso contrario al de la ósmosis convencional, es lo que se conoce como ósmosis inversa. Las unidades de ósmosis inversa eliminan una cantidad considerable de la mayoría de sustancias químicas inorgánicas, la mayoría de microorganismos, y muchas sustancias químicas orgánicas (Japas *et al.*, 2015).

Existe una gran demanda del recurso agua para consumo humano, sin embargo muchos de los procesos de tratamiento del agua entre ellos la osmosis inversa son costosos y requieren gran cantidad de capital humano para su realización. Por tal motivo es recomendable el diseño de un proyecto sostenible de un tratamiento para una solución viable económicamente y una eficiencia adecuada del agua (Arsalan *et al.*, 2018; Japas *et al.*, 2015).

3.5.4. Adsorción

El proceso de adsorción es un método fisicoquímico utilizado para la eliminación de metales pesados y contaminantes la cual no requiere condiciones específicas como de alta temperatura o alta presión. Ésta técnica presenta una alta remoción de contaminantes debido a la estructura (propiedades texturales superficiales) de los materiales adsorbentes. Precisamente, uno de los métodos más empleados para el tratamiento de aguas es la adsorción con carbón activado debido a su alta eficiencia, simplicidad de diseño y de fácil operación, ya que contiene propiedades texturales porosas que son eficientes en la remoción del cromo (Kar, 2013).

3.6. Materiales adsorbentes naturales y sintéticos

Existe gran variedad de materiales adsorbentes los cuales tienen la misma finalidad, estos materiales pueden estar presentes en la naturaleza o ser sintetizados en un laboratorio. Algunos materiales adsorbentes naturales son arcillas o arenas encontradas en el suelo, las cuales tienen la desventaja de que pueden contener otros minerales que no son adecuados para estas aplicaciones. Dentro de los materiales sintéticos podemos encontrar copolímeros, materiales inorgánicos como zeolitas, cenizas volantes, materiales a base de sílice o carbón activado (Pyrzynska, 2018), aluminosilicatos, caolinita, entre otros. Para la aplicación de estos materiales sintéticos se debe tener el control específico en su síntesis para que pueda obtener las propiedades necesarias al que están destinados (Osuna, 2018; Pyrzynska, 2018).

3.6.1. Materiales mesoporosos de sílice

Los materiales mesoporosos de sílice fueron descubiertos en 1990 por investigadores japoneses y fueron sintetizados en 1992 en Móvil Corporation Laboratories, los cuales fueron nombrados como tamices moleculares. Éstos materiales tienen poros cilíndricos regulares con diámetros de entre 2 y 3 nm y una

superficie de entre 700 y 1500 m² g⁻¹ (Figura 1), de alta estabilidad química y térmica, siendo útiles para funciones como catálisis y adsorción (Kumar *et al.*, 2017).

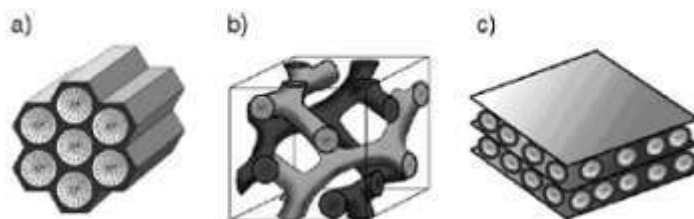


Figura 1. Estructuras de materiales mesoporosos a) MMS-41, b) MMS-48, c) MMS-50 (Kumar *et al.*, 2017).

Este tipo de materiales ha llamado la atención de los investigadores debido a su alto rendimiento en el tratamiento de aguas residuales y que a diferencia de las zeolitas estos materiales tienen en sus poros sílice (amorfa) en lugar de ser cristalinos. Las paredes de estos materiales están repletas de partículas amorfas procedentes de la hidrólisis de la fuente de sílice y su posterior condensación. Esta malformación es debido a que quedan átomos en las paredes del grupo silanol (OH) debido a la síntesis (Pérez, 2009).

3.6.1.1. Síntesis de materiales mesoporosos de sílice

Los materiales mesoporosos pueden ser sintetizados por diferentes técnicas, como el proceso sol-gel, técnicas asistidas por microondas, entre otras. La síntesis de estos materiales se basa en la interacción de diferente naturaleza en medio acuoso con una fase inorgánica (precursor silíceo) y la otra orgánica de naturaleza micelar. La parte orgánica, por lo general es formada por agentes tensoactivos o surfactantes que se caracterizan por ser moléculas de carácter anfipático. Tal y como se muestra en la Figura 2, es decir, que tienen un extremo hidrofóbico y otro extremo hidrofílico. Para que la síntesis de estos materiales sea exitosa, es necesario que exista una fuerte interacción entre el precursor de sílice y

el surfactante y de que tengan el pH adecuado (Diagboya & Dikio, 2018; Kumar *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2015; Yokoi *et al.*, 2012).

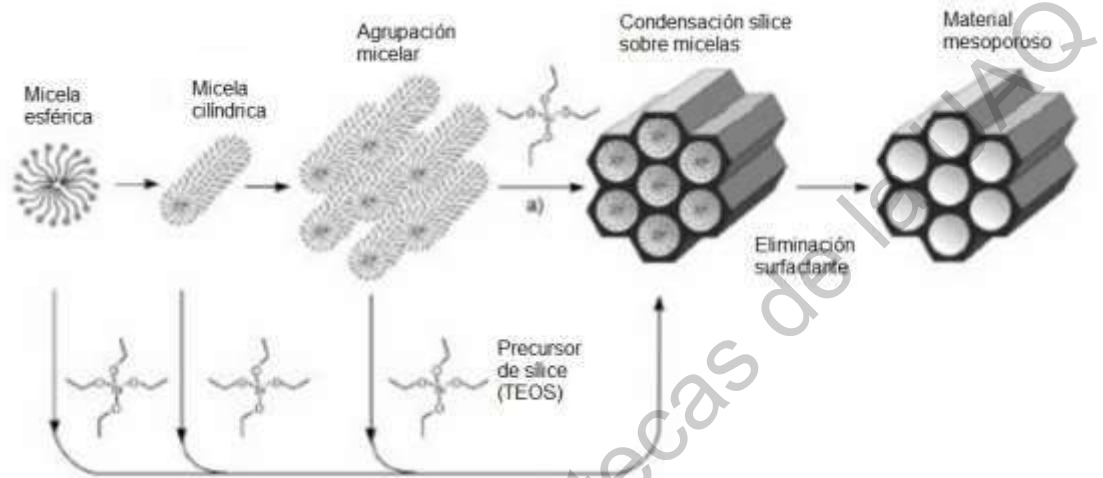


Figura 2. Síntesis de materiales mesoporosos de sílice (Francisco Pérez, 2009).

3.6.1.2. Proceso sol-gel

El proceso sol-gel es una técnica que se utiliza ampliamente en la ingeniería cerámica, otro nombre que se utiliza es la deposición de solución química. En la etapa inicial se prepara una suspensión coloidal llamada sol y después se lleva a cabo una gelificación del sol para formar una red en fase líquida continua. Los precursores utilizados suelen consistir en un elemento metálico central rodeado de varios ligandos reactivos (generalmente grupos alcoxilos). El material de partida se procesa para formar un óxido que puede dispersarse y formar un sol en contacto en agua o ácido diluido, el líquido se elimina mediante la transición de sol/gel. Después de esto se calcina lo que provoca la formación de los óxidos, las reacciones implicadas se basan principalmente en la hidrólisis que sigue a la condensación de los hidróxidos metálicos (Kumar *et al.*, 2017; Lorrane *et al.*, 2017).

3.6.1.3. Formación de la meso estructura

Un factor importante en la síntesis de las mesoestructuras ordenadas son las interacciones atractivas entre el surfactante orgánico y el precursor inorgánico (Polarz et al., 2015). Una posible forma de clasificar este tipo de interacciones es considerar que la cabeza polar del surfactante se enlaza al precursor inorgánico. Huo y col. 1994, propusieron cuatro rutas posibles para la síntesis de ordenamientos mesoestructurados (Figura 3) bifásicos entre el surfactante y la parte inorgánica basadas en el tipo de interacción específica entre un precursor inorgánico (I) y cabeza polar del surfactante (S). Ellos identificaron tres criterios para la formación de las estructuras mesoporosas inorgánicas.

Estas interacciones se clasifican como (Figura 3):

Interacción iónica S^+I^- . Esta ruta implica atracciones electrostáticas entre surfactante catiónico (S^+) y especies inorgánicas aniónicas (I^-).

Interacción iónica S^-I^+ . Esta ruta implica fuerzas electroestáticas entre surfactante aniónico (S^-) y especies inorgánicas catiónicas (I^+). El punto isoeléctrico de la sílice, es decir, el pH en el que su carga cero es igual a 2. Al emplear un pH inferior, el precursor inorgánico es catiónico (I^+), por lo que el surfactante empleado suele ser un anión sulfónico (X^-).

Interacción iónica $S^+X^-I^+$ y $S^-X^+I^-$. Ambas rutas implican interacciones mediadas por contra iones para poder permitir el ensamblaje de especies catiónicas o aniónicas inorgánicas mediante aniones halogenuro $S^+X^-I^+$ o cationes alcalinos $S^-X^+I^-$, respectivamente.

$S^-X^+I^-$ = Conjunto de especies aniónicas o catiónicas donde X^+ = haluros

$S^+X^-I^+$ = Conjunto de especies aniónicas o catiónicas donde X^- = iones de metales alcalinos (Huo *et al.*, 2014; Sayari & Liu, 1997).

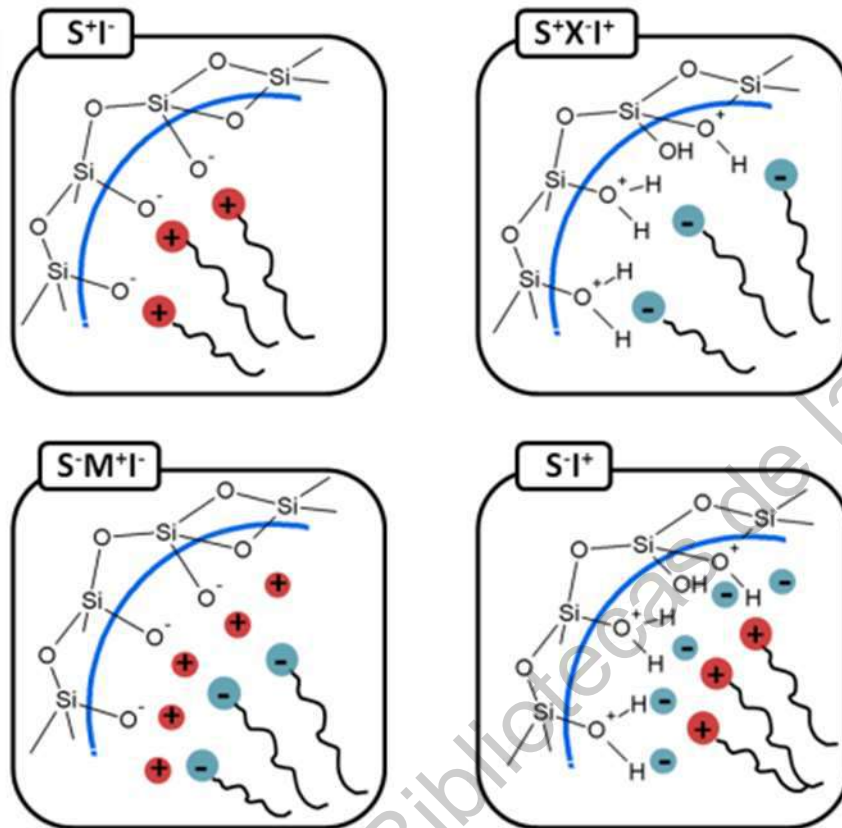


Figura 3. Interacciones entre las especies inorgánicas y el surfactante (Hermida *et al.*, 2008).

3.7. Características de los materiales mesoporosos del tipo EMS-15

Los materiales del tipo esponja de sílice pertenecen a la familia de materiales mesoporosos los cuales tienen características como material adsorbente debido a su tamaño bien definido de poros con grandes áreas superficiales de alrededor de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Se destacan principalmente por tener una forma hexagonal en los poros unidimensionales lo que permite el acceso a moléculas grandes lo cual hace que sea un material altamente efectivo para la remoción de contaminantes sin mencionar su alta estabilidad química y térmica. Son comúnmente obtenidos por síntesis hidrotérmica utilizando hidróxido de sodio o amoníaco con tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice (Lacerda *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015).

3.8. Grupos amino y su pH

La preparación de materiales adsorbentes mediante la inmovilización de grupos amino supone una eficiencia mayor a la de otros métodos e incluso que el mismo material sin la adición de estos grupos amino. Se han realizado muchos estudios de adición a este tipo de materiales con moléculas orgánicas como el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTES), la etilendiamina (ED), y uno de los más utilizados el N-[3-(trimetoxisilil) propil] dietilentriamino (DT). La basicidad y la nucleofilicidad de las aminas está determinada por el par de electrones no compartidos del nitrógeno, debido a este par. Las aminas son compuestos que se comportan como bases de Lewis y nucleófilos ya que tienen una hibridación sp^3 dejando un par de electrones libres, la literatura hace énfasis que la efectividad de remoción del cromo (VI) es más favorable en medio básico con un $pH > 6$ (Pérez, 2009; Idris *et al.*, 2012; Knowles *et al.*, 2005; Su *et al.*, 2019).

3.9. Enlace entre cromo (VI) y grupos amino

El enlace entre el cromo y los grupos amino se basa en la teoría de ácidos y bases de Lewis en la que el cromo actúa como un ácido aceptando electrones y el grupo amino actúa como una base donando los electrones. Por otro lado, se le denomina enlace de coordinación debido a que la especie donante adquiere una carga formal positiva y la especie receptora adquiere una carga formal negativa, este enlace tiene un alto grado de covalencia, tiene más afinidad a las especies oxigenadas y a los grupos amino (R. Chang, 2002; Idris *et al.*, 2012).

3.10. Eficiencia de los materiales mesoporosos del tipo EMS-15 funcionalizados con grupos amino para remoción de cromo (VI)

Para la remoción de cromo (VI) en agua se emplean distintas técnicas con materiales como carbón activado, zeolitas o arcillas, sin embargo, los materiales mesoporosos han tenido mayor éxito en la remoción de este metal debido a que es

mayor el porcentaje de efectividad de remoción. La efectividad de los métodos convencionales es limitada debido a las bajas capacidades de carga y baja selectividad, por ejemplo, se ha reportado que con carbón activado la remoción fue de 22.29 mg g⁻¹ y en el caso de las zeolitas la remoción fue de 10.6 mg g⁻¹. Debido a esto se ha estudiado el uso de materiales mesoporosos funcionalizados con grupos amino para cuadruplicar esta efectividad así como aumentar su selectividad para remover otros metales presentes en agua contaminada (Idris *et al.*, 2012; Mohan & Pittman, 2006).

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

4. HIPÓTESIS

Las esponjas mesoporosas de sílice del tipo EMS-15 funcionalizadas con grupos amino, poseen propiedades químicas y texturales para la adsorción de cromo (VI) y con ello se disminuirá la concentración de este metal en aguas contaminadas.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Evaluar la capacidad de adsorción de cromo (VI) en agua contaminada mediante esponjas mesoporosas de sílice (EMS-15) funcionalizadas con grupos amino.

5.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar por el método Sol – Gel y funcionalizar a concentraciones de 0.1 a 0.3 moles de grupos amino las esponjas mesoporosas de sílice (EMS-15).
2. Determinar las propiedades texturales, estructurales y térmicas de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15 funcionalizadas con grupos amino.
3. Evaluar la eficiencia de las esponjas mesoporosas del tipo EMS-15 funcionalizadas con grupos amino, para la remoción de cromo (VI) en agua contaminada con un diseño factorial 2^k .
4. Establecer una relación funcional entre las propiedades texturales, estructurales y térmicas de los materiales adsorbentes con su eficiencia en la adsorción de cromo (VI) en agua contaminada.

6. METODOLOGÍA

6.1. Síntesis de los materiales mesoporosos del tipo EMS-15

La síntesis de la EMS-15 se realizó mediante el proceso Sol-Gel siguiendo el procedimiento de Wang *et al.*, (2015). Se pesaron 4.8 g del surfactante Pluronic P123 y se disolvieron con 75 mL de una solución 4 M de $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ y 112 mL de agua desionizada a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron 5.8 mL de mesetileno (agente de hinchamiento) manteniendo la solución con agitación constante durante 3 h para asegurar su disolución completa. Entonces, se agregaron 8 mL de TEOS (tetraetilortosilicato), iniciando el proceso Sol-Gel en donde la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura constante de 35 °C en una parrilla (Thermo Scientific Cimarec) durante 24 h. Al finalizar las 24 h se llevó a cabo el proceso de madurado pasando la mezcla de reacción a un recipiente de polipropileno, la cual se introdujo en un horno (Lindberg Blue M 1100) durante 24 horas a 80 °C y se dejó enfriar a 25 °C.

Posteriormente, se recuperó el sólido por filtración (papel Whatman No. 44) al vacío, se lavó tres veces con agua desionizada para eliminar el exceso de ácido y se dejó secar a temperatura ambiente (24 – 27°C). Para eliminar por completo el agua, se le aplicó tratamiento térmico en una mufla a 110 °C por 24 h. Posteriormente se calcinó en un horno a 550 °C por 4 h en un horno (Lindberg Blue M 1100), este proceso se realizó para eliminar las moléculas orgánicas del surfactante y del agente de hinchamiento.

En la Figura 4 se presenta un esquema del proceso obtención de la esponja mesoporosa de sílice (EMS-15).

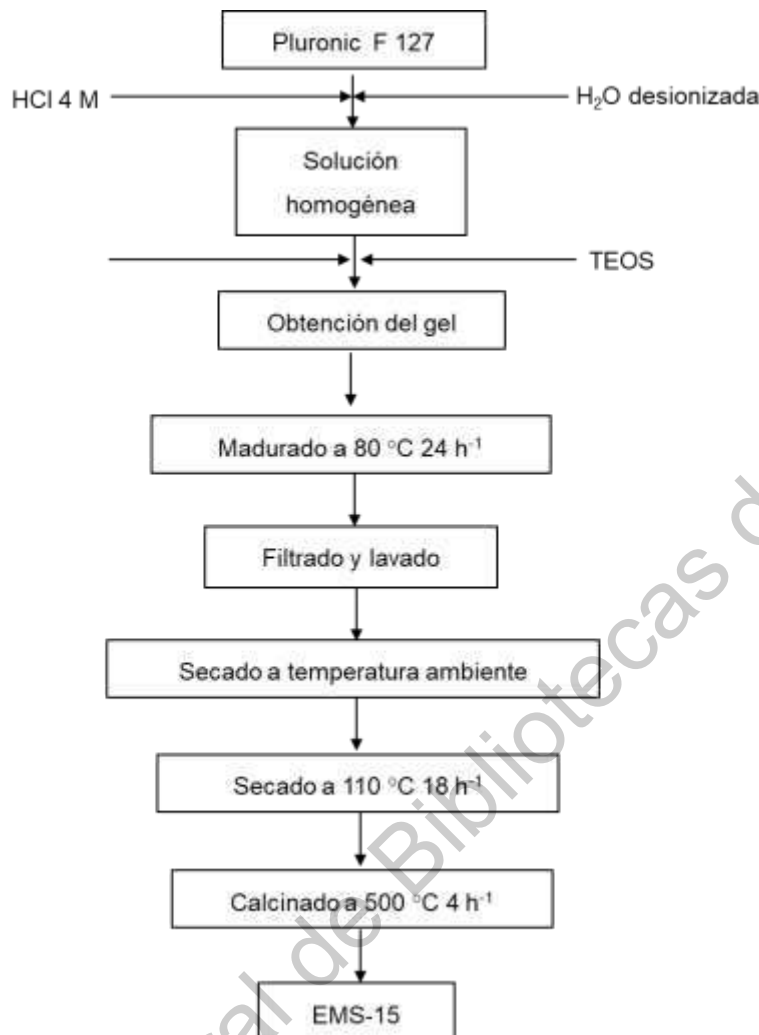


Figura 4. Esquema de síntesis de la EMS-15.

6.2. Funcionalización con grupos amino de la EMS-15

La funcionalización del material mesoporoso EMS-15 se realizó por el método *ex situ* con APTES (3-aminopropiltrietoxisilano) como el precursor del grupo NH_2 (Idris *et al.*, 2012; Xing *et al.*, 2017). Se evaluó el efecto de diferentes cantidades de este precursor (0.2, 0.3 y 0.4 mol), sobre la concentración superficial de grupos amino.

Para la funcionalización de este material se colocaron 31 mL de etanol al 96 % (v v⁻¹) con 2.9 mL de APTES para 0.3 moles de NH_2 (1.9 mL para 0.2 moles y 3.84 mL para 0.4 moles) más 2.3 g de la EMS-15 y se dejó reaccionar durante 1 h

con agitación magnética entre 500 - 700 rpm en una parrilla (Thermo scientific cimarec) para tener una distribución constante del reactivo aminado en el material. Pasada la hora se le agregaron 44 mL de agua desionizada y se dejó transcurrir otra hora, después de este tiempo se filtró (papel Whatman No. 44) al vacío y se dejó secar a temperatura ambiente (aprox. 24 – 27 °C). Finalmente, el sólido recuperado, se secó a una temperatura de 110 °C en un horno (Lindberg Blue M 1100) durante 18 h.

En la Figura 5 se presenta un esquema del proceso de funcionalización de la esponja mesoporosa de sílice (EMS-15) con grupos amino.

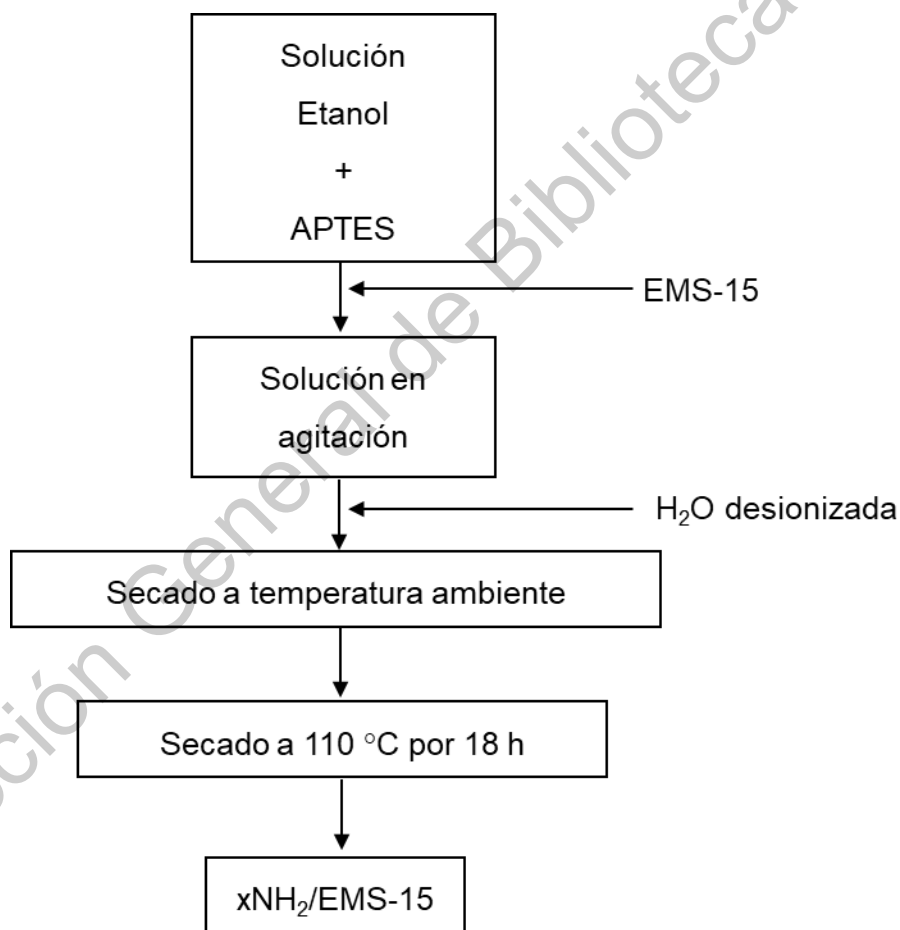


Figura 5. Esquema de funcionalización de la EMS-15.

6.3. Caracterización de los materiales

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

Las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen de poro) de los materiales (EMS-15 sin funcionalizar y funcionalizada (NH₂/EMS-15) se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (N₂) a 77 K, utilizando un Autosorb iQ2 de la marca Quantachrome. Las muestras se desgasificaron previamente a 150°C durante 18 h bajo vacío (10 – 4 mbar), para garantizar una superficie limpia y seca, libre de cualquier especie adsorbida (Brechignac, 2006).

Las áreas específicas de las muestras se determinaron de acuerdo con el procedimiento BET (Brunauer, Emmet y Teller) estándar usando datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno recopilados en el intervalo de presión relativa de equilibrio de $0.03 < P/P_0 < 0.3$. Las distribuciones de tamaño de poro se calcularon a partir de las isotermas de desorción de nitrógeno utilizando el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda). El volumen total de poros (V_p) se estimó a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido a una presión relativa de 0.98.

6.3.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico ATG/DTG permitió evaluar la estabilidad térmica de los grupos funcionales amino (NH₂) en el interior de los poros de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15. La variación del peso de las muestras respecto al aumento de temperatura en la EMS-15 y de los materiales funcionalizados se realizaron en un equipo Q500 TGA y Q2000 DSC de TA Instruments, en un rango de temperatura de 25 °C a 800 °C.

6.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

Las mediciones de difracción de rayos X (DRX) a bajos ángulos se realizaron para determinar el arreglo de los mesoporosos en la EMS-15 y en las funcionalizadas NH₂/EMS-15. Los difractogramas se registraron en un difractómetro D8 Advance de la marca BRUKER, utilizando radiación Cu K α y en el rango de 2θ de 0.5 – 5° (Thiodjio *et al.*, 2018).

6.3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La identificación de la morfología y tamaño de la partícula de la esponja de sílice mesoporosa sin funcionalizar y funcionalizada con grupos amino, se realizó mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB). Las imágenes de MEB de los materiales se obtuvieron con un microscopio HITACHI SU8200, operando a un voltaje de aceleración de 10 kV. Las muestras en forma de pastilla se colocaron en los portamuestras y se recubrieron con carbón.

6.3.5. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La presencia de los grupos funcionales amino (NH₂) en la superficie de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15, se analizó por medio de la respuesta vibracional de sus enlaces moleculares (Zhao, 2012), a través de los análisis por espectroscopía de infrarrojo. Además, se estudió una muestra de adsorbente después de la adsorción, con la finalidad de analizar la posibilidad de la formación de un enlace covalente coordinado entre los grupos amino y los iones de cromo (VI). Los espectros de vibración de FT-IR de las muestras en polvo se midieron en un espectrofotómetro Bruker Vector 33, en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹, con una resolución de 2 cm⁻¹.

6.4. Diseño experimental

Una vez preparados los materiales adsorbentes (esponja mesoporosa de sílice EMS-15 sin funcionalizar y funcionalizada con diferentes concentraciones de grupos amino), se determinó la eficiencia de adsorción de los materiales mediante un diseño de experimentos completamente al azar en un arreglo factorial 2^k . Para lo cual se establecieron como variables el pH, tiempo de contacto y concentración de grupos amino en el material adsorbente, que influyeron en el sistema de adsorción considerando como variable de salida o respuesta la concentración de iones de cromo (VI) en mg L^{-1} .

Las variables de entrada o de estado fueron consideradas como factores (K) que se utilizaron con el objetivo de medir la influencia de los K factores en el proceso y describir hubo interacción entre ellos. Cada factor se estudió a dos niveles (si está presente o no), y los experimentos contemplaron todas las combinaciones de cada nivel de un factor con todos los niveles de los otros factores (Pulido, 2008).

6.5. Aplicación de la prueba experimental de adsorción en lote con diferentes variables del estado en una solución sintética de cromo (VI)

Para las mediciones de las capacidades de remoción de los iones de cromo (VI), se prepararon soluciones acuosas sintéticas con concentraciones de 100, 50 y 20 mg L^{-1} de cromo (VI), utilizando un estándar de grado HPLC de la marca Karal. Se probó la eficiencia del material con estas concentraciones de cromo en agua evaluando las distintas variables mencionadas en el diseño experimental con el fin de encontrar las condiciones que condujeran a la mayor eficiencia de adsorción del material. La concentración de los iones de Cr (VI), antes y después de las adsorciones, se determinó por la caracterización química utilizando fluorescencia de rayos X (FRX).

6.5.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Las determinaciones del contenido de iones de cromo (VI) antes y después de la adsorción se realizaron en un equipo de fluorescencia de rayos X de la marca Bruker, modelo PUMA S2 de energía dispersiva con tubo de Ag.

Dirección General de Bibliotecas de la UAQ

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. Síntesis y funcionalización de las esponjas mesoporosas de sílice (EMS-15).

En la Figura 6 se puede observar el gel precursor de la EMS-15 recuperado por filtración y el polvo de la EMS-15 calcinado, obtenidos mediante el proceso Sol-Gel siguiendo el procedimiento propuesto por Wang *et al.*, en 2015. Utilizando el surfactante Pluronic F127 como molde de la mesoestructura y mesetileno como agente de hinchamiento para agrandar el tamaño de poro.



Figura 6. Gel precursor de la EMS-15 y polvo de la EMS-15 calcinado.

Después de obtener la EMS-15 se realizó su funcionalización superficial con grupos amino (NH_2), del cual se logró cuantificar un incremento de peso, de 2.3 g en la EMS-15 sin funcionalizar a 2.5 g en la EMS-15 después de la funcionalización obteniendo un rendimiento de 95 %. Lo que indica la incorporación de los grupos funcionales amino. La presencia de estos grupos amino se verificó mediante FT-IR, en donde efectivamente, se corrobora la presencia de estos grupos en la esponja mesoporosa de sílice EMS-15.

7.2. Caracterización de los materiales

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

En la Figura 7 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15 sin funcionalizar y funcionalizada con grupos amino NH₂/EMS-15. Como se puede ver de la Figura, tanto la EMS-15 sin funcionalizar como funcionalizada exhiben una isoterma de adsorción del tipo IV con una curva de histéresis H1 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC y que corresponde con los materiales mesoporosos (Sing *et al.*, 1982).

Las isotermas muestran una región amplia en el rango de presiones relativas ($0.45 < P/P_0 < 0.95$) que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos con una distribución relativamente amplia en diámetro y sin arreglo en los mismos. La curva de adsorción-desorción de nitrógeno de nuestro material es similar a la reportada en la literatura para un material de esponja de sílice mesoporoso derivado de una SBA-15 reportada por Wang *et al.*, 2015.

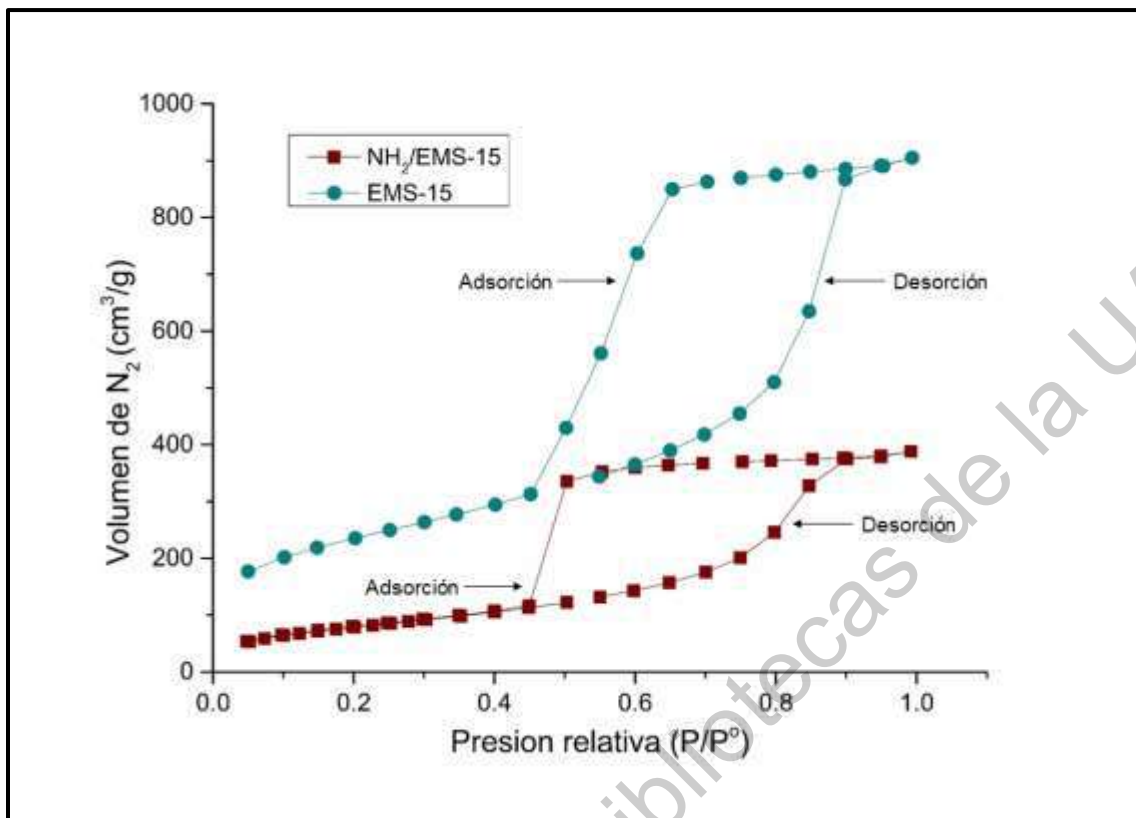


Figura 7. Isothermas de adsorción – desorción de la EMS-15 y la $NH_2/EMS-15$.

La Figura 8 presenta la distribución en el tamaño de poro tanto de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15 sin funcionalizar y de la esponja mesoporosa de sílice funcionalizada con 0.3 moles de grupos amino ($0.3NH_2/EMS-15$). La distribución se calculó con los datos de la isoterma de desorción mediante el método B.J.H (Sing *et al.*, 1985).

La EMS-15 sin funcionalizar muestra una distribución amplia en el diámetro de poro, de 35 a 70 nm, centrado aproximadamente en 50 nm.

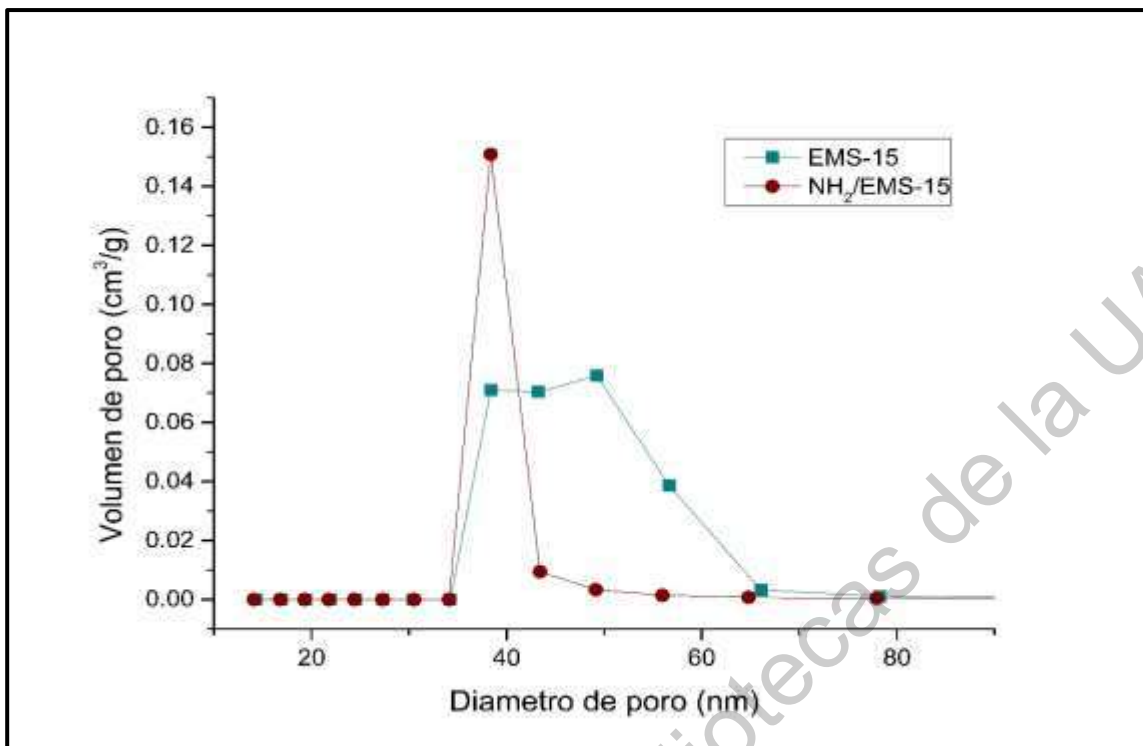


Figura 8. Distribución de poros de la EMS-15 y la NH₂/EMS-15.

La esponja mesoporosa de sílice funcionalizada con grupos amino 0.3NH₂/EMS-15, presenta una distribución más uniforme en el diámetro del tamaño de poro (de 35 a 43 nm), centrado alrededor de 40 nm, en comparación con la EMS-15 sin funcionalizar (de 35 a 70 nm). Este resultado indica que los grupos amino se han incorporado de manera uniforme en la superficie interna de los poros de la EMS-15. Resultados similares reportados en nuestro trabajo previo, se han obtenido cuando una SBA-15 se funcionalizó con grupos amino (Hernández *et al.*, 2012).

En el Cuadro 2 se presenta un resumen de las propiedades texturales (área superficial y volumen promedio de poro) de la esponja mesoporosa de sílice sin funcionalizar (EMS-15) y funcionalizada con grupos amino (0.3NH₂/EMS-15).

En ella se observa que nuestro material EMS-15 sin funcionalizar presenta una alta área superficial de 816.2 m² g⁻¹ y un alto volumen de poro de 1.4 cm³ g⁻¹.

La incorporación de los grupos funcionales amino en la superficie interna de los poros de la EMS-15 provoca una importante disminución tanto en el área superficial

como en el volumen de poro. Esta situación se puede atribuir a un posible ordenamiento y bloqueo de poros por el precursor de los grupos aminos. Sin embargo, de acuerdo con los datos obtenidos como el diámetro de poro, la alta área superficial y un amplio volumen de poro de la 0.3NH₂/EMS-15, le proporcionará al material una alta capacidad de adsorción de iones de metales pesados.

Cuadro 2. Propiedades texturales de los catalizadores.

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
EMS-15	816.20	1.40
0.3NH ₂ /EMS-15	472.6.0	0.73

7.2.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

En el siguiente termograma exhibido en la Figura 9 se pueden observar las curvas de porcentaje de pérdida de peso de la EMS-15 sin funcionalizar (curva azul) y su primera derivada (DTG, curva roja), con respecto al incremento en la temperatura, en un rango de 30 – 600 °C. Como se ve, la EMS-15 exhibe una pérdida de peso continua, con una pérdida de peso total de aproximadamente 15 % en ese rango de temperatura de 30 – 600 °C. El primer punto de inflexión en la curva de pérdida de peso, centrado en aproximadamente 55 °C (visto en la curva de la primera derivada), se puede atribuir a la deshidratación de la muestra, es decir a la pérdida de moléculas de agua fisi-adsorbidas en la EMS-15. Un segundo punto de inflexión en la curva de pérdida de peso, que se observa centrado en aproximadamente 300 °C (como se ve en la curva de la primera derivada), corresponde con la deshidroxilación de la muestra, es decir, a la pérdida de grupos -OH superficiales (Luan *et al.*, 2005).

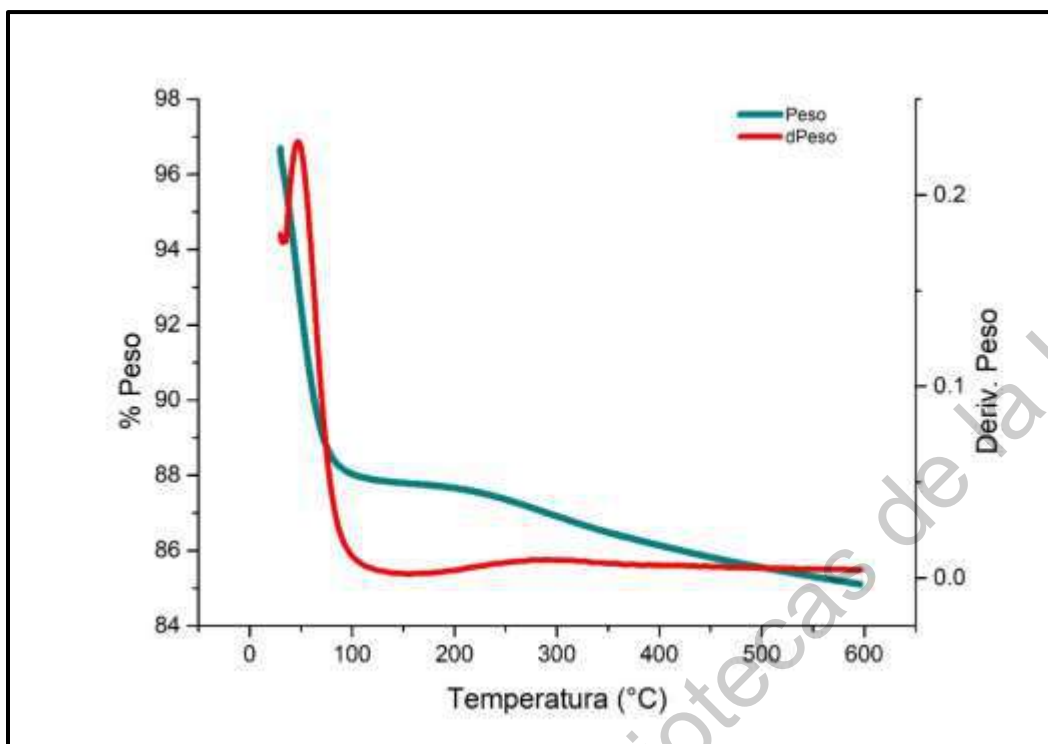


Figura 9. Termograma de la EMS-15.

En la Figura 10 se presentan las curvas de porcentaje de pérdida de peso de la EMS-15 funcionalizada con grupos amino (curva marrón) y su primera derivada (DTG, curva roja), de igual modo que con el termograma anterior (Figura 9) el análisis se realizó bajo las mismas condiciones de temperatura. La esponja mesoporosa de sílice funcionalizada 0.3NH₂/EMS-15 presenta una pérdida de peso continua de aproximadamente el 15 %. Similar al termograma de la EMS-15 sin funcionalizar, esta muestra 0.3NH₂/EMS-15 exhibe un primer punto de inflexión en la curva de pérdida de peso, centrado en aproximadamente 70 °C (visto en la curva de la primera derivada), que se atribuye a la deshidratación de la muestra, es decir a la pérdida de moléculas de agua fisi-adsorbidas en el material (Luan *et al.*, 2005). También, se observa un segundo punto de inflexión en la curva de pérdida de peso, que se observa centrado en aproximadamente 290 °C (como se ve en la curva de la primera derivada), se debe a la descomposición de los grupos amino localizados en la superficie de la EMS-15 (Gao *et al.*, 2020).

Por lo tanto, los resultados del análisis termogravimétrico confirmaron la funcionalización exitosa de la EMS-15 con APTES.

Es importante destacar, que los grupos amino empiezan a descomponerse a una temperatura de 290°C, más alto que el punto de ebullición del líquido APTES, lo que indica que ocurre una unión química entre los grupos hidróxidos (del APTES hidrolizado) y los grupos -OH de la superficie de la EMS-15, lo cual coincide con lo reportado por Gao *et al.* (2020).

Finalmente, la muestra presenta un tercer punto de inflexión, centrado alrededor de 540 °C y que se atribuye a la descomposición de residuos carbonosos.

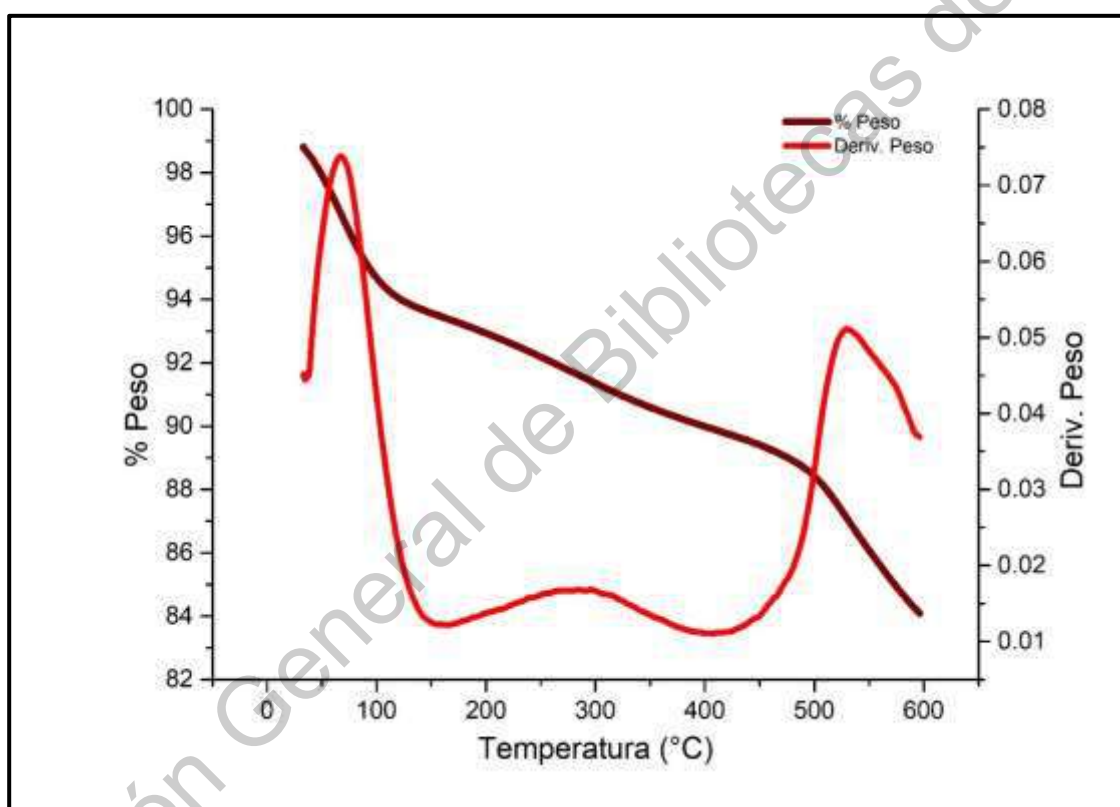


Figura 10. Termograma de la muestra NH₂/EMS-15.

7.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 11 se presentan los patrones de difracción de rayos X a altos ángulos de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15 (sin funcionalizar) y de la EMS-15 funcionalizada con grupos amino 0.3NH₂/EMS-15. En ambos difractogramas, se

puede observar una reflexión amplia e intensa centrada en aproximadamente $2\theta = 24^\circ$ característica de la sílice amorfa (SiO_2). Se corroboró esta información comparándola con el difractograma del trabajo reportado por Abrokwah *et al.* en 2016.

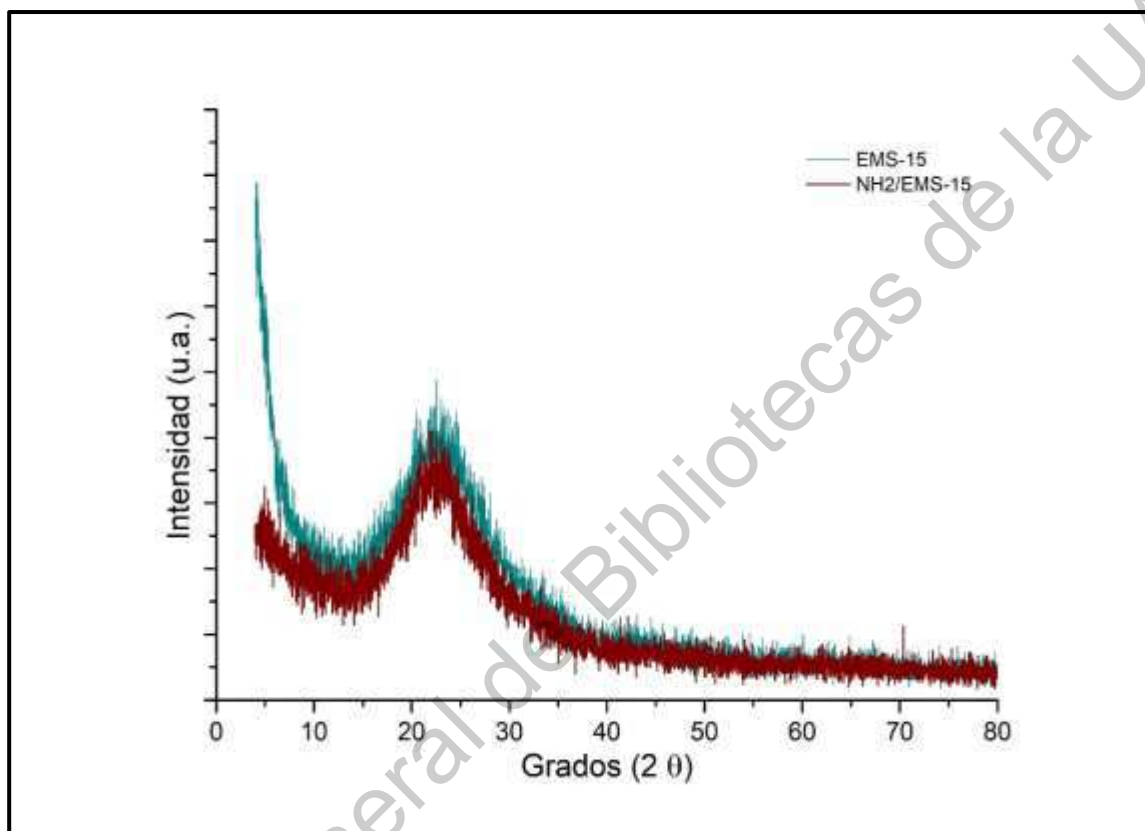


Figura 11. Patrón de difracción de rayos X a altos ángulos de la (EMS-15) sin funcionalizar y funcionalizada con grupos amino ($\text{NH}_2/\text{EMS-15}$).

La Figura 12 presenta los patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos de la EMS-15 sin funcionalizar y funcionalizada con grupos amino $\text{NH}_2/\text{EMS-15}$. En ellas se presenta una reflexión muy intensa aproximadamente centrada en 0.5° en 2θ , lo cual se asocia con el tipo de porosidad que presenta el material, en este caso, efectivamente se trata de un material mesoporoso y específicamente de una esponja mesoporosa. Con diámetros de mesoporos grandes, de alrededor de 20 hasta 50 nm. Estos resultados coinciden con los de la distribución de diámetro de poro analizada anteriormente. La presencia de los grupos amino en la EMS-15 no

provoca grandes cambios en la estructura mesoporosa de la esponja, lo que está de acuerdo con lo reportado por Goscianska *et al.* en 2017.

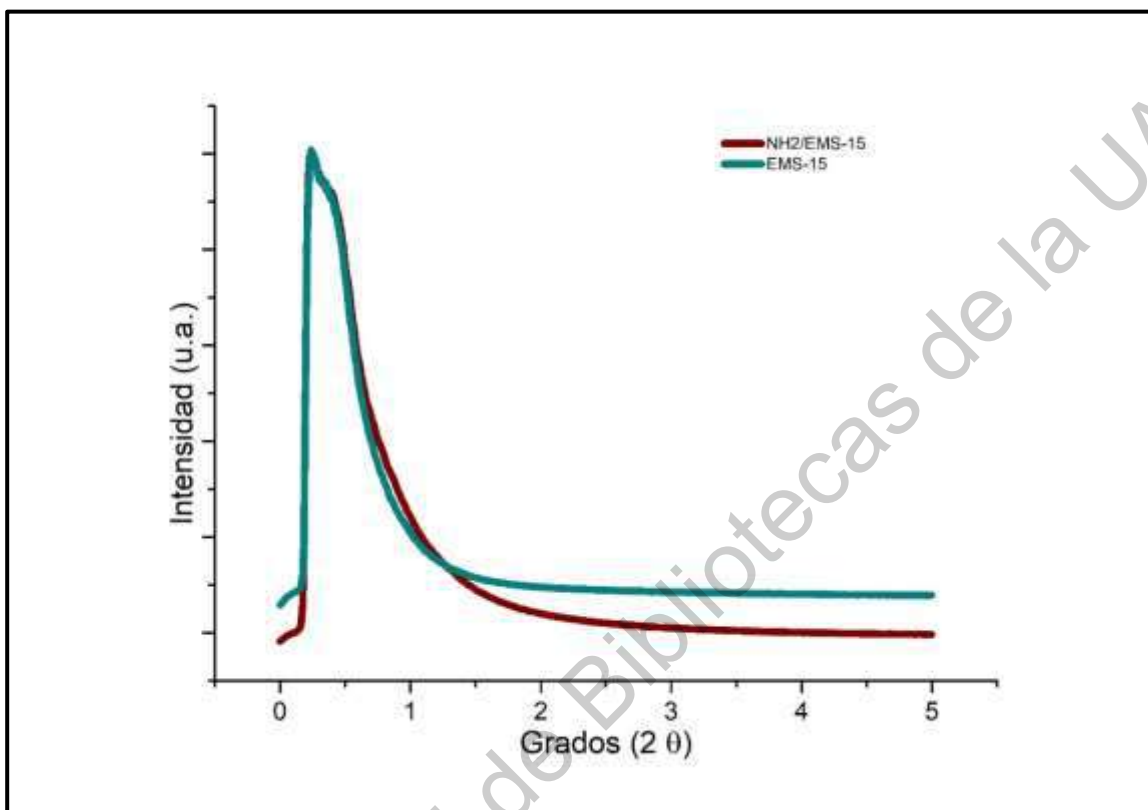


Figura 12. Diffractograma a bajos ángulos de la (EMS-15) sin funcionalizar y funcionalizada con grupos amino (NH₂/EMS-15).

7.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Figura 13 muestra la imagen de MEB de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15 sin funcionalizar, se puede observar que las partículas tienen forma de esferas de tamaño uniforme, de aproximadamente $3.5\ \mu\text{m}$ de diámetro. Cabe mencionar que este análisis no se realizó para la esponja funcionalizada, ya que no presentó un cambio en la micrografía, por lo cual solo consideré un material para poder observar las partículas del material, así como el ordenamiento de los poros de este.

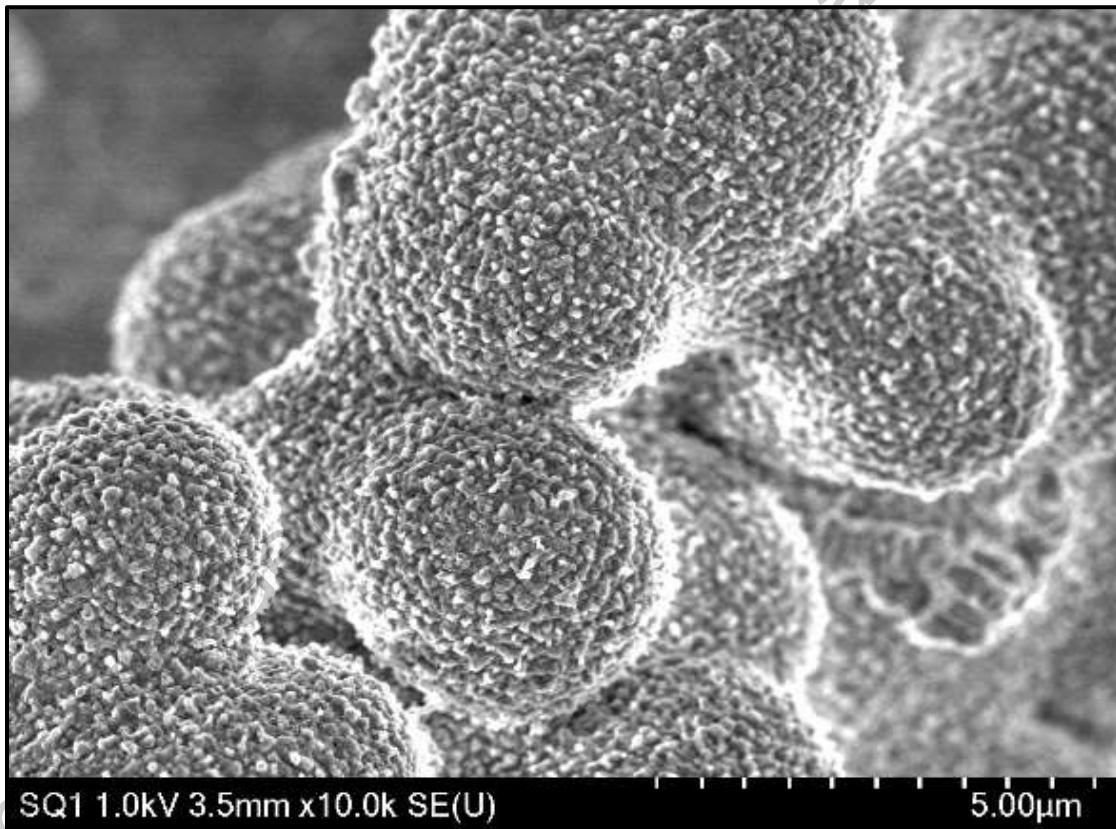


Figura 13. Micrografía MEB de la EMS-15 (partículas).

En la Figura 14 se muestra una micrografía de MEB en alta resolución (HR-MEB) de la EMS-15. En ella, se aprecia un material altamente poroso, es decir, con una alta cantidad de cavidades, con un diámetro entre 20 – 30 nm y un espesor de pared de aproximadamente 18 nm. Lo cual rectifica que el material que se sintetizó es una esponja mesoporosa de sílice, lo que hace que el material pueda funcionar como un buen soporte dependiendo de las aplicaciones destinadas.

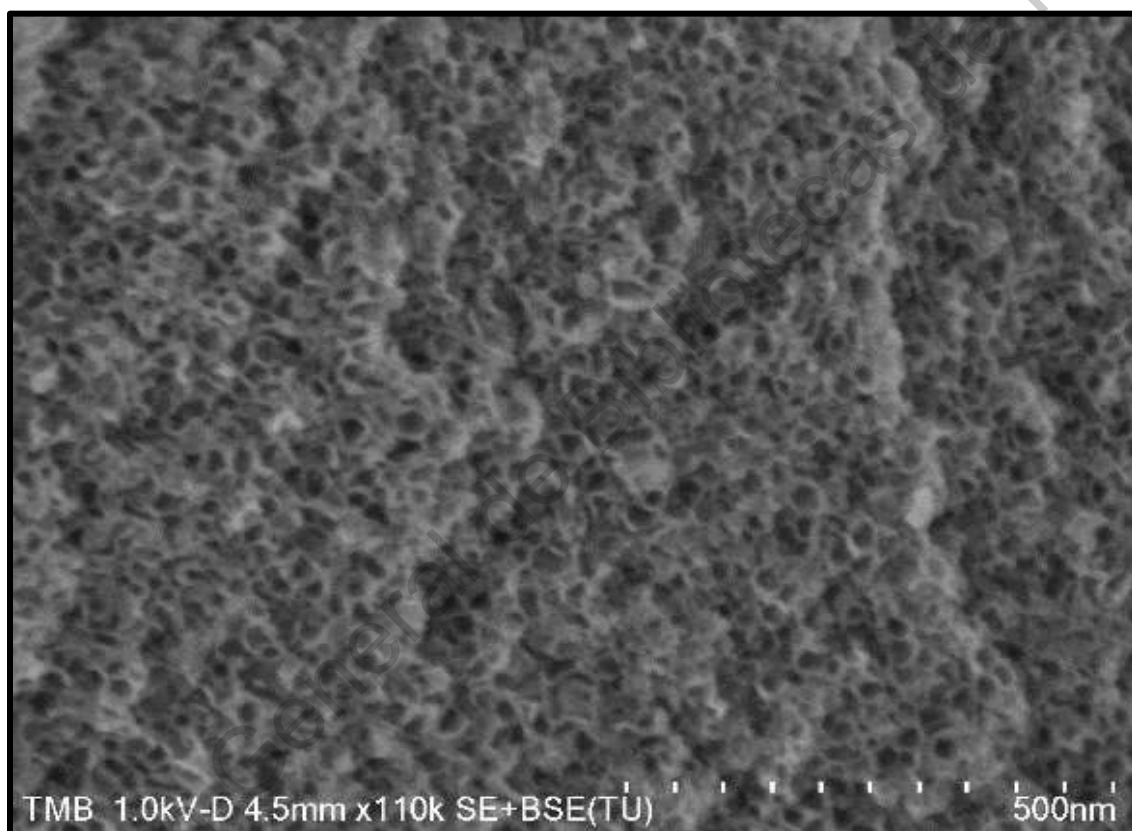


Figura 14. Micrografía de HR-MEB de la EMS-15 (poros).

La micrografía obtenida por HRTEM del material de esponja mesoporosa de sílice EMS-15 se presenta en la Figura 15. Se puede ver claramente, que el material de sílice corresponde a una estructura de esponja con cavidades con diámetro entre 20–30 nm y que corresponde con la estructura reportada por Chen *et al.*, 2011.

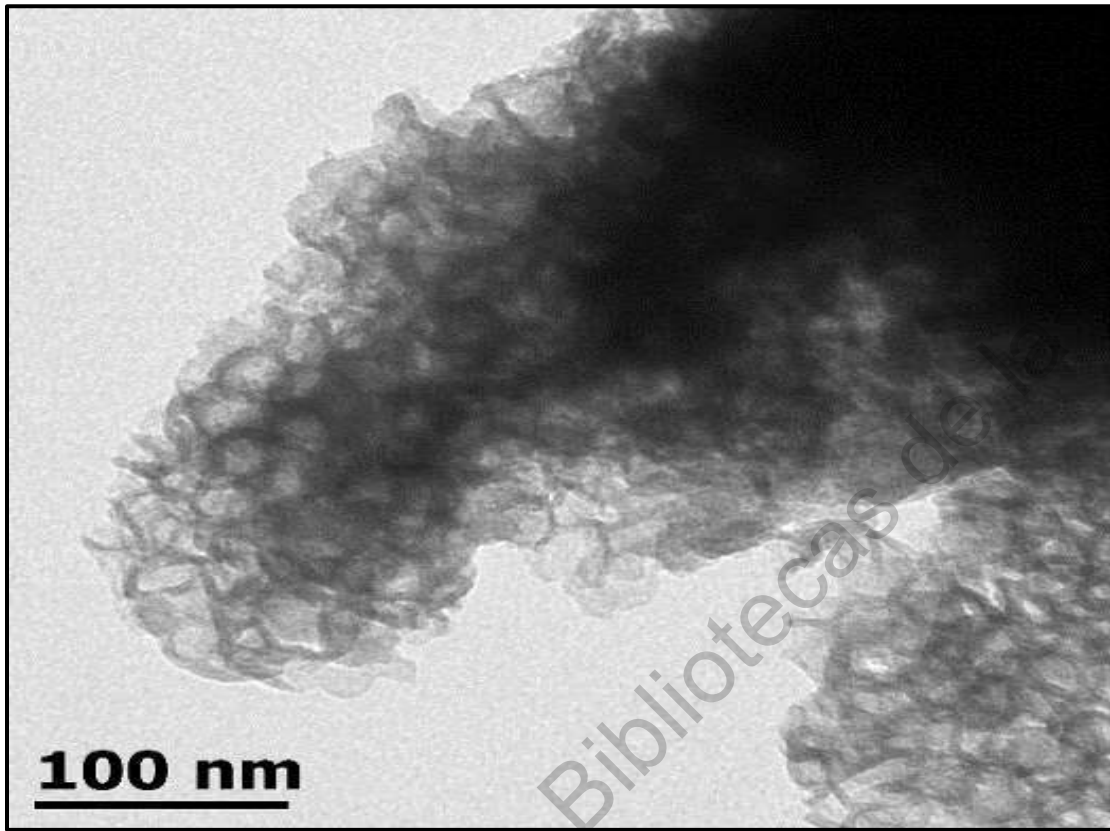


Figura 15. Micrografía de HRTEM de la EMS-15 sin funcionalizar.

Dirección General de Bibliotecas de SAQ

7.2.5. Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La Figura 16 muestra los espectros de FT-IR de la EMS-15 sin funcionalizar y funcionalizada con grupos amino ($\text{NH}_2/\text{EMS-15}$).

La banda a 1630 cm^{-1} observada en ambas muestras puede asignarse a la vibración -OH del agua, la cual disminuye cuando el material es funcionalizado. Hay presencia de dos bandas asociadas con las vibraciones de los grupos silanoles (Si-OH); una fuerte banda en el rango de 3400 cm^{-1} y una más débil en 950 cm^{-1} . Para la muestra $\text{NH}_2/\text{EMS-15}$, ambas bandas disminuyen de manera importante, indicando que ha ocurrido una interacción entre los grupos -OH de los silanoles superficiales presentes en la EMS-15 sin funcionalizar y los grupos -OH de los silanoles presentes en el APTES hidrolizado.

Las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos siloxanos Si-O-Si se observaron alrededor de $1000 - 1250$, 800 y 470 cm^{-1} , asociadas con la formación de la red de sílice. Una banda ancha a 2900 cm^{-1} y una banda débil a alrededor de 1450 cm^{-1} observada en $\text{NH}_2/\text{EMS-15}$ se atribuyen a la vibración de $-\text{NH}_2$, lo que indica la incorporación del grupo funcional al material. El pico fuerte alrededor de 1640 cm^{-1} proviene principalmente de la vibración de flexión del H_2O adsorbido. (Hernández et al., 2012; X. Wang, Lin, Chan, & Cheng, 2005).

De acuerdo a lo anterior, se confirma que la superficie de la EMS-15 se funcionalizó efectivamente con grupos amino.

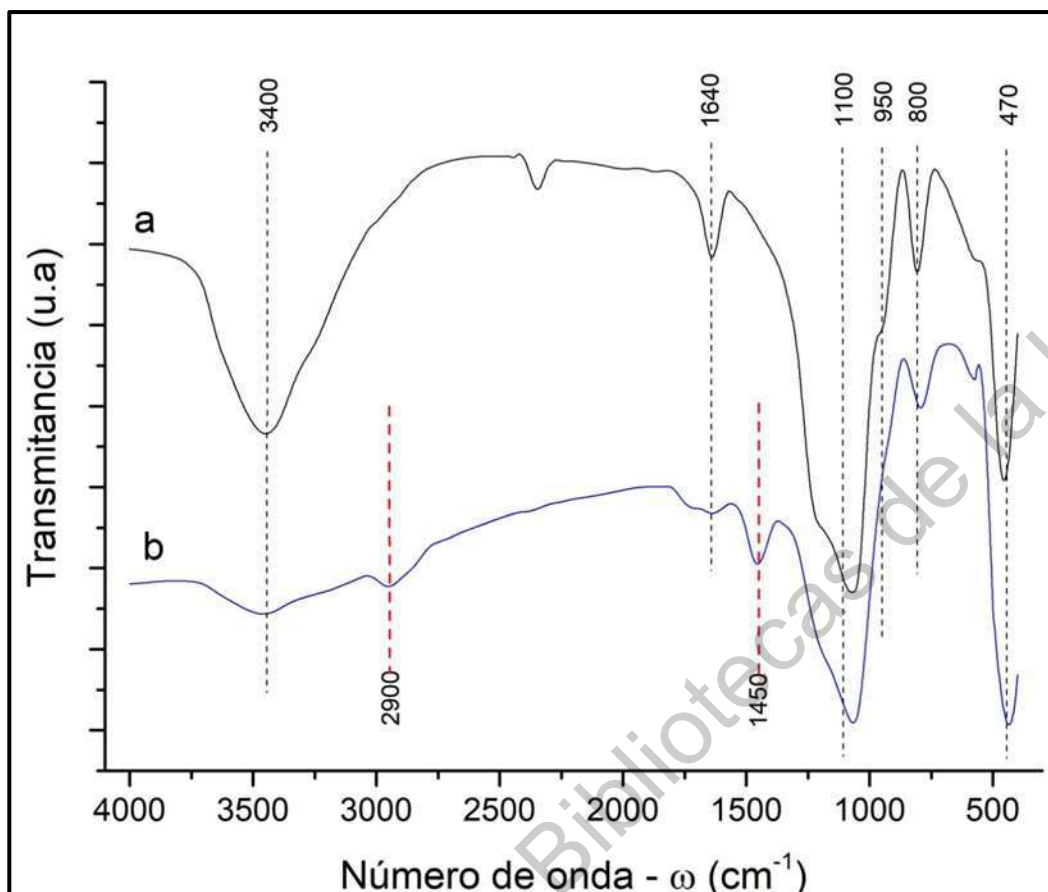


Figura 16. Espectros IR de: a) EMS-15 sin funcionalizar y b) 0.3NH₂/EMS-15.

7.3. Diseño experimental

Se analizaron estadísticamente las variables de los experimentos de adsorción, primero con una ANOVA para determinar cuáles de ellas serían significativas y así poder establecer en qué condiciones el material presenta una mejor capacidad de adsorción y después se evaluó con un diseño factorial 2^k para evaluar cuál de las variables es más significativa y cual no.

Sólo se evaluaron los máximos y los mínimos niveles según con lo reportado por Bensacia *et al.* en 2014 agregando la evaluación de las cantidades de grupos amino para poder obtener la significancia de éstas.

A continuación, en el Cuadro 3 se muestran las condiciones a las que se sometieron los materiales para evaluar su eficiencia de adsorción:

Cuadro 3. Dominio experimental.

Factor	Tiempo (h)	Concentración cromo (VI) (mg L ⁻¹)	pH	Concentración NH ₂ (mol)
-	1	20	2	0.1
+	3	100	5	0.3

De acuerdo con los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X se obtuvieron los porcentajes de remoción de los experimentos analizados en este diseño estadístico, de los cuales se tomaron en cuenta los siguientes datos mostrados en la Cuadro 4:

Cuadro 4. Datos utilizados para el análisis estadístico.

Material	Concentración de cromo (VI) (mg L ⁻¹)	Tiempo (h)	pH	Conc. NH ₂ (mol)	% Remoción
EMS-15	100	3	2	NA	30 ± 2.82
EMS-15	20	3	2	NA	27 ± 1.41
NH ₂ /EMS-15	100	3	2	0.3	92 ± 1.41
NH ₂ /EMS-15	100	1	2	0.3	90 ± 1.41
NH ₂ /EMS-15	20	3	2	0.3	99 ± 0.7
NH ₂ /EMS-15	20	1	2	0.3	100 ± 0.7
NH ₂ /EMS-15	100	1	2	0.2	89 ± NA
NH ₂ /EMS-15	100	1	2	0.1	80 ± 1.41
NH ₂ /EMS-15	100	3	5	0.3	78 ± 0.7
NH ₂ /EMS-15	100	1	5	0.3	76 ± 1.41
NH ₂ /EMS-15	20	3	5	0.3	90 ± NA
NH ₂ /EMS-15	20	1	5	0.3	90 ± 0.7

En la Cuadro 5 se muestran las variables junto con su valor calculado de p en donde según (Pulido, 2008) si p es igual o menor que 0.05 es significativo. Tal es el caso de la concentración de cromo (VI) en las soluciones, el pH y la concentración de grupos amino (NH₂).

Cuadro 5. Análisis de varianza.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F _{cal}	F _{tab}	p
Tiempo	1	4	4	2	18.51	0.293
Concentración cromo (VI)	1	90.25	90.25	72.2		0.014*
pH	1	196	196	98		0.01*
Conc. NH ₂	1	100	100	50		0.019*

En comparación con los resultados obtenidos de p se analizó la distribución de F en donde si $F_{cal} > F_{tab}$ hay diferencia significativa dando el mismo resultado para las mismas variables, que están marcadas con “*”.

Adicional a esto, se realizó un análisis factorial 2^k ($k = 4$) analizado en el programa Minitab 15 con un nivel de confianza $\alpha = 0.05$ en donde se obtuvieron graficas de comparación de efectos como el diagrama de Pareto mostrado en la Figura 17. En esta gráfica se puede observar la significancia estadística tanto de los efectos principales como de la interacción. En donde se marca una línea de referencia (roja) que nos indica que si la magnitud es mayor a esa línea es significativo. Las variables presentadas en el ANOVA son las mismas que sobre pasan la línea de referencia en el diagrama de Pareto, observándose que la variable más significativa es la concentración de NH₂ en los adsorbentes, seguido por el pH y no por mucha diferencia por la concentración de iones de cromo (VI) en las soluciones iniciales. También, se puede observar que el tiempo de contacto no es una variable significativa y por lo tanto se estableció el menor tiempo (1 h), como el tiempo de contacto, para agilizar (disminuir) los experimentos de adsorción.

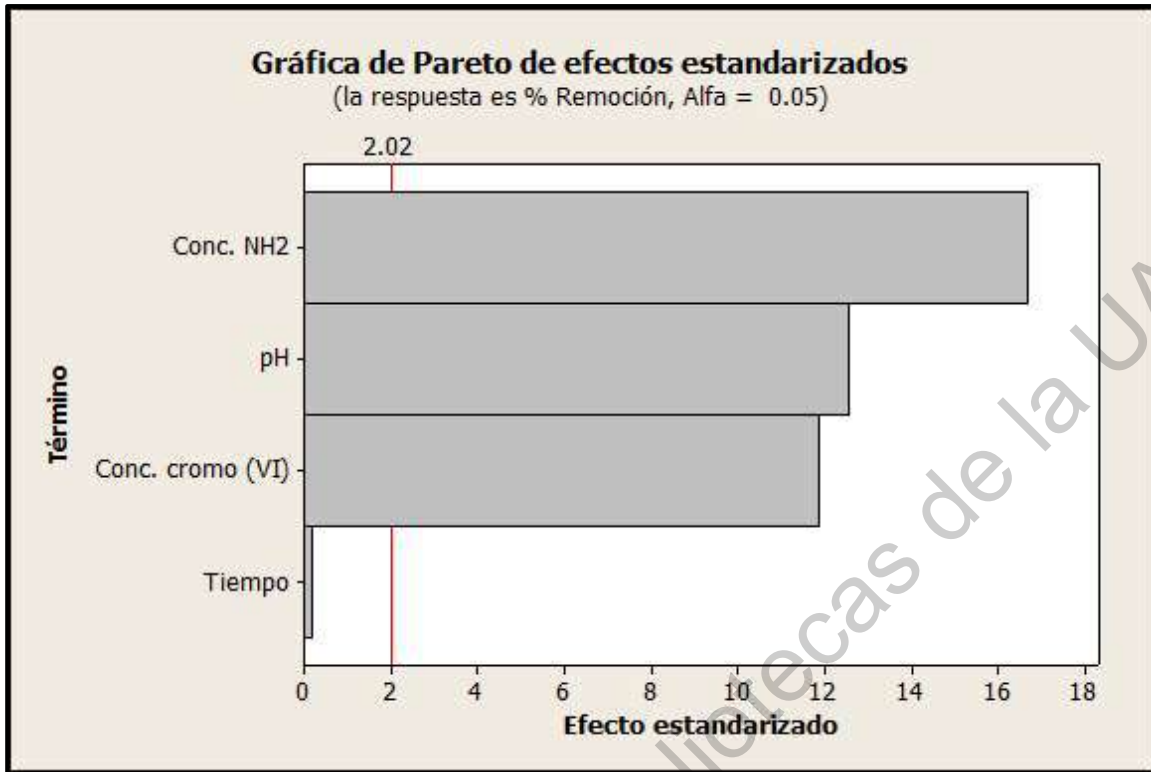


Figura 17. Diagrama de efectos estandarizados.

De igual modo se realizó una comparación entre variables utilizando este mismo análisis, lo que se puede observar en la Figura 18, que la interacción entre la concentración de cromo (VI) y el pH tiene mayor interacción y por lo tanto mayor efectividad a la hora de remover estos iones del agua. Lo anterior concuerda con lo reportado por Ivan *et al.*, 2015. Lo que nos indica, que entre más cantidad de grupos amino haya a un pH de 2, mayor será la capacidad de adsorción del material y por ende mayor será la remoción del contaminante. De igual modo, se puede observar que hay interacciones que no son significativas, las cuales se relacionan con el tiempo de contacto, esto quiere decir, que ninguna de las variables depende del tiempo de contacto para que puedan funcionar de mejor modo.

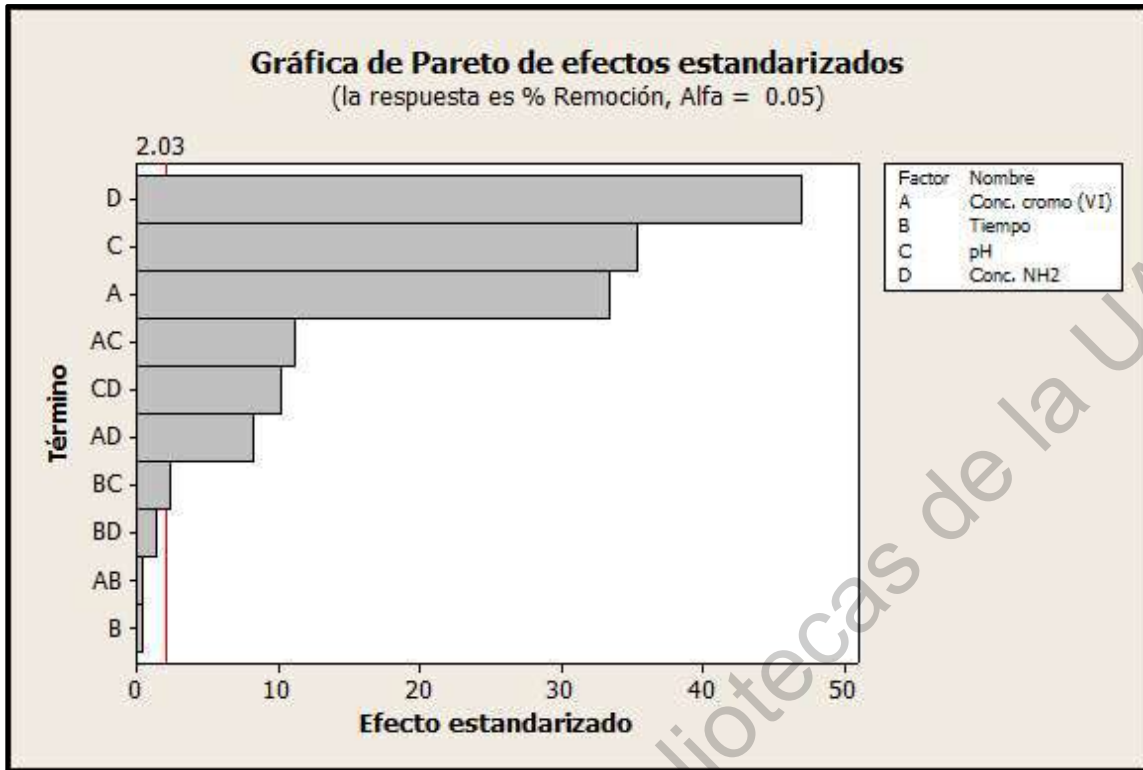


Figura 18. Diagrama con comparaciones entre variables.

Corroborando la información anterior se presenta una gráfica normal de efectos mostrada en la Figura 19, la cual muestra, que variables y que interacciones son más significativas que otras. Mientras más alejada de la línea base (línea azul) mayor es su nivel de significancia mostrando un porcentaje, y como ya se mencionó la concentración de NH₂ es la variable principal para realizar una buena adsorción junto con sus interacciones. Los tres puntos color negro se refieren al tiempo de contacto junto con sus interacciones, el cual no muestra un efecto sobre la capacidad de adsorción de iones de cromo (VI).

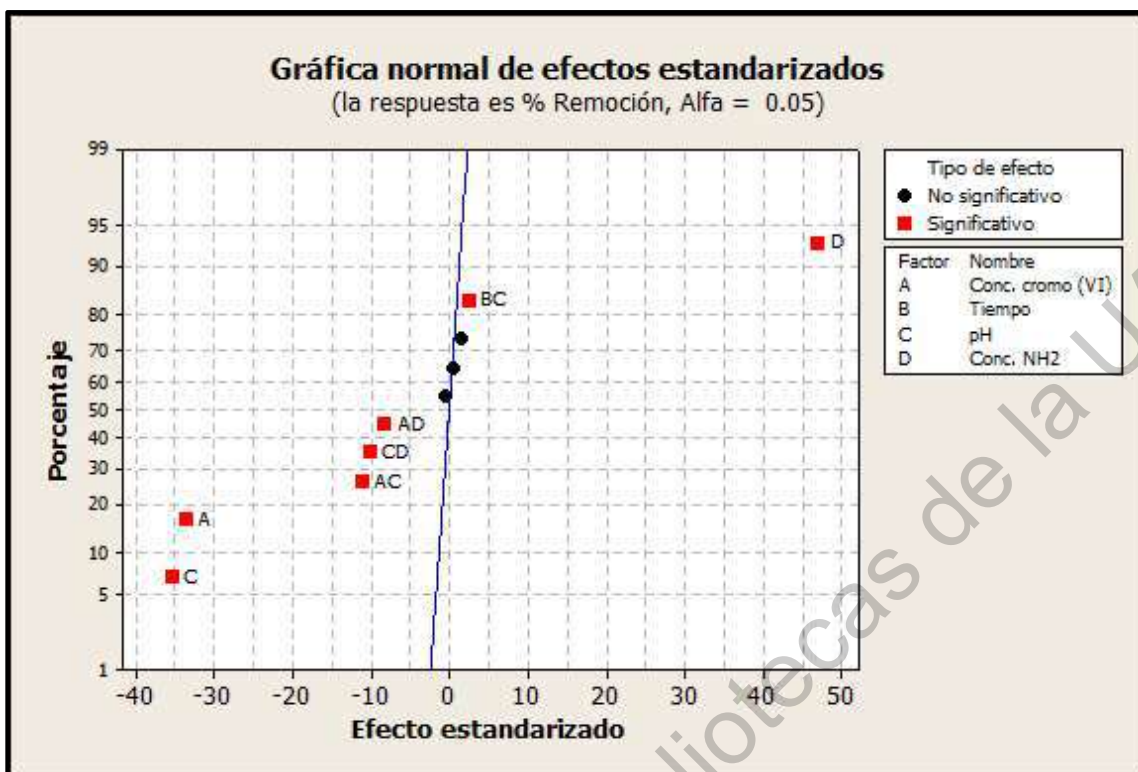


Figura 19. Gráfica normal de efectos comparando variables.

Adicionalmente, se analizaron los niveles que más influyen para obtener una alta adsorción de iones de cromo (VI), los cuales fueron obtenidos por una gráfica de efectos principales (Figura 20). La gráfica muestra el nivel más representativo para así obtener las mejores condiciones en la capacidad de adsorción del material y cuales no tanto. Por ejemplo, en la concentración de cromo (VI) se obtuvo una mayor remoción debido a la concentración inicial de la solución sintética, pero la diferencia de concentraciones es muy alta (de 20 a 100 mg L⁻¹) y aun así, no fue mucha la diferencia. En el caso del tiempo, la cual, como ya se mencionó no es una variable significativa, nos dice que el modificar el tiempo no tiene ningún efecto sobre el resultado del experimento.

De los resultados derivados de esta gráfica se podría afirmar que las condiciones bajo las cuales el material podría trabajar de mejor forma, serían a una concentración inicial de iones de cromo (VI) de 20 mg L⁻¹ a un pH de 2 y una concentración de NH₂ de 0.3 mol. Sin embargo, no se descarta que el material

pueda adsorber mayores concentraciones del metal como 100 mg L^{-1} , esta deducción se basa solo en los resultados obtenidos por el programa Minitab 15 y de igual modo se debe tomar en cuenta que estas concentraciones son de 40 a 200 veces mayores al límite máximo permisible que marca la NOM-001-SEMARNAT-1996.

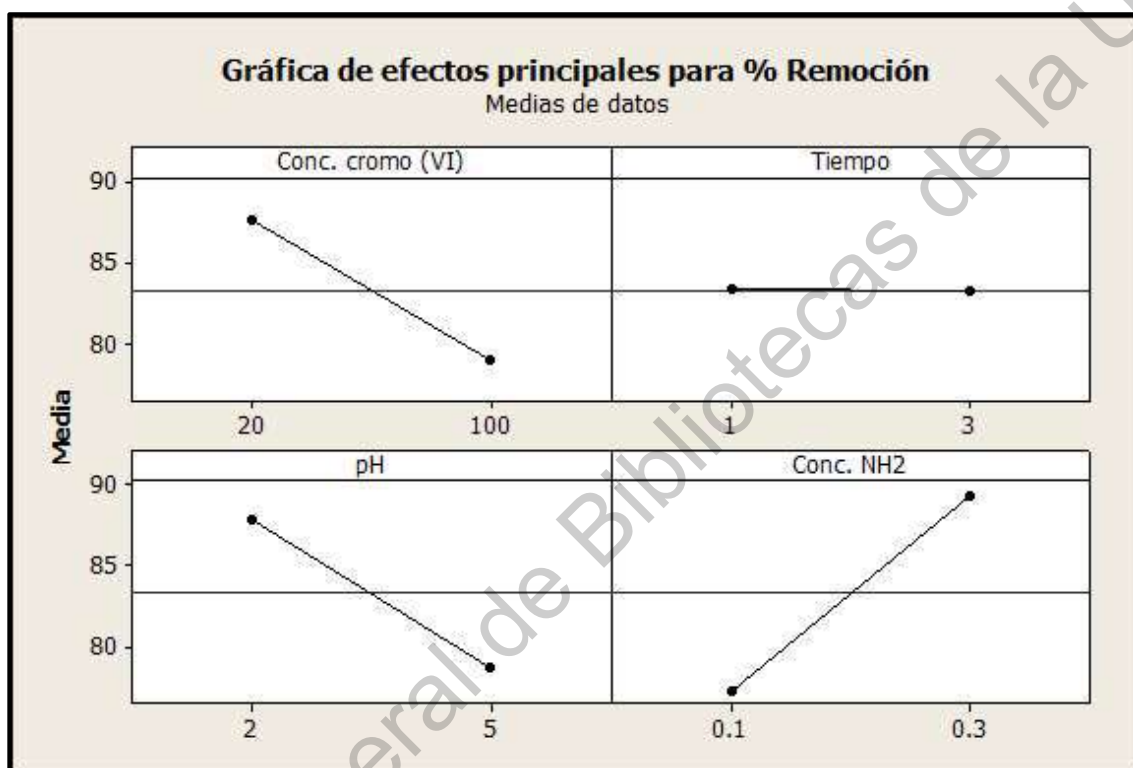


Figura 19. Gráfica de efectos principales de las variables.

7.4. Aplicación de la prueba experimental de adsorción por lotes con diferentes variables de estado en una solución sintética de cromo (VI).

Se realizó una serie de experimentos para determinar el efecto de la concentración inicial de cromo sobre la capacidad de adsorción del material, en las cuales se utilizaron soluciones de 20, 50 y 100 mg L^{-1} para efectuar la adsorción. En estas pruebas se puede observar a simple vista el cambio de color de las soluciones de iones de cromo (VI) antes y después de la adsorción. Se puede observar que la solución inicial de cromo es de color amarillo (lado izquierdo de la

Figura 20) y después de la adsorción (utilizando el adsorbente $\text{NH}_2/\text{EMS-15}$) la solución perdió esa coloración amarilla inicial (lado derecho de la Figura 20). Lo anterior, indicó de manera cualitativa que el material adsorbente tuvo una alta capacidad de adsorción de iones de cromo (VI).

Además, en la Figura 21 se muestra el material adsorbente ($\text{NH}_2/\text{EMS-15}$) antes y después de la adsorción. Se ve claramente que el material adsorbente antes de la adsorción presentó una coloración prácticamente blanca (lado izquierdo), mientras que el adsorbente recuperado después de la adsorción fue de color amarillo (lado derecho). Esto indica que los iones de cromo (VI) fueron adsorbidos de manera eficiente por el material.

Después de realizar los experimentos y evaluar las distintas variables mencionadas en la metodología, se efectuó la evaluación cuantitativa de las capacidades de adsorción (porcentaje de remoción) de nuestros materiales. Para lo cual, se analizaron las soluciones de cromo y de los adsorbentes (polvos) antes y después de la adsorción. Las cuantificaciones se realizaron con la técnica de caracterización elemental de fluorescencia de rayos X.



Figura 20. Soluciones de cromo (VI) antes y después de la adsorción.



Figura 21. Materiales adsorbentes funcionalizados antes y después de la adsorción.

7.4.1. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Se analizaron cuantitativamente las muestras líquidas, antes y después de la adsorción, por la técnica de fluorescencia de rayos X.

En la Figura 22 se muestran las capacidades de adsorción (porcentaje en peso de iones de cromo removido) por los diferentes adsorbentes; a diferentes concentraciones de grupos amino y a diferentes condiciones de adsorción (diferentes concentraciones de iones de cromo y tiempo de contacto), manteniendo constante el pH de las soluciones (en pH natural de 2).

De la Figura 23 podemos observar que la capacidad de disminución de iones de cromo (VI) de los adsorbentes, depende de la concentración de grupos amino en los adsorbentes y de la concentración de iones de cromo (VI) en las soluciones iniciales. El tiempo de contacto no mostró efecto sobre la capacidad de disminución de iones de cromo (VI).

Para una solución inicial con 100 mg L^{-1} de cromo y una hora como tiempo de contacto, los adsorbentes con 0.2 y 0.3 moles de APTES ($0.2\text{NH}_2/\text{EMS-15}$ y $0.3\text{NH}_2/\text{EMS-15}$) manifestaron las más altas capacidades de adsorción de iones de cromo (VI), de 89 y 90 % de remoción, respectivamente. El adsorbente con la menor cantidad de grupos amino, 0.1 moles de APTES ($0.1\text{NH}_2/\text{EMS-15}$), presentó una menor capacidad de adsorción de cromo, del 80 % de remoción. Sin embargo, es importante hacer notar que todos los adsorbentes presentaron alta capacidad de adsorción de iones de cromo (VI).

Por otra parte, el adsorbente $0.3\text{NH}_2/\text{EMS-15}$ manifestó capacidades de adsorción muy similares a 1 y 3 h de contacto, independientemente de la concentración de iones de cromo (VI) en las soluciones iniciales. Por ejemplo, para una solución inicial de 100 mg L^{-1} de iones de cromo (VI), el material adsorbente manifestó una capacidad de adsorción de iones cromo muy similar, a 1 y 3 h de tiempo de contacto (92 y 90 %). Para una solución con 50 mg L^{-1} de cromo, el mismo adsorbente manifestó similares capacidades de adsorción a 1 y 3 h de tiempo de contacto (76 y 78 %); y para una solución inicial de cromo de 20 mg L^{-1} , registró similares capacidades de adsorción a 1 y 3 h de tiempo de contacto (99 y 100 %).

Es interesante destacar, que este adsorbente (0.3NH₂/EMS-15) manifestó una capacidad de adsorción de iones de cromo (VI) prácticamente del 100 %, cuando la solución inicial es de 20 mg L⁻¹ de iones de cromo (VI). Con lo que estaríamos superando la norma NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece un límite máximo permisible de iones de cromo, para consumo humano de 0.5 mg L⁻¹.

En el caso de la solución inicial con 50 mg L⁻¹ de iones de cromo (VI), las remociones fueron un poco más bajas pero, aun así, son similares a las remociones reportadas por Diagboya *et al.*, 2018.

Finalmente, en la Figura 22, se ve claramente que la EMS-15 sin funcionalizar (sin funcionalizar), presenta moderadas capacidades de adsorción de iones de cromo (VI), alrededor del 30 %, que no es despreciable. Lo anterior se puede deber, muy probablemente a su alta área superficial (alta porosidad) y en consecuencia a una alta densidad de grupos –OH superficiales, que bien pudieran ser sitios activos para la adsorción.

Este resultado pone en evidencia que los grupos amino son los sitios activos responsables para la adsorción de iones de cromo (VI).

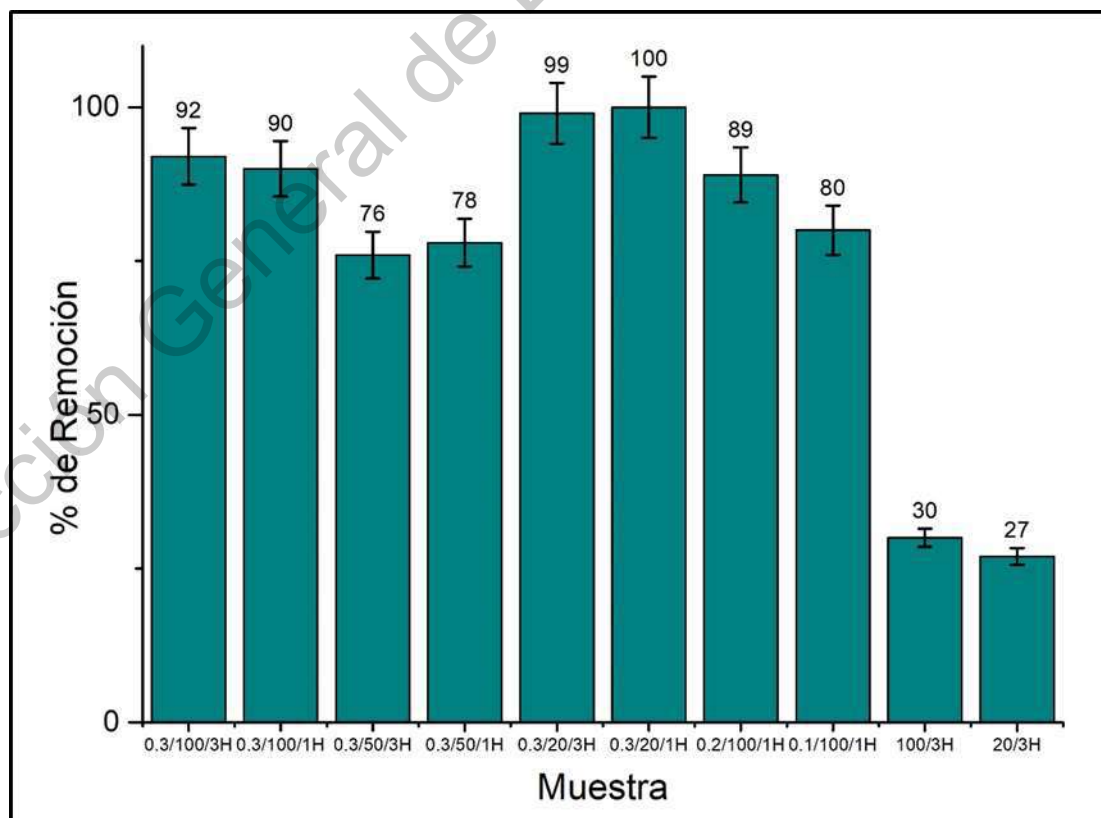


Figura 22. Porcentaje de remoción de cromo (VI) de los adsorbentes en muestras líquidas: con la etiqueta (concentración NH_2 /concentración de cromo (VI)/tiempo de contacto).

También, mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, se analizaron cuantitativamente las muestras sólidas después de la adsorción.

En la Figura 23 el porcentaje en peso de iones de cromo (VI) adsorbido en los diferentes adsorbentes (a diferentes concentraciones de grupos amino) y a diferentes condiciones de adsorción [diferentes concentraciones de iones de cromo (VI) y tiempo de contacto]; manteniendo constante el pH de las soluciones (en pH de 2).

Podemos observar que el porcentaje en peso de adsorción de iones de cromo (VI) de los adsorbentes, depende fuertemente de la concentración de grupos amino en los adsorbentes y de la concentración de iones de cromo (VI) en las soluciones iniciales; y prácticamente, el tiempo de contacto no es tan relevante.

Por otra parte, para una solución inicial de 100 mg L^{-1} de iones cromo (VI), el material adsorbente $0.3\text{NH}_2/\text{EMS-15}$, manifestó una capacidad de adsorción de iones cromo muy similar, a 1 y 3 h de tiempo de contacto. Sin embargo, cuando las soluciones iniciales de iones de cromo (VI) son más diluidas (50 y 20 mg L^{-1}), el tiempo de contacto se vuelve ligeramente significativo. En consecuencia, el tiempo de contacto de 1 h se seleccionó para los experimentos subsecuentes. Las concentraciones de remoción obtenidas en la adsorción fueron de $400 \pm 5 \text{ mg Cr(VI) g}^{-1}$ de adsorbente, los resultados son superiores a los reportados por Chang *et al.*, en, 2017 que reportó una adsorción de $123.8 \text{ mg Cr(VI) g}^{-1}$ adsorbente.

También podemos observar el efecto de la concentración de iones de cromo (VI) en las soluciones iniciales, de tal manera que, un incremento en la concentración de cromo en la solución inicial, provoca un incremento en la cantidad de cromo adsorbido. Lo que era de esperar, ya que los materiales poseen altas capacidades de adsorción de iones de cromo (VI).

La adsorción de iones de cromo (VI) a pH de 5 fue despreciable tomando en consideración, que lo que se pretendió demostrar con estos análisis, fue la

capacidad máxima de adsorción con las mejores condiciones a las que puede trabajar el material.

Finalmente, se ve claramente que la EMS-15 (sin funcionalizar), presenta cierta capacidad de adsorción de iones de cromo (VI), debido muy probablemente a su alta área superficial (alta porosidad) y en consecuencia a una alta densidad de grupos $-OH$ superficiales, que bien pudieran ser sitios activos para la adsorción.

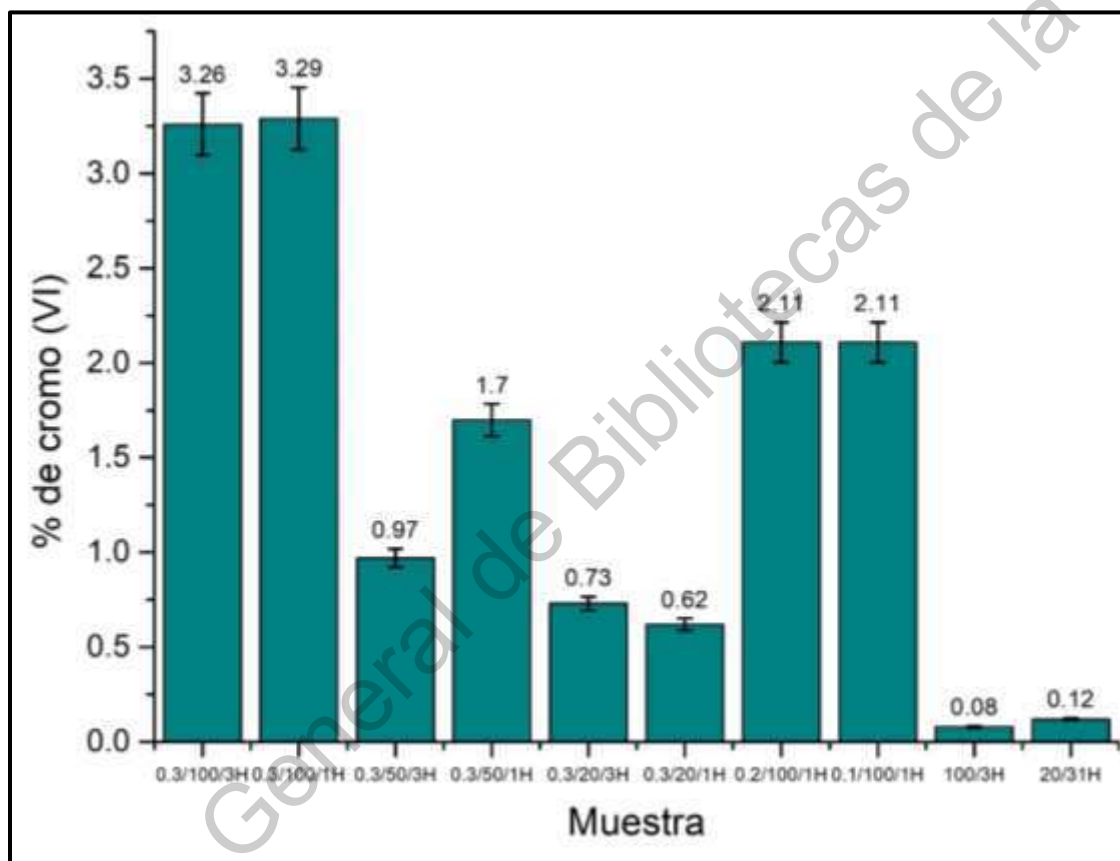


Figura 23. Porcentaje de cromo (VI) adsorbido en los materiales después de la adsorción; con la etiqueta (concentración NH_2 /concentración de cromo (VI)/tiempo de contacto).

8. CONCLUSIONES

Se logró la obtención de un material con las características de una esponja mesoporosa de sílice (EMS-15) al adicionar un agente de hinchamiento (1,3,5-

trimetilbenceno) a este medio de síntesis con el fin de incrementar el diámetro de poro.

Las propiedades texturales y morfológicas indican que el material tiene un amplio tamaño de partícula de forma esférica así como un amplio diámetro de poro de aproximadamente 40 nm lo cual nos dice que es un buen reservorio para poder adicionar los grupos amino.

Los materiales también fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja, TGA y S_{BET} y con esto se demostró la existencia de los grupos amino dentro del poro.

La eficiencia de la capacidad de adsorción de estos materiales se evaluó con ayuda de un diseño factorial 2^k en donde se analizaron distintas variables como tiempo de contacto, pH, concentración de cromo (VI) en las soluciones y concentración de grupos amino. La concentración de grupos amino resultó ser el factor más importante para remover con alta eficiencia los iones de cromo (VI) mostrando una mayor eficiencia con una concentración de 0.3 mol, mientras que el tiempo no resultó ser significativo.

Se lograron adsorciones del 90 % (360 mg g⁻¹ de adsorbente) en las soluciones de 100 mg L⁻¹ de cromo (VI) y en las soluciones de 20 mg L⁻¹ se lograron adsorciones del 99 y 100 % (400 mg g⁻¹ de adsorbente) con esto, comprobamos que el material es un buen adsorbente para remover iones de cromo (VI).

Cumpliendo con el objetivo 4 se establecieron las mejores condiciones con las cuales tenemos la mejor eficiencia del material, las cuales son que a un pH de 2, con una concentración de grupos amino de 0.3 moles y con una hora de contacto se obtiene una remoción por encima del 90 % de iones de cromo (VI) en concentraciones de 20 a 100 mg L⁻¹.

9. REFERENCIAS

- Abrokwah, R. Y., Deshmane, V. G., & Kuila, D. (2016). Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.019>
- Ali, R., Khosravi, R., Dehdashti, B., Ghahramani, E., Omid, F., Adli, A., & Miri, M. (2018). Spatial distribution variation and probabilistic risk assessment of exposure to chromium in ground water supplies; a case study in the east of Iran. *Food and Chemical Toxicology*, 115(March), 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.03.019>
- Angel, M. (2017). Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Environmental Management*, 191, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.01.015>
- Arauzo, M., Rivera, M., Valladolid, M., Noreña, C., & Cedenilla, O. (2003). Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce y en los sedimentos del río Jarama. *Limnetica*, 22(3–4), 85–98.
- Arsalan, F., She, Q., Fane, A. G., & Field, R. W. (2018). Exploring the differences between forward osmosis and reverse osmosis fouling. *Journal of Membrane Science*, 565(July), 241–253. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.034>
- Bensacia, N., Fechet, I., Moulay, S., Hulea, O., Boos, A., & Garin, F. (2014). Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with -COOH. *Comptes Rendus Chimie*, 17(7), 869–880. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.03.007>
- Bhuyan, M. S., Bakar, M. A., Akhtar, A., Hossain, M. B., Ali, M. M., & Islam, M. S. (2017). Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 8(August 2016), 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.10.003>
- Bréchnignac, C. (2006). *Nanomaterials And Nanochemistry* (1st ed.).

- Camel, V., & Bermond, A. (1998). REVIEW PAPER THE USE OF OZONE AND ASSOCIATED OXIDATION. *Water Research*, 32(11), 3208–3222.
- Chang, J. H., Kim, J., & Lee, H. (2017). PNIPAm grafted amino-functionalized mesoporous silica for thermo-responsive chromium elimination. *Applied Surface Science*, 424, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.168>
- Chang, R. (2002). *Quimica General* (7th ed.).
- Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., & Huang, Z. (2018). Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of Water Process Engineering*, 26(May), 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.003>
- Çimen, A. (2015). Removal of chromium from wastewater by reverse osmosis. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 89(7), 1238–1243. <https://doi.org/10.1134/s0036024415070055>
- Cristina, N., & Camacho, C. (2011). *Tratamiento de agua para consumo humano*.
- Dey, N. C., Parvez, M., Dey, D., Saha, R., Ghose, L., Barua, M. K., ... Chowdhury, M. R. (2017). Microbial contamination of drinking water from risky tubewells situated in different hydrological regions of Bangladesh. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 220(3), 621–636. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.12.007>
- Diagboya, P. N. E., & Dikio, E. D. (2018). Microporous and Mesoporous Materials Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 266(November 2017), 252–267. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.008>
- Economou-eliopoulos, M., Frei, R., & Atsarou, C. (2014). Catena Application of chromium stable isotopes to the evaluation of Cr (VI) contamination in groundwater and rock leachates from central Euboea and the Assopos basin (Greece). *Catena*, 122, 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.06.013>
- Ferrer Dufol, A. (2003). Intoxicación por Metales. *Metal Poisoning*, 26 (ext 3900), 141–152.
- Francisco Pérez. (2009). *Materiales Mesoporosos Funcionalizados con Grupos*

Amino Altamente Selectivos Para la Captura de CO₂. Universidad Rey Juan Carlos.

- Goscianska, J., Olejnik, A., & Nowak, I. (2017). APTES-functionalized mesoporous silica as a vehicle for antipyrine – adsorption and release studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 533(May), 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.043>
- Hermida, L., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2008). *MESOPOROUS FUNCTIONALIZED ACID CATALYSTS AND THEIR USE AS ENVIRONMENTALY FRIENDLY CATALYSTS IN ESTERIFICATION OF GLYCEROLS FOR MONOGLYCERIDE PRODUCTION*. 2008(Icenv), 1–11.
- Hernández, M. V., Nava, R., Acosta, Y. J., Macías, S. A., Pérez, 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. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.004>
- Huo, Q. Feng, P. (2014). *Generalized Syntheses of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials*. (May).
- Idris, S. A., Alotaibi, K., Peshkur, T. A., Anderson, P., & Gibson, L. T. (2012). Preconcentration and selective extraction of chromium species in water samples using amino modified mesoporous silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386(1), 344–349. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.040>
- Ivan, D., Rubio, C., Adolfo, R., Calderón, M., & Gualtero, A. P. (2015). *Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales . Una Revisión Treatments for Removal of Heavy Metals Commonly Found in Industrial Wastewater . A Review*. 13(1), 73–90.
- Japas, M. S., Rubinstein, N. A., & Gómez, A. L. R. (2015). Reverse Osmosis contributing to metal zoning in porphyry type deposits: A case study. *Ore Geology Reviews*, 71, 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.05.011>
- K. S. W. SING; D. H. EVERETT; R. A. W. HAUL; L. MOSCOU (Netherlands); R. A. PIEROTTI; J. ROUQUEROL; T. SIEMIENIEWSKA. (1985). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference

to the Determination of Surface Area and Porosity. *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY*, 57(6), 603–619.

- Kar, Y. (2013). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis*. 19, 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.001>
- Kato, R., Asami, T., Utagawa, E., & Furumai, H. (2018). Pepper mild mottle virus as a process indicator at drinking water treatment plants employing coagulation-sedimentation, rapid sand filtration, ozonation, and biological activated carbon treatments in. *Water Research*, 132, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.068>
- Kim, E., Choi, H.-W., Han, G. M., Won, J., Hong, S. H., Yim, U. H., ... Kim, M. (2012). Petroleum hydrocarbon contaminations in the intertidal seawater after the Hebei Spirit oil spill – Effect of tidal cycle on the TPH concentrations and the chromatographic characterization of seawater extracts. *Water Research*, 47(2), 758–768. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.050>
- Knowles, G. P., Graham, J. V., Delaney, S. W., & T, A. L. C. (2005). Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents. *Fuel Processing Technology*, 86, 1435–1448. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.014>
- Kumar, S., Malik, M. M., & Purohit, R. (2017). Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.032>
- Kumar, S., Malik, M. M., & Purohit, R. (2018). Synthesis of high surface area mesoporous silica materials using soft templating approach. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 4128–4133. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.673>
- Kumari, M., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2015). Journal of Colloid and Interface Science Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres. *Journal of Colloid And Interface Science*, 442, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.012>
- Lacerda, S., Cavalcanti, R. M., Matos, T. M. De, & Venâncio, J. D. B. (2013). Síntese do Material Mesoporoso MCM-41 Usando Esponja de Agua-Doce Como Fonte de Sílica. *Quim. Nova.*, 36(9), 1348–1353.

- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz Garcia, F. G. (2016). Los Riesgos De Los Metales Pesados En La Salud Humana Y Animal. *Biotechnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153)
- Lorrane, T., Mota, R., Paula, A., Oliveira, M. De, Henrique, E., Nunes, M., & Houmard, M. (2017). Microporous and Mesoporous Materials Simple process for preparing mesoporous sol-gel silica adsorbents with high water adsorption capacities. *Microporous and Mesoporous Materials*, 253, 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.010>
- Maleki, A., Hayati, B., Naghizadeh, M., & Joo, S. W. (2015). Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 211–216. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.016>
- Martín-domínguez, A., Rivera-huerta, M. L., Pérez-castrejón, S., & Garrido-hoyos, S. E. (2018). Separation and Purification Technology Chromium removal from drinking water by redox-assisted coagulation: Chemical versus electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 200(February), 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.014>
- Mejia Zafra, Alfonso Carlos Peña Valbuena, A. N. A. P. (2013). Contaminación por metales pesados en los sedimentos acumulados sobre el corredor vial Bogotá - Soacha. *Tecnura*, 17.
- Mendez, J. P., Mendez, J. P., Ramírez, C. A. G., Gutiérrez, A. D. R., & Garcia, F. P. (2008). Plant Contamination and Phytotoxicity Due To Heavy Metals From Soil and Water. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10(1), 19–44. <https://doi.org/10.1870-0462>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2006). *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*. 137, 762–811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
- NOM-127-SSA1-1994. (n.d.). *NOM-127-SSA1-1994*.
- Nordberg, G. (2012). Metales: Propiedades Químicas Y Toxicidad Productos Químicos. *Enciclopedia De Salud Y Seguridad En El Trabajo*, 4º(ES:

PROPIEDADES QUIMICAS Y TOXICIDAD), 1–76. Retrieved from <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf>

- Osuna, F. J. (2018). *A comprehensive and in-depth analysis of the synthesis of advanced adsorbent materials*. 194, 665–672. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.179>
- Polarz, S., Odendal, J. A., Hermann, S., & Klaiber, A. (2015). Current Opinion in Colloid & Interface Science Amphiphilic hybrids containing inorganic constituent: More than soap. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(3), 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.07.006>
- Pulido, H. G. (2008). *Análisis y Diseño de Experimentos* (2da ed.). <https://doi.org/10.3906/sag-1507-147>
- Pyrzynska, K. (2018). Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. *Biochemical Pharmacology*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.040>
- Rahman, Z., & Singh, V. P. (2018). Assessment of heavy metal contamination and Hg-resistant bacteria in surface water from different regions of Delhi, India. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25(8), 1687–1695. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2016.09.018>
- Sayari, A., & Liu, P. (1997). *Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress e. 12*.
- SEMARNAT, S. de M. A. y R. N. (1998). NOM-001-SEMARNAT-1996. *Norma Oficial Mexicana*, 33.
- Su, M., Fang, Y., Li, B., Yin, W., Gu, J., Liang, H., ... Wu, J. (2019). Enhanced hexavalent chromium removal by activated carbon modified with micro-sized goethite using a facile impregnation method. *Science of the Total Environment*, 647, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.372>
- Tran, H. T., Yeh, G., Shern, C.-C., Vu, C. T., Lin, C., & Le, V. G. (2017). Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. *Ecological Indicators*, 82(January), 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.06.008>

- Trevisan, M. D., & Ferreira, J. Z. (2000). Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: The application of electrodialysis. *Journal of Metal Finishing*, 98(11), 52-58,114. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(00\)83558-8](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(00)83558-8)
- Walaszek, M., Bois, P., Laurent, J., Lenormand, E., & Wanko, A. (2018). Micropollutants removal and storage efficiencies in urban stormwater constructed wetland. *Science of the Total Environment*, 645, 854–864. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.156>
- Wang, T., Chen, D., Ma, J., Wen, S., & Liu, Q. (2015). Synthesis and characterisation of pore-expanded mesoporous silica materials. *Micro & Nano Letters*, 10(2), 140–144. <https://doi.org/10.1049/mnl.2014.0413>
- 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. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(5), 1763–1769. <https://doi.org/10.1021/jp045798d>
- Xing, S., Lv, P., Fu, J., Wang, J., Fan, P., Yang, L., & Yuan, Z. (2017). Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.018>
- Yokoi, T., Kubota, Y., & Tatsumi, T. (2012). Applied Catalysis A: General Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. *Applied Catalysis A, General*, 421–422, 14–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.004>
- Zhang, Y., Wei, S., Hu, Y., & Sun, S. (2018). Membrane technology in wastewater treatment enhanced by functional nanomaterials. *Journal of Cleaner Production*, 197, 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.211>