



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA**

Adsorción de mercurio (II) en agua utilizando esponjas
mesoporosas de sílice EMS-15 funcionalizadas con grupos
mercaptop

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Presenta

Ing. Magdalena Guadalupe García Ramos

Dirigida por

Dr. Rufino Nava Mendoza

Santiago de Querétaro, Querétaro, 2021.



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

Adsorción de mercurio (II) en agua utilizando esponjas mesoporosas de sílice EMS-15 funcionalizadas con grupos mercapto

Tesis

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

Presenta:

Ing. Magdalena Guadalupe García Ramos

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente

Dr. Aldo Amaro Reyes
Secretario

Dr. Juan Campos Guillén
Suplente

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández
Externo

Dr. Rodrigo Velázquez Castillo
Vocal

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Diciembre, 2021
México

Dirección General de Bibliotecas UAQ

A Manuel, mi mano derecha y mi guía a lo largo de este camino, por enseñarme a bailar bajo la lluvia.

A mi familia, por sentar los cimientos de mi desarrollo y brindarme aportes invaluable.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Gracias también a la Universidad Autónoma de Querétaro y al Posgrado en Ciencia y Tecnología Ambiental por darme la oportunidad de hacer este proyecto, por facilitarme instalaciones y docentes aptos para crecer mi conocimiento.

Al Dr. Rufino Nava, mi director de tesis, por su disposición a ayudarme a través de sus sabios consejos y el respeto constante hacia mis puntos de vista. A los miembros de mi comité tutorial, que enriquecieron mi trabajo con sus consejos, y su visión siempre constructiva.

Al Dr. Miguel Ramos y el Dr. Ramón Peniche, quienes se tomaron la molestia de leer mi trabajo de manera crítica y rigurosa en aras de aportar sugerencias enriquecedoras.

Al Dr. Eric Rivera y la Dra. Carmen Peza quienes, por medio del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM Campus Juriquilla, me brindaron apoyo para realizar las caracterizaciones de fluorescencia de rayos X, espectroscopia infrarroja, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y difracción de rayos-X a bajos ángulos, al mismo tiempo que me apoyaron en la interpretación de estos.

Al Dr. José Santos por facilitarme su equipo para realizar espectroscopía micro Raman.

A la M. C. Ileri Segura quien me apoyó constantemente en el trabajo de laboratorio.

Índice

Índice de cuadros	IV
Índice de figuras	V
Resumen	VI
Abstract	VII
Declaración de responsabilidad	VIII
1. Introducción.....	9
2. Antecedentes	11
2.1. Contaminación en aguas	11
2.1.1. Aguas residuales.....	11
2.1.2. Contaminación por metales pesados	13
2.1.3. Mercurio.....	15
2.1.4. Contaminación por mercurio en aguas.....	16
2.1.5. Toxicidad del mercurio	18
2.2. Procesos para abatir la contaminación por mercurio en agua	20
2.2.1. Coagulación y floculación	21
2.2.2. Precipitación química	22
2.2.3. Ósmosis inversa.....	22
2.2.4. Adsorción.....	23
2.3. Materiales mesoporosos.....	24
2.3.1. Sílice mesoporosa.....	25
2.3.2. Funcionalización de sílice mesoporosa.....	27
3. Hipótesis.....	29
4. Objetivos	29
4.1. Objetivo General	29
4.2. Objetivos Específicos	29
5. Metodología	30
5.1. Síntesis de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15	30
5.2. Funcionalización de la EMS-15 con grupos mercapto	32
5.3. Caracterización de los adsorbentes EMS-15 y SH-EMS-15.....	34
5.3.1. Fisisorción de nitrógeno	34
5.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM)	34
5.3.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	34
5.3.4. Espectroscopía micro Raman.....	35
5.3.5. Difracción de Rayos-X (DRX) a bajos ángulos	35

5.3.6. Análisis Termogravimétrico (TGA).....	35
5.4. Evaluación de la capacidad de adsorción de los iones de mercurio en soluciones sintéticas	36
5.4.1. Evaluación de la capacidad de adsorción de Hg (II) en los materiales adsorbentes.....	36
6. Resultados y discusión	37
6.1. Caracterización de los materiales	37
6.1.1. Fisisorción de nitrógeno.....	37
6.1.2. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM).....	39
6.1.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	40
6.1.4. Micro Raman	43
6.1.5. Difracción de Rayos-X (DRX) a bajos ángulos	45
6.1.6. Análisis termogravimétrico	46
6.2. Capacidad de adsorción	48
7. Conclusiones	53
8. Referencias	54

Índice de cuadros

Cuadro		Página
1	Principales constituyentes de las aguas residuales.	12
2	Principales actividades industriales productoras de metales pesados.	14
3	Síntomas de intoxicación típicos de metales pesados, dosis letal en dieta humana y niveles de contaminación máximos (NCM) establecidos por (USEPA).	15
4	Propiedades texturales de los materiales adsorbentes.	38

Índice de figuras

Figura		Página
1	Emisiones globales antropogénicas de mercurio.	17
2	Esquema del procedimiento de la preparación de la EMS-15.	31
3	Esquema del procedimiento de la funcionalización de la EMS-15 con grupos mercapto.	33
4	Micrografía obtenida por HRSEM del adsorbente EMS-15.	39
5	Micrografía obtenida por HRSEM del adsorbente SH(0.4)-EMS-15.	40
6	Micrografía obtenida por HRTEM del adsorbente EMS-15.	40
7	Espectros IR de los materiales adsorbentes EMS-15, SH(0.4)-EMS-15 y SH(0.4)-EMS-15 posterior a la adsorción de 50 ppm de Hg(II).	41
8	Espectro micro Raman de las esponjas mesoporosa de sílice pura y funcionalizada.	44
9	Difractogramas EMS-15, SH(0.2)-EMS-15, SH(0.3)-EMS-15 y SH(0.4)-EMS-15.	46
10	Termogramas de la EMS-15 y la SH(0.4)-EMS-15.	47
11	Resultados de adsorción a diferentes relaciones de 3-MPTS/EMS-15 a 50 ppm de mercurio inicial y pH 2.	49
12	Resultados de adsorción para el material SH(0.4)-EMS-15 a 10, 50 y 100 ppm de mercurio inicial y pH 7 y 10.	51
13	Resultados de adsorción para el material SH(0.4)-EMS-15 a 50 ppm de mercurio inicial y pH 2, 7 y 10	52

Resumen

El mercurio es un contaminante ambiental altamente tóxico, la importancia de disminuir este metal pesado del agua obedece a los riesgos a la biota y la salud humana asociados a la exposición a su estado de oxidación Hg (II), éste ocasiona daños en el sistemas nervioso, digestivo e inmunológico. En este proyecto se propuso la aplicación de una esponja mesoporosa de sílice nombrada como EMS-15, la cual fue funcionalizada con grupos mercapto, para llevar acabo una mejora en la adsorción de iones de mercurio en soluciones sintéticas. Los análisis de sus características se obtuvieron por difracción de rayos-X (DRX) a bajos ángulos, microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM), espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier (FT-IR), espectroscopía micro Raman, isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y análisis termogravimétrico (TGA). Estos resultados demostraron que los materiales sintetizados son mesoporosos, amorfos, con alta estabilidad termica y una alta superficie de sitios activos, además, los grupos funcionales se incorporaron exitosamente a la superficie de EMS-15. Por medio de fluorescencia de rayos X, se determinó el contenido de iones de mercurio antes y después de la adsorción con la EMS-15 y SH-EMS-15. La máxima capacidad de adsorción se obtuvo con el material funcionalizado SH(0.4)-EMS-15 con una remoción de 98.56 ± 1.2 % en una solución de 50 ppm de iones de mercurio a pH 2 en un tiempo de contacto de 60 min, por otro lado, la EMS-15 sin funcionalizar presenta una muy baja adsorción de iones Hg (II). El material adsorbente presenta una mejor capacidad de adsorción en pH ácido, sin embargo, se comprobó que son funcionales tanto en pH neutro como básico. Los resultados infieren que la adsorción de iones de mercurio ocurre entre el ión Hg(II) y los grupos mercapto mediante la interacción ácido-base suave de Lewis.

Palabras clave: Sílice, Material mesoporoso, Tratamiento de aguas, Funcionalización

Abstract

Mercury is a highly toxic environmental pollutant, the importance of reducing this heavy metal in water is due to the risks to biota and human health associated with the exposure to its oxidation state Hg (II), causing damage to the nervous, digestive, and immune systems. This project proposed the application of a mesoporous silica sponge named MSS-15, which was functionalized with mercapto groups, to carry out an improvement in the adsorption of mercury ions in synthetic solutions. The analyzes of its characteristics were obtained by low angle X-ray diffraction (XRD), high resolution scanning electron microscopy (HRSEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), micro-Raman spectroscopy, isotherms of adsorption-desorption of N₂ at 77 K and thermogravimetric analysis (TGA). These results demonstrated that the synthesized materials are mesoporous, amorphous, with high thermal stability, and a large surface area of active sites, in addition, the functional groups were successfully incorporated to the surface of MSS-15. By means of X-ray fluorescence, the mercury ion content was determined before and after adsorption with MSS-15 and SH-MSS-15. The maximum adsorption capacity was obtained with the functionalized material SH(0.4)-MSS-15 with a removal of $98.56 \pm 1.2\%$ in a solution of 50 ppm of mercury ions at pH 2 in a contact time of 60 min. The adsorbent material has a better adsorption capacity in acidic pH, however, it was found that they are also functional in both neutral and basic pH. The results infer that mercury ion adsorption occurs between the Hg (II) ion and the mercapto groups through the mild Lewis acid-base interaction.

Keywords: Silica, Mesoporous material, Water treatment, Functionalization

Declaración de responsabilidad

Declaro que los datos 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.

Dirección General de Bibliotecas UNO

1. Introducción

La contaminación de metales pesados es de gran importancia debido a los efectos que estos materiales ocasionan por su exposición crónica; por lo que las autoridades ambientales y de salud pública de todo el mundo, buscan minimizar la exposición de la población a estos elementos tóxicos, los cuales representan severos problemas a nivel mundial. Para ello han establecido regulaciones cada vez más estrictas sobre estos contaminantes (Figueroa-Monroy, 2007).

Los metales pesados no son biodegradables y tienden a acumularse en los organismos vivos, siendo de particular preocupación en el tratamiento de aguas, la presencia de zinc, cobre, níquel, mercurio, cadmio, plomo y cromo (Hernández-Morales *et al.*, 2012).

El mercurio se clasificó como una sustancia de gran toxicidad para la biota debido a sus propiedades de bioacumulación y biomagnificación a través de la red alimentaria (Organización Mundial de la Salud, 2017). Este material es un contaminante que puede ocasionar daños irreversibles en el sistema nervioso central, digestivo e inmunitario, así como en los pulmones y los riñones, llegando a causar la muerte, principalmente en las etapas de mayor vulnerabilidad (Gaioli, Amoedo y González, 2012). Debido a esto la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha incluido al mercurio entre los diez productos químicos más peligrosos para la salud (Organización Mundial de la Salud, 2017).

Las industrias del sector minero, recubrimientos metálicos, fundidoras, etc., presentan las principales fuentes de contaminación de agua con este metal (Figueroa-Monroy, 2007).

Existen diversas técnicas de remediación de metales pesados, sin embargo, algunas de ellas resultan altamente costosas, otras producen mayores

volúmenes de residuos o se ven limitadas a estudios escala piloto, siendo, la adsorción una técnica viable para la remediación del mercurio (Logsdon y Symons, 1973).

Los materiales de sílice mesoporosos presentan características prometedoras para los procesos de adsorción, debido a ello, esta propuesta consistió en la síntesis de materiales mesoporosos del tipo EMS-15, funcionalizados con grupos 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, para su uso en la remoción de mercurio (II) del agua por medio de adsorción, en donde, la máxima capacidad de adsorción se obtuvo con el material funcionalizado SH(0.4)-EMS-15 con una remoción de 98.56 ± 1.2 % en una solución de 50 ppm de iones de mercurio a pH 2 en un tiempo de contacto de 60 min

2. Antecedentes

2.1. Contaminación en aguas

2.1.1. Aguas residuales

Acorde a La Ley de Aguas Nacionales de los Estados Unidos Mexicanos, se define a las aguas residuales como “las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos público urbano, doméstico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier uso, así como la mezcla de ellas” (Comisión Nacional del Agua, 2012).

Dicha agua contiene diversas sustancias, las cuales son caracterizadas por sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Los constituyentes de mayor interés en el tratamiento de las aguas residuales se muestran en el cuadro 1, así como los distintos efectos que puede causar en el medio ambiente (Von Sperling, 2015).

Naturalmente, el agua residual varía en cada región, así como sus constituyentes, características y especificidades, y éstas deben tenerse en cuenta al establecer prioridades. Además, es muy difícil generalizar las características de las aguas residuales industriales pues existe variedad de un proceso a otro y una industria a otra (Von Sperling, 2015).

Existen dos maneras en las que el contaminante puede llegar a los cuerpos de agua receptores (Von Sperling, 2015).

Cuadro 1. Principales constituyentes de las aguas residuales.

Contaminante	Parámetro representativo	Posibles efectos del contaminante
Sólidos suspendidos	Sólido total suspendido	Problemas estéticos, depósitos de lodos, adsorción de contaminantes y protección de patógenos.
Materia orgánica biodegradable	Demanda bioquímica de oxígeno	Agotamiento de oxígeno, muerte de peces y condiciones sépticas.
Nutrientes	Fósforo nitrogenado	Crecimiento excesivo de algas, toxicidad a los peces por amoníaco, enfermedades en recién nacidos debido al nitrato, contaminación en agua subterránea.
Patógenos	Coliformes	Enfermedades provenientes del agua.
Materia orgánica no-biodegradable	Pesticidas, algunos detergentes, otros	Toxicidad (varios), formación de espuma debido a detergentes, reducción de la transferencia de oxígeno, no biodegradabilidad y malos olores (ejemplo, fenoles).
Metales pesados	Elementos específicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, etc.)	Toxicidad, inhibición del tratamiento biológico de aguas residuales, problemas con el uso del lodo en la agricultura y contaminación en aguas subterráneas.
Sólidos inorgánicos disueltos	Total de sólidos disueltos y conductividad	Salinidad excesiva, provocando daño a las plantaciones (irrigación), toxicidad a las plantas (algunos iones), y problemas con la permeabilidad del suelo debida al sodio.

- Contaminación de fuentes puntuales: los contaminantes alcanzan el cuerpo de agua en puntos concentrados en el espacio. Por lo general, la descarga de aguas residuales domésticas e industriales genera contaminación de fuentes puntuales, ya que las descargas se producen a través de emisarios.
- Contaminación difusa, los contaminantes ingresan al cuerpo de agua a través de varios lugares a lo largo de su longitud. Este es el caso típico del drenaje de aguas pluviales, ya sea en áreas rurales (sin tuberías) o en áreas urbanas (sistema de recolección de aguas pluviales, con múltiples descargas en el cuerpo de agua).

2.1.2. Contaminación por metales pesados

Los metales pesados son aquellos que causan algún impacto ambiental debido a su alta toxicidad y su principal propiedad es alta densidad que poseen (mayor a 6 g cm^{-3}) (Yun, Yi y Kim, 2002).

Los procesos industriales en que implican el uso de metales han promovido la emisión de metales pesados al medio ambiente. En el cuadro 2 se enlistan las principales fuentes de emisión de los diferentes metales pesados y la contaminación que deriva (Caviedes-Rubio *et al.*, 2015).

La toxicidad de estos metales depende de su movilidad en el medio, que está relacionado con su especiación química, persistencia y tendencia de acumulación o bioacumulación. En el cuadro 3 se describen los síntomas de la intoxicación típicos, la dosis letal en la dieta humana y los niveles de contaminación máximos establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) (Caviedes-Rubio *et al.*, 2015).

Cuadro 2. Principales actividades industriales productoras de metales pesados.

Industria	Metales	Contaminación derivada
Minería de metales ferrosos	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drenaje ácido de mina, relaves, escombreras.
Extracción de metales	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Presencia en las menas como en los subproductos.
Fundición	As, Cd, Pb, Ti	Procesado del mineral para obtención de metales.
Aleaciones y aceros	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn	Fabricación, eliminación y reciclaje de metales. Relaves y escoriales.
Gestión de residuos	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, Mn	Incineración de residuos o en lixiviados.
Corrosión metálica	Fe, Cr, Pb, Ni, Co, Zn	Inestabilidad de los metales expuestos al medio ambiente.
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn, Cu	Los efluentes líquidos de procesos de recubrimiento.
Pinturas y pigmentos	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Residuos acuosos procedentes de la fabricación y el deterioro de la pintura vieja.
Baterías	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluido de la pila de residuos, la contaminación del suelo y las aguas subterráneas.
Electrónica	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn	Residuos metálicos acuosos y sólidos desde el proceso de fabricación y reciclaje.
Agricultura y ganadería	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn, As, Mn, Cu	Contaminación de escorrentía, aguas superficiales y subterráneas, la bioacumulación planta.
Metalúrgica	Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn	Procesado térmico de metales.

Cuadro 3. Síntomas de intoxicación típicos de metales pesados, dosis letal en dieta humana y niveles de contaminación máximos establecidos por USEPA.

Metal Pesado	Toxicidad	Dosis letal en dieta humana mg día⁻¹	Niveles de contaminación máximos (mg L⁻¹)
As	Manifestaciones cutáneas, cánceres viscerales, enfermedad vascular	50 - 340	0.05
Cd	Daño renal, trastorno renal y efectos carcinógenos	1.5k - 98k	0.01
Cr	Dolor de cabeza, diarrea, náuseas, vómito, carcinógeno	3k - 8k	0.05
Cu	Daños hepáticos, enfermedad de Wilson, insomnio	175 - 250	0.25
Ni	Dermatitis, náuseas, asma crónica, tos, carcinógeno humano	--	0.2
Zn	Depresión, letargo, signos neurológicos y aumento de la sed	6k	0.8
Pb	Teratogeneidad cerebral, enfermedades renales, vasculares y neuronales	10k	6x10 ⁻³
Hg	Artritis reumatoidea y enfermedades renales, vasculares y neuronales	150 - 300	3x10 ⁻⁵

2.1.3. Mercurio

El mercurio es un metal pesado de color blanco-plateado, a temperatura ambiente es un material líquido que se evapora fácilmente. Se presenta en la naturaleza en forma metálica, de vapor o gas, formando sales inorgánicas o compuestos orgánicos al combinarse con otros elementos. Estos pueden

presentarse de igual manera en forma de sales a través de procesos naturales, en los que pueden intervenir microorganismos, por ejemplo, la transformación de mercurio inorgánico a mercurio orgánico (Bremauntz, Ramírez y Díaz, 2004).

Existen dos estados de oxidación en los que puede formar las sales, Hg(I) y Hg(II), siendo más comunes las segundas, también llamadas sales mercúricas. El mercurio puede formar enlaces organometálicos al unirse a uno o dos átomos de carbono formando compuestos del tipo: RHgX y RHgR' , en donde R y R' representan el sustituyente orgánico o cadenas de carbonos de longitud variable. Estos enlaces carbono-mercurio son químicamente estables debido a la poca afinidad del mercurio por el oxígeno (Bremauntz, Ramírez y Díaz, 2004).

2.1.4. Contaminación por mercurio en aguas

El mercurio se puede liberar al medio ambiente por fuentes antropogénicas y naturales. Dentro de las antropogénicas destacan: el sector minero, recubrimientos metálicos, fundidoras y descargas de aguas residuales (Figueroa-Monroy, 2007). Por otro lado, las emisiones naturales de mercurio abarcan desde erupciones volcánicas, erosión o volatilización del mercurio inorgánico de ciertas rocas y suelos, incendios forestales, la fotorreducción del mercurio (II) en agua, así como la transformación biológica de mercurio inorgánico a orgánico producida en los océanos (Morel, Kraepiel y Amyot, 1998; García-Mercado *et al.*, 2016).

Sin embargo, las actividades antropogénicas, conllevan la mayor emisión de mercurio a las matrices de agua y suelo. Como se observa en la figura 1, los procesos industriales que incluyen la minería, la producción de metal y cemento, la extracción de combustible y la quema de combustibles fósiles representan la mayor cantidad de emisiones globales de mercurio (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2008).

El mundo moderno está altamente ligado a la industria minera extractiva, y sus productos se emplean en todos los sectores de la vida humana. Para el año 2015, los materiales obtenidos por extracción minera en todo el mundo eran de aproximadamente 89 Gt/año, aumentando en un factor 12 desde 1900 (Krausmann *et al.*, 2018). Un impacto primario de la contaminación minera es la producción de residuos enriquecidos con metales pesados.

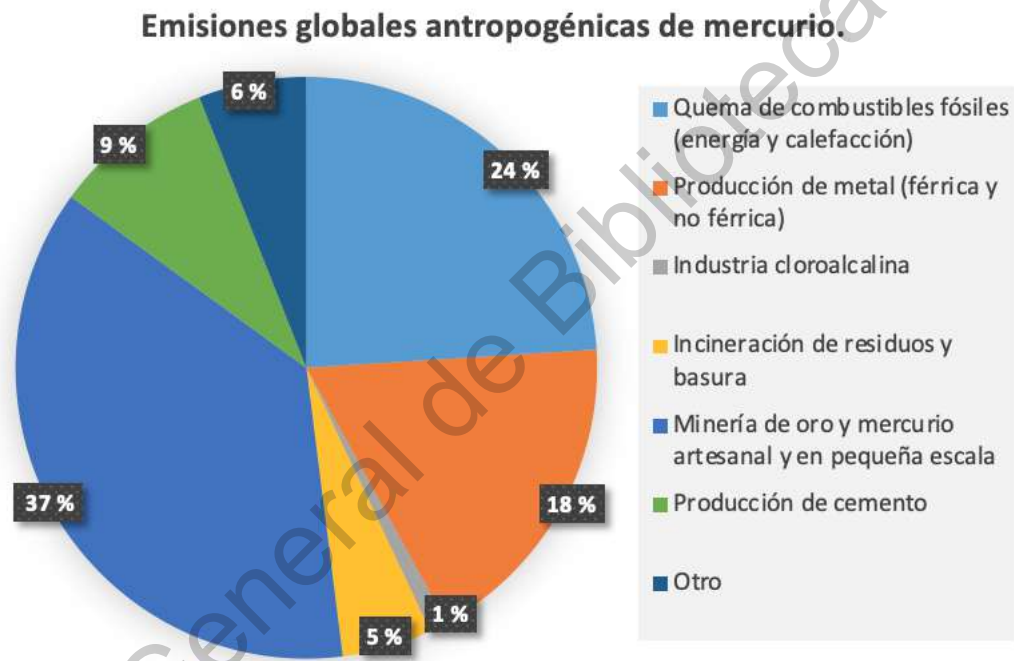


Figura 1. Emisiones globales antropogénicas de mercurio.

Las actividades mineras han contribuido a la contaminación generalizada de los ecosistemas fluviales con mercurio, debido a la práctica común de verter los desechos de las minas junto a los canales de los ríos, que se dispersan progresivamente y se redistribuyen en el entorno circundante para terminar en el mar (Rimondi *et al.*, 2019).

El mercurio que llega al agua lo hace fundamentalmente como Hg^{2+} , a través de precipitaciones y en concentraciones muy bajas (0.15 ng L^{-1}). Estos compuestos pueden ser asimilados por las especies biológicas presentes en el medio, precipitar bajo formas químicas diversas en los sedimentos o reducirse a mercurio vapor y volatilizarse para volver nuevamente a la atmósfera. Estas transformaciones dependen de diversos factores medioambientales como la actividad microbiana, la temperatura, disponibilidad de carbono orgánico, la presencia de partículas en suspensión, el oxígeno disuelto y el pH (Cuello Núñez, 2017).

La química del mercurio viene determinada por las diferentes variables biológicas, físicas y químicas del agua, por lo cual, la especie de mercurio variará dependiendo el tipo de agua. El mercurio presente en las aguas se puede transformar fácilmente a metilmercurio, una especie más tóxica y con capacidad de bioacumularse (González-Estecha *et al.*, 2014).

2.1.5. Toxicidad del mercurio

La toxicidad del mercurio depende de su forma química y, por lo tanto, su sintomatología varía. En cuanto a las fuentes de exposición, los compuestos orgánicos de mercurio, entre los que destaca el metilmercurio, presentan una exposición significativa a través de la dieta, particularmente a base de pescados y mariscos. En el caso del vapor de mercurio elemental, la fuente más importante para la población en general son las amalgamas dentales, aunque puede destacar también la exposición por el ambiente de trabajo. En lo que respecta a los compuestos inorgánicos de mercurio, los alimentos constituyen la fuente más importante para la mayor parte de la población, además del uso de cremas y jabones a base de mercurio para aclarar la piel. El uso de mercurio con propósitos

culturales/rituales o en medicina tradicional, también puede conducir a la exposición a mercurio inorgánico o elemental (Cuello Núñez, 2017).

De los compuestos inorgánicos, el catión Hg^{2+} es considerado de mayor toxicidad, y su comportamiento en los seres vivos viene determinada por su gran afinidad a unirse a los grupos tiol que abundan en los diferentes tejidos, bloqueando de este modo grupos biológicos esenciales. En concreto, se une a los grupos $-\text{SH}$ de los restos del aminoácido cisteína que constituye el centro catalítico activo de determinadas enzimas, por lo que se inhibe su actividad (Cuello Núñez, 2017).

El mercurio inorgánico es capaz de absorberse en el tracto gastrointestinal y a través de la piel, a partir de aquí, tiende a acumularse en los riñones. La exposición crónica a Hg^{2+} provoca serias deficiencias renales, trastornos psíquicos, fatiga, pérdida de memoria, etc. Su eliminación se da principalmente por la orina, teniendo un periodo de residencia medio en el ser humano de aproximadamente 42 días (National Research Council, 2000).

La NOM-127-SSA1-1994 (Secretaría de Salud, 2007) establece un límite máximo recomendado de 0.001 ppm de mercurio en el agua potable, y aunque no existe unanimidad en cuanto al umbral medio de toxicidad humana, se ha establecido los límites de toxicidad del mercurio entre 50 y 160 $\mu\text{g}/\text{día}$ (Ramírez, 2013).

Mundialmente se han reportado una gran cantidad de casos relacionados con la exposición al mercurio, siendo el más conocido el ocurrido en Japón, en donde se dio lugar a una intoxicación severa y masiva debido a la exposición a altas dosis de metilmercurio (MeHg) causada por la ingesta de pescado contaminado. La *Chisso Corporation*, una empresa dedicada a la producción de plásticos, fertilizantes y petroquímicos había vertido toneladas de compuestos de

mercurio en la bahía de Minamata entre 1932 y 1968. Lo anterior propició la formación de metilmercurio y, posteriormente, su paso a la cadena biótica a través de la bioacumulación y biomagnificación en los peces. Los efectos en la población adulta fueron de grado neurológico, ataxia, temblores, trastornos cognitivos y neurosensoriales, mientras que los recién nacidos desarrollaron lo que después se conoció como la enfermedad de Minamata, caracterizada por trastornos del neurodesarrollo (Gaioli, Amoedo y González, 2012).

Derivado de este incidente de contaminación, se promulgó el Convenio de Minamata, un tratado internacional diseñado para proteger la salud humana y el medio ambiente de emisiones antropogénicas, liberaciones y compuestos de mercurio, el cual México adoptó desde 2015. Por este convenio, México se compromete a la prohibición de nuevas minas y la eliminación gradual de las existentes, la reducción del uso del mercurio en una serie de productos y procesos, así como la regulación de la minería de oro artesanal y a pequeña escala. Además, otra parte del compromiso es la del almacenamiento provisional de mercurio, su eliminación una vez que se convierte en residuo y la gestión adecuada de los sitios contaminados con dicho metal (SEMARNAT, 2013).

2.2. Procesos para abatir la contaminación por mercurio en agua

Eliminar el exceso de metales pesados de los efluentes industriales antes de la descarga es un tema importante para la salud y la seguridad del medio ambiente. Con el fin de eliminar estos cationes del sistema de agua, se han utilizado muchos métodos convencionales, tales como, la coagulación-floculación, la precipitación química, la flotación, la ósmosis inversa, el intercambio iónico y la ultrafiltración (Fu y Wang, 2011; Arora, 2014). La NOM-127-SSA1-1994, establece como método convencional de remediación de mercurio en agua coagulación-

floculación-precipitación-filtración, y como procesos especiales, la adsorción en carbón activado y la ósmosis inversa.

2.2.1. Coagulación y floculación

Es un método convencional, mediante el cual se logra desestabilizar el coloide y aglomerarlo posteriormente. La coagulación elimina la doble capa eléctrica que caracteriza a los coloides y la floculación aglomera los coloides mediante la atracción de partículas con el aglutinamiento de los floculantes (Caviedes-Rubio *et al.*, 2015). Es utilizado principalmente para la eliminación de partículas que poseen turbidez y materia orgánica (Zinicovscaia y Cepoi, 2016). Los floculantes podrían emplearse en piscinas o agua potable para ayudar a eliminar el mercurio metálico que podría causar la turbidez del agua. Varios floculantes incluyen cationes de aluminio, hierro, calcio o magnesio. Estos cationes interactúan con aniones para facilitar el proceso de agregación. Varios de estos productos químicos, combinados con un pH y temperatura apropiados reaccionan con el agua para producir hidróxidos insolubles. Estos hidróxidos en la precipitación forman largas cadenas y atrapan las partículas pequeñas en forma de flóculos más grandes (Shafeeq *et al.*, 2012). Entre sus ventajas se encuentran la simplicidad del proceso, una gran cantidad de los químicos necesarios son comerciales, es muy eficiente para partículas coloidales, reduce significativamente la demanda química y bioquímica de oxígeno, reduce el carbón orgánico total y halógeno orgánico adsorbible, capacidad de inactivación bacteriana y eliminación de contaminantes insolubles rápida y eficiente. Dentro de sus desventajas, necesita la adición de productos químicos no reutilizables (coagulantes, floculantes, productos químicos de ayuda), además, necesita el constante monitoreo fisicoquímico del efluente (pH), aumenta tanto la generación de lodo, lo cual se ve reflejado en la gestión, como el tratamiento y el costo (Crini y Lichtfouse, 2019).

2.2.2. Precipitación química

En este proceso, ciertos productos químicos reaccionan con iones de metales pesados para formar precipitados insolubles que se separan aún más del agua por sedimentación o filtración (Fu y Wang, 2011). El mercurio se puede capturar por diferentes métodos, como el proceso de Bolkem, en donde se utiliza, el azufre de HgSO_4 reacciona con el Hg para formar sulfuro de mercurio cristalino (HgS). Por otro lado, el proceso Toho, que consiste en agregar yoduro de potasio al agua con mercurio para formar yoduro de mercurio (Shafeeq *et al.*, 2012) . Es la técnica más utilizada en los procesos industriales, principalmente para eliminar iones metálicos, compuestos de fósforo y elementos radiactivos (Zinicovscaia y Cepoi, 2016). Su operación es relativamente sencilla, económica y selectiva, pero su mantenimiento llega a ser costoso debido a la alta generación de lodos. Funciona a altas cargas de contaminantes, es muy eficiente para la eliminación de metales y fluoruro, no es una técnica selectiva y reduce la demanda química de oxígeno. Como desventajas, necesita un alto consumo químico (cal, oxidantes, H_2S , etc.), monitoreo fisicoquímico del efluente (pH), no puede utilizarse para remover iones metálicos a bajas concentraciones y requiere un paso extra de oxidación para metales complejos (Caviedes-Rubio *et al.*, 2015; Crini y Lichtfouse, 2019).

2.2.3. Ósmosis inversa

Proceso en donde, por efectos de presión se impulsa agua a través de una membrana semipermeable que actúa como un filtro, provocando la retención de iones metálicos contaminantes en ella. Conlleva a una eficiente eliminación de sólidos suspendidos, microorganismos, compuestos orgánicos volátiles y no volátiles, en cuanto a iones metálicos, es más eficiente su remoción cuando se trata de una solución inorgánica. Su eficiencia mejora en rangos de pH 3-11 y

presión 4.5-15 (Zinicovscaia y Cepoi, 2016). Se tiene una amplia gama de membranas comerciales de varios fabricantes, funciona a altas concentraciones, pero también tiene la capacidad de seleccionar elementos incluso de 0.1 μm (Caviedes-Rubio *et al.*, 2015). Las membranas comúnmente utilizadas para remover mercurio son compuestos de películas delgadas (TFC por sus siglas en inglés) y triacetato de celulosa (CTA por sus siglas en inglés). Las membranas de TFC son relativamente más eficientes en comparación con la membrana de CTA (Shafeeq *et al.*, 2012). El efluente que produce es de alta calidad, sin embargo, los costos de inversión, mantenimiento y operación pueden llegar a ser muy altos para pequeñas o medianas industrias, además, requiere de gran energía (Crini y Lichtfouse, 2019).

2.2.4. Adsorción

La adsorción se presenta como un método económico, selectivo y eficaz para la remoción de metales pesados en tratamientos de agua (Da'na, 2017). El proceso se caracteriza por la concentración de moléculas en la superficie de un adsorbente (Zinicovscaia y Cepoi, 2016). Este proceso ofrece flexibilidad tanto en el diseño como en la operación, y en muchos casos, producirá efluentes tratados de alta calidad. Además, debido a que la adsorción a veces es reversible, los adsorbentes pueden regenerarse mediante un proceso de desorción adecuado (Fu y Wang, 2011).

La capacidad de adsorción de cualquier contaminante depende de la cantidad de contaminante que podría adsorberse en una unidad de masa del adsorbente (Shafeeq *et al.*, 2012). Uno de los materiales más utilizados para la purificación de agua contaminada mediante adsorción es el carbón activado, pues posee un área superficial muy alta, es químicamente estable y muy duradero. Sin embargo, debido a su geometría de poros aleatorios, restringe las especies

contaminantes que llegan a los sitios de adsorción, lo que conlleva a la disminución en su eficiencia, otra desventaja es el aumento progresivo de su precio (Aguado *et al.*, 2009). Lo anterior ha alentado a muchos investigadores a buscar adsorbentes más baratos y efectivos basados en materiales naturales como los desechos agrícolas. Éstas alternativas, además de ser rentables y amigables con el medio ambiente, son abundantes. Los residuos agrícolas pueden usarse para adsorber cationes metálicos directamente sin ninguna modificación, aunque, recientemente se informó que las modificaciones químicas o físicas afectan la capacidad de adsorción (Dolatyari, Yaftian y Rostamnia, 2016). Algunos investigadores han realizado estudios utilizando bacterias, hongos, algas y levaduras para adsorber metales pesados de soluciones acuosas reportando capacidades significativas. Otro enfoque ha sido el utilizar materiales naturales y residuos para el desarrollo de nuevos adsorbentes. Entre ellos, las arcillas y los constituyentes del suelo, el lodo rojo, el quitosano, las zeolitas naturales y las cenizas volantes tienen muchas ventajas. Estas ventajas son la disponibilidad en grandes cantidades y bajo costo, así como la posibilidad de modificarse químicamente para aumentar su capacidad de unión. Sin embargo, estos adsorbentes muestran muchas desventajas debido a su estructura heterogénea, distribución irregular del tamaño de los poros, baja capacidad de adsorción y baja selectividad de metales (Da'na, 2017).

2.3. Materiales mesoporosos

Los materiales porosos son de interés gracias a su capacidad por interactuar con átomos, iones, moléculas y nanopartículas, no solo superficialmente, sino también en el interior del material, es por esto que, la presencia de poros en los materiales, promueve sus propiedades físicas y químicas (Li y Zhao, 2013).

Recientemente, los desarrollos en la preparación de adsorbentes efectivos utilizados para la eliminación y recuperación de metales pesados dan como resultado la investigación de materiales mesoporosos (Dolatyari, Yaftian y Rostamnia, 2016).

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), clasifica a los sólidos porosos acorde al diámetro de poro (D_p) de la siguiente manera: microporosos ($D_p < 2$ nm), mesoporosos ($D_p = 2-50$ nm) y macroporosos ($D_p > 50$ nm) (Huang, Zhang y Li, 2017) .

Los materiales mesoporosos presentan una distribución uniforme de tamaño de poros, alta estabilidad química, térmica, hidrotérmica y mecánica, elevada área superficial, gran volumen de poros y tamaño de partícula así como morfología apropiadas para distintas aplicaciones prácticas. Debido a estas características, estos materiales son ampliamente investigados como adsorbentes para la remoción de diversos materiales orgánicos e inorgánicos del agua (Huang, Zhang y Li, 2017).

2.3.1. Sílice mesoporosa

Los materiales de sílice mesoporosos fueron reportados por primera vez en Japón por Kuroda *et al.* (1992) y los investigadores de Mobil Oil en Estados Unidos a través de la publicación de la síntesis de tamices moleculares mesoporosos ordenados (M41S) a partir de plantillas de cristal líquido (Manzano y Vallet-Regí, 2019).

En general los materiales mesoporosos se producen empleando moléculas tensoactivas autoensambladas como plantillas para la condensación de los

precursores de sílice a su alrededor. Posteriormente, al retirar la plantilla, se consigue un material lleno de cavidades en la red. Se caracterizan por una distribución de poros que presentan tamaños entre 2 y 20 nm, alto volumen de poros (alrededor de $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), gran área superficial (aproximadamente $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta estabilidad térmica y alta densidad de grupos de silanol en su superficie, a los cuales se les confiere la capacidad de favorecer la funcionalización de los materiales para lograr propósitos específicos, como mejorar su afinidad hacia cierto ion metálico de interés (Aguado *et al.*, 2009; Manzano y Vallet-Regí, 2019).

Existen diferentes tipos de sílices mesoporosas, a continuación se enlistan los más utilizados (Sacramento *et al.*, 2019) :

- MCM-41: Se describe morfológicamente como una fase ordenada que tiene una disposición hexagonal de poros unidireccionales y no interconectados (grupo espacial $p6mm$).
- MCM-48: Su morfología consta de una fase cúbica formada por un sistema de poros tridimensional (grupo espacial $la3d$).
- MCM-50: Consiste en una fase laminar estabilizada con alto factor de empaquetamiento (grupo espacial $p2$).
- SBA-15: Posee una estructura hexagonal.

La familia SBA-15 fue desarrollada por Zhao *et al.* (1998), con el nombre de "Santa Bárbara Amorfa". Éstos son materiales altamente ordenados con un tamaño de poro entre 2 y 30 nm, sus condiciones de síntesis son ácidas y se utiliza un tensioactivo no iónico como agente director de su mesoestructura (copolímero de tres bloques no iónico Pluronic P123). La SBA-15 tiene una estructura hexagonal similar a la MCM-41 pero presenta una mayor estabilidad térmica pues sus paredes de sílice son más gruesas (de 3.1 a 6.4 nm), además, sus poros más grandes (4.6 a 30 nm) (Sacramento *et al.*, 2019).

La síntesis de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15, es una variación de la SBA-15, en donde el tamaño y volumen de poro se ve aumentado por la presencia de un agente de hinchamiento en el proceso de síntesis. En términos de soporte de adsorción, los materiales mesoporosos con un gran volumen de poros permitirían cargar más especies funcionales que aquellos con un bajo volumen de poros (Ma *et al.*, 2015). Esta modificación cambiaría también la estructura hexagonal propia de la SBA-15 a una morfología tipo esponja, aumentando el área superficial, y por consiguiente la capacidad de adsorción.

Anteriormente se han realizado investigaciones utilizando las sílices mesoporosas en diferentes aplicaciones como catálisis, protección del medio ambiente mediante la adsorción de CO₂, adsorción de metales pesados de soluciones acuosas, adsorción de contaminantes orgánicos y compuestos orgánicos volátiles, separación, aplicaciones médicas y aplicaciones de detección (Da'na, 2017).

2.3.2. Funcionalización de sílice mesoporosa

Una desventaja de las sílices mesoporosas es su composición, donde, el tamiz molecular está constituido principalmente de sílice amorfa, esto provoca una superficie químicamente inerte, lo cual evita que actúe como un buen adsorbente para la eliminación de metales pesados. Es por ello que es necesario modificar dicho tamiz mediante la funcionalización con ciertos grupos activos, afines al material a adsorber (Shen *et al.*, 2018). La funcionalización es la modificación de la química superficial en los materiales a la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores del material. Se utiliza con objeto de mejorar su rendimiento en diferentes aplicaciones, principalmente para crear afinidad a especies de interés o modificar propiedades físicas como la solubilidad y dispersión (Andrade-Guel, López-López y Sáenz-Galindo, 2012).

Los primeros reportes sobre la aplicación de materiales mesoporosos funcionalizados en adsorción están dedicados a metales pesados en aguas residuales utilizando sílice MCM-41 (Liu *et al.*, 1998) y HMS (Mercier y Pinnavaia, 1998) modificados con propiltiol. Desde entonces, la adsorción de iones metálicos de aguas residuales por medio de sílices mesoporosas funcionalizadas ha atraído la atención de los investigadores.

Se han reportado altas eficacias de adsorción para el Pb(II) en soluciones acuosas utilizando microesferas de alginato de calcio SBA-15 funcionalizadas con grupos amino (Song *et al.*, 2019). En el mismo sentido, se han reportado como buenas adsorciones de dióxido de carbono en condiciones de poscombustión por medio de SBA-15 funcionalizados de igual manera con grupos amino (Dey, Gupta y Samanta, 2018). Además, se han obtenido resultados positivos sobre la funcionalización de SBA-15 con grupos tiol para la eliminación de mercurio (II) en agua (Shen *et al.*, 2018).

En cuanto al grupo funcional mercapto, existen reportes sobre su funcionalización sobre diferentes sílices mesoporosas. Se ha reportado la adsorción de mercurio (II) por medio de grupos mercapto funcionalizados sobre MCM-41 (Idris, Harvey y Gibson, 2011).

Con la finalidad de mejorar los procesos actuales de adsorción de metales pesados, consideramos de interés estudiar la capacidad del sustrato SBA-15 con morfología de esponja EMS-15 funcionalizado con grupos 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (3-MPTS) para adsorber iones mercurio. Aparentemente, aun no hay reporte en la literatura sobre la eliminación de iones de mercurio a partir de este adsorbente.

3. Hipótesis

Las esponjas mesoporosas de sílice EMS-15 funcionalizadas con grupos mercapto, aumentan la capacidad de adsorción de los iones de mercurio en el agua, debido a los enlaces de ácido-base suaves de Lewis que se forman entre el átomo del grupo funcional y el ion metálico.

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Evaluar la remoción de los iones de mercurio en agua mediante esponjas mesoporosas de sílice funcionalizadas con grupos mercapto.

4.2. Objetivos Específicos

1. Evaluar el efecto del agente de hinchamiento y la relación molar del MPTS/TEOS sobre la capacidad de adsorción de iones mercurio por la EMS-15.
2. Determinar las propiedades texturales, morfológicas y estructurales de los materiales adsorbentes (EMS-15 y SH-EMS-15).
3. Determinar el efecto del pH y concentración inicial de iones mercurio en agua sintética sobre la eficiencia de remoción de mercurio por las EMS-15 y SH-EMS-15.

5. Metodología

5.1. Síntesis de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15

Partiendo de la metodología de Ma *et al.* (2015), se sintetizó la EMS-15 por el método sol-gel utilizando el surfactante copolímero de tres bloques Pluronic P123 (BASF, EO20-PO70-EO20, P123) como agente director de la mesoestructura, mesitileno (99 %, Sigma-Aldrich) como agente de hinchamiento y tetraetil ortosilicato (TEOS, 98 %, Sigma-Aldrich) como fuente de sílice. Por medio de una síntesis típica, 4.8 g de surfactante Pluronic P123 se disolvieron completamente en una solución preparada de 112.5 mL de agua y 75 mL de HCl 4 M. Se adicionaron 5.8 mL de mesitileno manteniendo la solución en agitación constante durante 1 h para asegurar su disolución completa y después se agregaron 8 mL de TEOS a 35 °C en agitación por 24 h. Al término, la mezcla se transfirió a una botella de polipropileno, y se realizó la reacción hidrotermal a 80 °C durante 24 h dentro de un horno. El sólido obtenido se recuperó por filtración al vacío usando papel filtro Whatman no. 44 para filtrado lento, se realizaron 3 lavados con agua destilada y se secó a temperatura ambiente. Posteriormente, se secó a 110 °C por 18 horas y finalmente se calcinó por 4 h dentro de la mufla para eliminar la plantilla orgánica. En la figura 2 se expone un esquema del procedimiento de preparación de la esponja mesoporosa de sílice EMS-15.

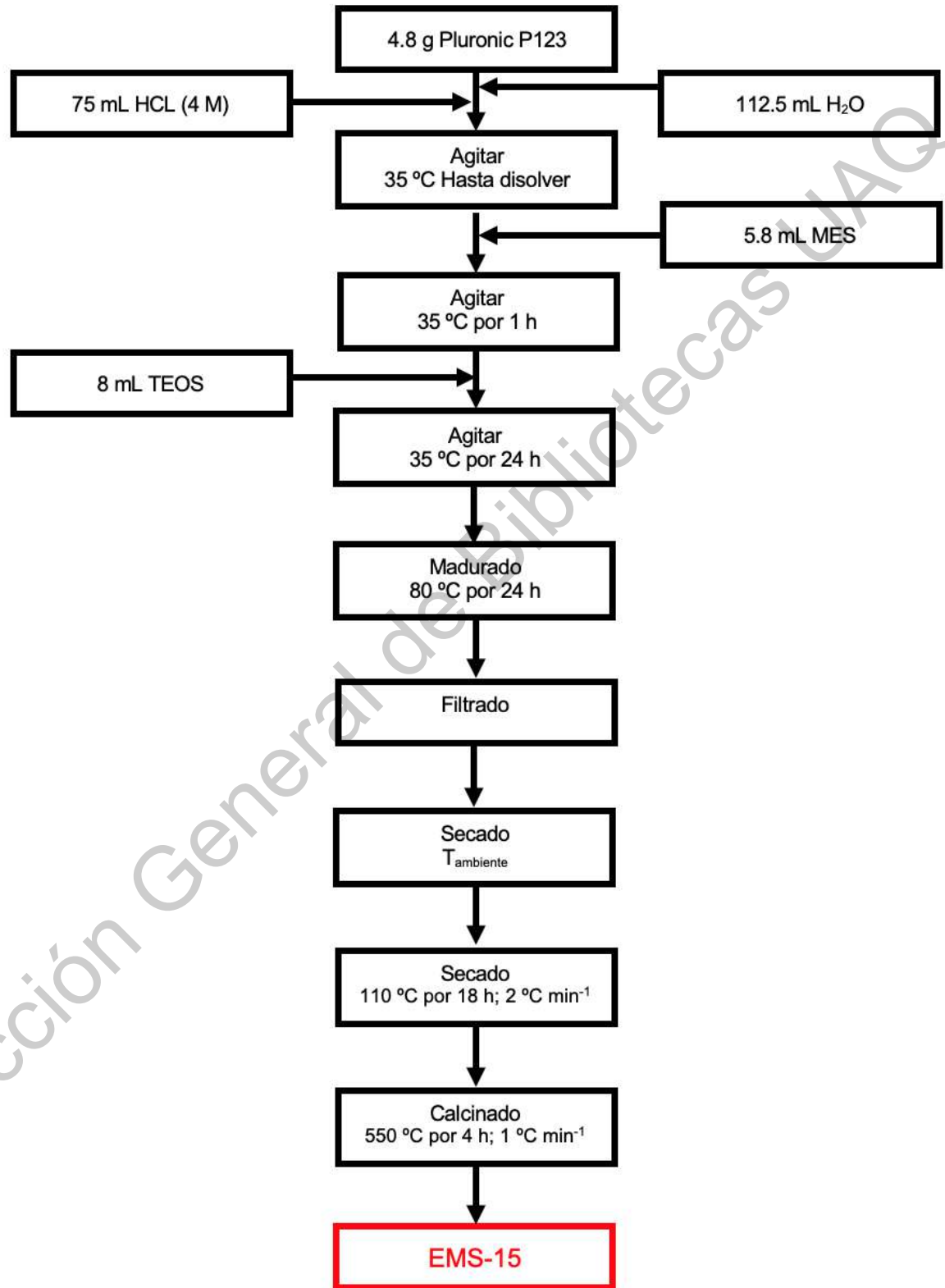


Figura 2. Esquema del procedimiento de la preparación de la ESM-15.

5.2. Funcionalización de la EMS-15 con grupos mercapto

El dopaje de la EMS-15 con grupos mercapto se efectuó por el procedimiento post-síntesis reportado por Hernández-Morales (2013), partiendo del material anteriormente sintetizado.

Se colocaron 31 mL de etanol absoluto (Sigma-Aldrich) para cada concentración de interés, y se agregaron por goteo 1.5, 2.5 y 3 mL de 3-mercaptopropiltrimetóxisilano (3-MPTS, proveedor de los grupos mercapto) para lograr una relación molar al 0.2, 0.3 y 0.4 de 3-MPTS/TEOS respectivamente. Las soluciones obtenidas se mantuvieron 15 minutos en agitación a una temperatura de 25 °C, posteriormente se añadieron 2.3 g de EMS-15 previamente sintetizada y se dejó en agitación durante 60 minutos.

Se agregaron 44 mL de agua desionizada a la solución y se dejó nuevamente en agitación por 60 minutos. Se filtraron los materiales resultantes utilizando agua desionizada y se dejaron secar por 24 horas a temperatura ambiente. Por último, pasaron a un proceso dentro de una mufla en donde se secaron a 110°C por 18 horas obteniendo finalmente la EMS-15 funcionalizada (SH-EMS-15). El esquema de este procedimiento se observa en la figura 3.

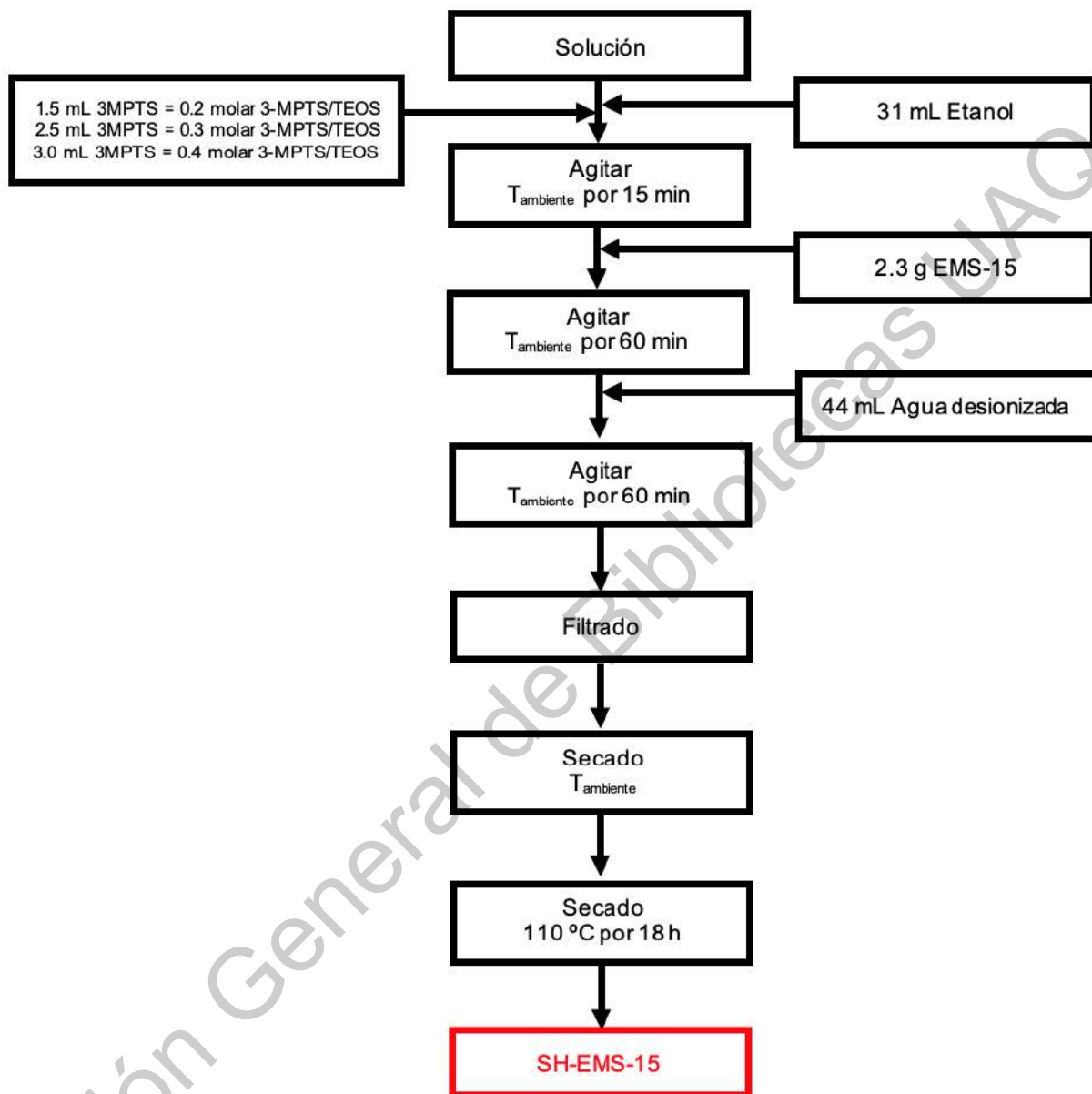


Figura 3. Esquema del procedimiento de la funcionalización de la EMS-15 con grupos mercapto.

5.3. Caracterización de los adsorbentes EMS-15 y SH-EMS-15

5.3.1. Fisisorción de nitrógeno

Se estableció el área superficial, diámetro promedio de poro y volumen promedio de poro de los adsorbentes EMS-15 y SH-EMS-15 a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 °K generadas por un equipo Autosorb iQ2, de la marca Quantachrome. Las muestras fueron desgasificadas previamente para obtener una superficie sin humedad, y exenta de átomos, moléculas, iones, entre otras especies, ligeramente adsorbidas. El área superficial de la esponja se calculó utilizando la ecuación B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller), mientras que el diámetro y volumen de poro, se obtuvieron por el método de B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda) a partir de los datos arrojados por la isoterma de desorción (Hernández-Morales *et al.*, 2012).

5.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM)

Se tomaron imágenes de los materiales EMS-15 y SH-EMS-15 utilizando el microscopio electrónico de barrido HITACHI SU8200, con las cuáles se determinó la morfología y tamaño de las partículas. Las muestras se analizaron en forma de pastilla y se recubrieron con carbón (Hernández-Morales, 2013).

5.3.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Por medio de los análisis por espectroscopía de infrarrojo, se obtuvo la determinación superficial de los grupos funcionales mercapto -SH en la esponja mesoporosa de sílice EMS-15, partiendo de la respuesta vibracional de sus enlaces moleculares. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Bruker

Vector 33, utilizando una resolución de 2 cm^{-1} , en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} (Ultreras-Amador, 2017).

5.3.4. Espectroscopía micro Raman

Se determinaron los espectros vibrónicos de los enlaces moleculares atribuidos a los grupos mercapto $-\text{SH}$ en la superficie de la EMS-15 mediante espectroscopía micro Raman. Se utilizó un microespectrómetro modelo Labram-Dior con luz láser He-Ne de longitud de onda de 632.8 nm y una potencia de 15 mW . (Macías-Sánchez *et al.*, 2013).

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

Mediante la difracción de rayos-X (DRX) a bajos ángulos se analizó la estructura mesoporosa de los adsorbentes EMS-15 y SH-EMS-15, en el rango de 2θ de 0.1° a 5° . Los difractogramas se obtuvieron por medio de un difractómetro Rigaku modelo Ultima IV, utilizando radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) (Palos-Barba *et al.*, 2020).

5.3.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por medio del análisis TGA/DTG se evaluó la estabilidad térmica de los grupos mercapto $-\text{SH}$ en la parte interna de los poros de la EMS-15. Este análisis se realizó en un equipo Q500 TGA y Q2000 DSC de TA Instruments, en un intervalo de temperatura de 25°C a 600°C , a 5°C min^{-1} de calentamiento (Hernández-Morales *et al.*, 2012).

5.4. Evaluación de la capacidad de adsorción de los iones de mercurio en soluciones sintéticas

5.4.1. Evaluación de la capacidad de adsorción de Hg (II) en los materiales adsorbentes

En primer lugar, se evaluó la adsorción de mercurio en soluciones sintéticas de 55 mL a 50 ppm, a partir de diluciones de un estándar de mercurio (AA 1000 ppm, Karal), en donde se adicionaron 0.275 g de los materiales EMS-15 y SH-EMS-15 a 20, 30 y 40 % en peso de grupo mercapto. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 25 °C, se mantuvo el pH natural de la solución (alrededor de 2) en un sistema por lote y se fijó un tiempo de interacción de 60 minutos. Las soluciones resultantes fueron filtradas al vacío utilizando un filtro Whatman no. 4 para separar la esponja de la solución de mercurio y posteriormente se analizaron los materiales recuperados, las muestras líquidas se tomaron de forma sistemática, haciendo extracciones en el centro del vaso de precipitado para mantener uniformidad. Se seleccionó el material que presentó la mayor adsorción de mercurio (II) para las siguientes etapas del estudio.

En la segunda etapa se mantuvieron las condiciones del experimento anterior, pero se utilizaron soluciones con concentraciones de mercurio en 10, 50 y 100 ppm, y se introdujo como factor de estudio el pH, haciéndolo variar entre 7 y 9. Se añadieron 0.275 g del material adsorbente seleccionado en el experimento previo.

Las determinaciones del contenido de iones de Hg previo y posterior a 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. Por último, se realizó la recuperación del material para analizar la interacción del mercurio (II)

con los grupos mercapto de la SH-EMS-15 mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

6. Resultados y discusión

6.1. Caracterización de los materiales

Los resultados de la caracterización física, química y estructural de los materiales adsorbentes se presentan a continuación.

6.1.1. Fisisorción de nitrógeno

En el cuadro 4 se presentan las propiedades texturales (área superficial, volumen y diámetro de poro) de la EMS-15, una SBA-15 reportada por Peza-Ledesma *et al.* (2010) y una ESM (espuma silícea mesocelular) reportada por Mardones, Legnoverde y Basaldella (2020), ambas sintetizadas bajo condiciones similares a la EMS-15 del presente trabajo.

En comparación a la SBA-15, la EMS-15 y la ESM están sintetizadas utilizando el agente de hinchamiento mesetileno, por lo cual es de esperarse un mayor volumen y diámetro de poro, así como mencionan Lindlar *et al.* (2001), quienes reportaron un incremento en el tamaño de poro de un material silíceo sin agente de hinchamiento de 3 nm a 8 nm al incorporar 0.75 % de mesetileno según la relación molecular en el gel de síntesis. Aun así, la EMS-15 muestra una mayor área superficial ($120.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volumen ($0.63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y diámetro de poro (23.6 nm) que la ESM, lo cual está relacionado con las distintas temperaturas y concentraciones utilizadas durante el proceso de síntesis.

En cuanto a la EMS-15, esta presenta un decremento de $115.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en el área superficial en comparación de la SBA-15, lo cual se atribuye al gran incremento en el diámetro de poro de 34 nm, que a su vez, reduce el área de contacto, atribuido al uso de mesetileno. Esta observación es consistente con las investigaciones de Murphy, Haugh y O'Brien (2010) y Sarawade *et al.* (2011), en donde el área de superficie específica disminuye con un aumento en el diámetro del poro.

Cabe destacar que, un área superficial de $816.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro de poro de 40 nm aseguran la ausencia de problemas difusionales y proveen un tamaño adecuado para recibir a los grupos mercapto, los cuales actúan como sitios de unión (Tenorio *et al.*, 2018), favoreciendo un mayor número de sitios activos para realizar la adsorción. Bavnhoj *et al.* (2019) estudiaron la relación que existe entre el volumen de poro y el área superficial, y concuerdan que, si el tamaño de la molécula a adsorber es mayor que el diámetro de poro, ésta no puede acceder a la superficie disponible. Por lo cual, se sobreentiende que, incrementar el área superficial de la EMS-15 (disminuyendo el diámetro de poro) no aumentará la capacidad de carga de mercurio (II) pues la superficie total no se puede cubrir monomolecularmente (limitación espacial debido a poros estrechos).

Cuadro 4. Propiedades texturales de los materiales adsorbentes.

Material	Área superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Diámetro promedio de poro (nm)
EMS-15	816.2	1.40	40
ESM	696	0.77	16.40
SBA-15	932	1.05	6

6.1.2. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)

De acuerdo con la figura 4, el material adsorbente EMS-15 sintetizado, exhibió una forma esférica de las partículas con una superficie irregular asociada a su porosidad, con un tamaño altamente uniforme de aproximadamente 5 μm de diámetro. Después de funcionalizar con grupos mercapto (figura 5), no se observó modificación alguna en cuanto a la morfología general del material, caso similar a Shen *et al.* (2018) y Wu *et al.* (2020), en donde la morfología hexagonal de la SBA-15 no cambió al injertar el grupo mercapto y amino respectivamente.

La figura 6 es una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido de alta resolución de la EMS-15, en donde se puede observar la alta porosidad del material, con poros de diámetro entre 20-30 nm y un espesor de pared de 18 nm, esto corrobora el material sintetizado de tipo esponja, característica que facilita un buen soporte para ser funcionalizado y utilizarse como adsorbente. Además, este espesor de pared, le confiere alta resistencia mecánica e hidrotérmica (Blin *et al.*, 2019).

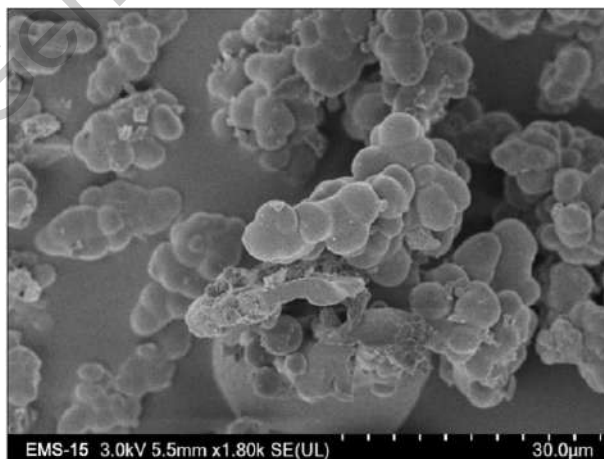


Figura 4. Micrografía obtenida por HRSEM del adsorbente EMS-15.

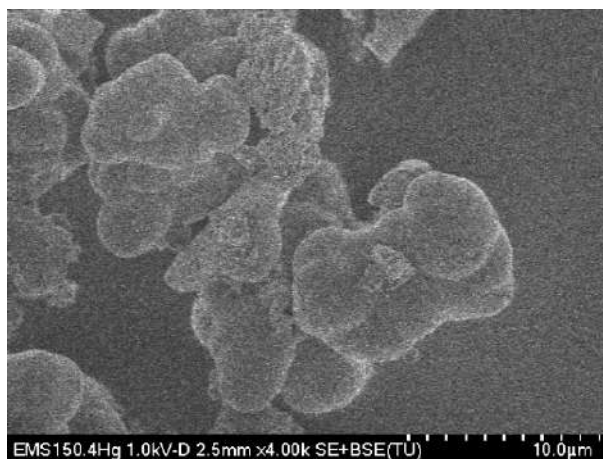


Figura 5. Micrografía obtenida por HRSEM del adsorbente SH(0.4)-EMS-15.

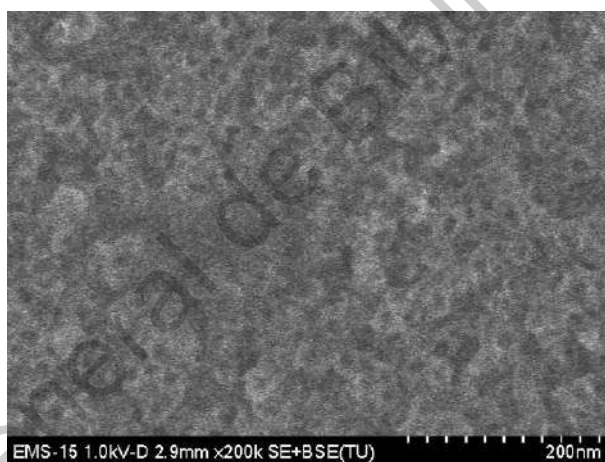


Figura 6. Micrografía obtenida por HRSEM del adsorbente EMS-15.

6.1.3. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

La figura 7 muestra los difractogramas obtenidos de los adsorbentes EMS-15, SH(0.4)-EMS-15 y el material SH(0.4)-EMS-15 posterior a la adsorción de iones de mercurio en una solución de 50 ppm.

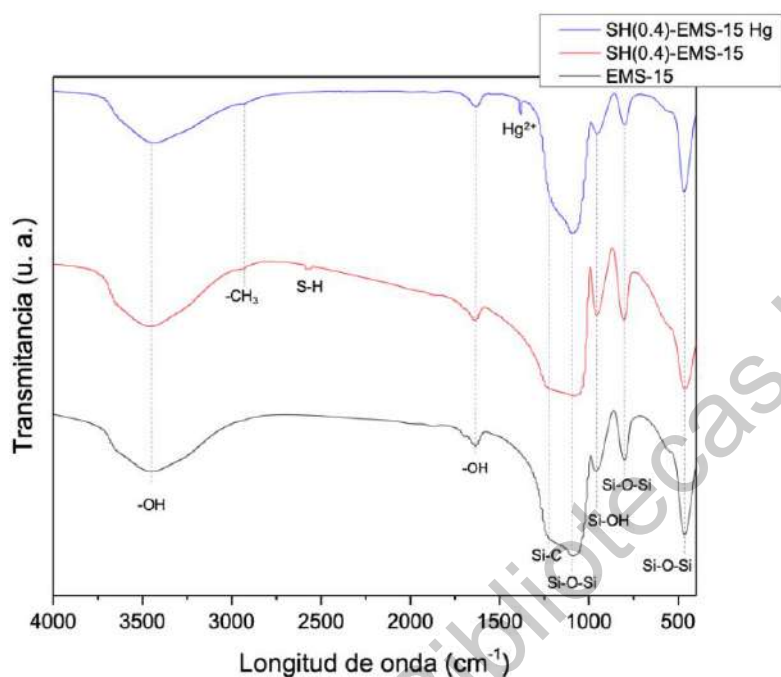


Figura 7. Espectros IR de los materiales adsorbentes EMS-15, SH(0.4)-EMS-15 y SH(0.4)-EMS-15 posterior a la adsorción de

El análisis de espectroscopia infrarroja para los tres materiales mesoporosos muestran bandas características de los enlaces siloxano. La banda en 1100 cm^{-1} se atribuye al modo de estiramiento asimétrico, la banda en 800 cm^{-1} se asigna a los modos de estiramiento simétricos y la banda en 467 cm^{-1} se debe al balanceo de los enlaces Si-O-Si (Saikia, Srinivas y Ratnasamy, 2006; Shen *et al.*, 2018). Aparece también una banda alrededor de 960 cm^{-1} correspondiente a los grupos silanol (Si-OH) (Imberty *et al.*, 2009). Las bandas en 3460 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de flexión y estiramiento respectivamente del -OH debido a los silanoles presentes y al agua absorbida en estos materiales (Tenorio *et al.*, 2018; Yan *et al.*, 2019).

Estas bandas visibles en los tres espectros son consistentes con las reportadas para materiales síliceos como la SBA-15 (Hernández-Morales *et al.*, 2012; Molaei *et al.*, 2018; Tenorio *et al.*, 2018; Lachowicz *et al.*, 2019). Por otro

lado, en los espectros de infrarrojo del adsorbente con grupos MPTMS incorporados, se corrobora la presencia de estos últimos por la banda débil observable alrededor de 2940 cm^{-1} . Esta banda corresponde a la vibración de flexión de los grupos metilenos y la banda alrededor de 1240 cm^{-1} que se asigna a los enlaces Si-C de los grupos MPTMS, aunque esta última se encuentra solapada con las bandas anchas del enlace Si-O-Si. (Molaei *et al.*, 2018).

Por otro lado, la intensidad de la banda en 960 cm^{-1} en el espectro correspondiente al adsorbente SH(0.4)-EMS-15 en comparación con el espectro de la EMS-15 disminuye, indicando la reacción de los grupos silanol con MPTMS para la introducción de los grupos -SH en la superficie de EMS-15, tal y como mencionan Lachowicz *et al.* (2019), en donde, la banda observada en 960 cm^{-1} de la SBA-15 disminuye su intensidad tras añadir CPTMS debido a la introducción de los grupos cloropropilo.

En el espectro SH(0.4)-EMS-15, en 2575 cm^{-1} , se localiza una banda débil atribuida al enlace S-H, indicando la presencia del grupo funcional (Chen, Cheng y Jang, 2008; Imberty *et al.*, 2009; Tenorio *et al.*, 2018).

Cuando se añadió Hg^{2+} a la solución del compuesto SH(0.4)-EMS-15, se observó que la vibración de estiramiento característica para el S-H del material funcionalizado, visto a 2575 cm^{-1} , desaparecía mientras se generaba una nueva banda a 1383 cm^{-1} . Esta banda ha sido asociada por Bozkurt y Gul (2018) y Terkhi, Ghezzer y Addou (2021) para materiales que contienen Hg^{2+} , en donde en ambos trabajos, apareció una banda en 1383 cm^{-1} posterior a la interacción del material en cuestión con iones de mercurio.

Esto es un indicador que se forma una interacción de unión entre el adsorbente SH(0.4)-EMS-15 y los iones metálicos. Además, la intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones de Si-O-Si disminuyó.

La interpretación de los resultados según la literatura sugiere que el mecanismo de remoción corresponde a una interacción electroquímica del tipo ácido-base de Lewis como el más probable (Tran *et al.*, 2015; Aguilar Clemente, 2017).

6.1.4. Micro Raman

En la figura 8, se presenta el espectro micro Raman de la esponja mesoporosa de sílice sin funcionalizar y funcionalizada con grupos mercapto.

La banda situada a 970 cm^{-1} que aparece como un hombro se atribuye al estiramiento de especies silanol, mientras que la banda en 1200 cm^{-1} corresponde a los movimientos de flexión de Si-OH (Walrafen *et al.*, 1985; Spiekermann *et al.*, 2012; Blin *et al.*, 2019).

Zhuravlev (2000) propone dos mecanismos de formación superficial de los silanoles, el primero durante la síntesis de sílice debido a la polimerización por condensación de Si(OH)_4 . Aquí, la solución sobresaturada del ácido se convierte en la forma polimérica, que luego se transforma en partículas coloidales esféricas que contienen grupos Si-OH en la superficie. Al secarse, el hidrogel produce xerogel, en donde el producto final retiene algunos o todos los grupos silanol en su superficie. En segundo lugar, los grupos OH superficiales se pueden formar como resultado de la rehidroxilación de la sílice deshidroxilada al tratarse con agua o soluciones acuosas.

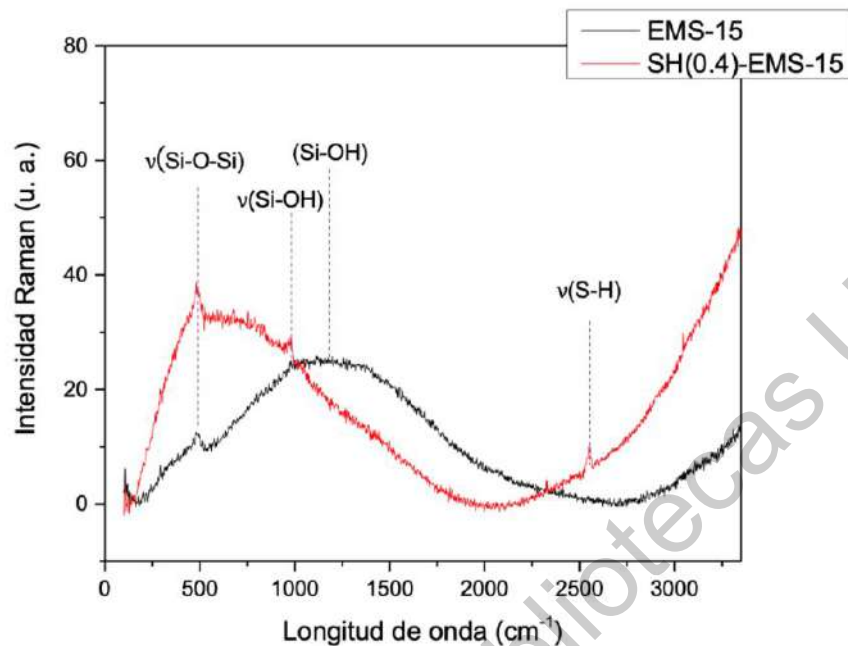


Figura 8. Espectro micro Raman de las esponjas mesoporosa de sílice pura y funcionalizadas.

La banda localizada en 480 cm^{-1} describe la formación del enlace Si-O-Si por policondensación de especies silanol (Boizot *et al.*, 1999; Téllez *et al.*, 2004). Por último, en 2550 cm^{-1} se observa la banda típica del grupo tiol o mercapto (Socrates, 2001).

La presencia de las primeras cuatro bandas corresponden a la estructura silicea del material, mientras que la banda en 2550 cm^{-1} confirma la funcionalización con el grupo mercapto. Bibby y Mercier (2002), Aguado *et al.* (2009), Bandaru *et al.* (2013), Arsuaga *et al.* (2014), Ultreras-Amador (2017) y Shen *et al.* (2018), asocian una mejora en la capacidad de adsorción de mercurio al incorporar el grupo funcional mercapto en distintos materiales a base de sílice.

Estos resultados se complementan con los obtenidos mediante la espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

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

En la figura 9 se muestran los difractogramas de las muestras preparadas de EMS-15 y SH-EMS-15 en su forma calcinada. Como se puede ver, los sólidos obtenidos mostraron una reflexión característica al arreglo de poros que corresponde al plano (100) a 0.3° en 2θ en el difractograma de DRX, que se debe a las facetas laterales que se forman del arreglo hexagonal de poros (Aguado *et al.*, 2009).

La reflexión de Bragg de los materiales SH-EMS-15 aumentaron su amplitud mientras que, su intensidad disminuyó ligeramente en comparación a la EMS-15, además se observa un pequeño corrimiento hacia ángulos menores al aumentar la concentración del agente dopante atribuido a la saturación de grupos mercapto en el espacio abierto de los poros, dificultando la difusión de estas moléculas dentro del poro (Palos-Barba *et al.*, 2020). Este resultado es consistente con las investigaciones realizadas por Wang y Liu (2011) y Chytil, Glomm y Blekkan (2009), en donde la intensidad de la reflexión correspondiente al plano (100) de materiales SBA-15 funcionalizados con paladio y platino correspondientemente, disminuyó al aumentar la concentración de agente dopante.

No hay ninguna reflexión nueva en el patrón DRX de los materiales funcionalizados en comparación con la EMS-15. Este resultado indica que los materiales SH-EMS-15 no tiene cambios en su arreglo de poros después de la modificación, es decir, que los grupos funcionales entran directamente en los mesoporos de la EMS-15 (Shen *et al.*, 2021), por lo cual se puede inferir que la funcionalización ocurrió principalmente en los canales mesoporosos (Shen *et al.*, 2018).

Las esponjas mesoporosas de sílice sintetizadas, no presentan las dos reflexiones a ángulos mayores de muy baja intensidad que dispone la SBA-15 entre 1.4° y 1.8° , asociadas al arreglo hexagonal de sus poros (Hernández-Morales *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2020), indicando que en estos materiales no existe un ordenamiento en los poros, tal y como se esperaba para un material tipo esponja.

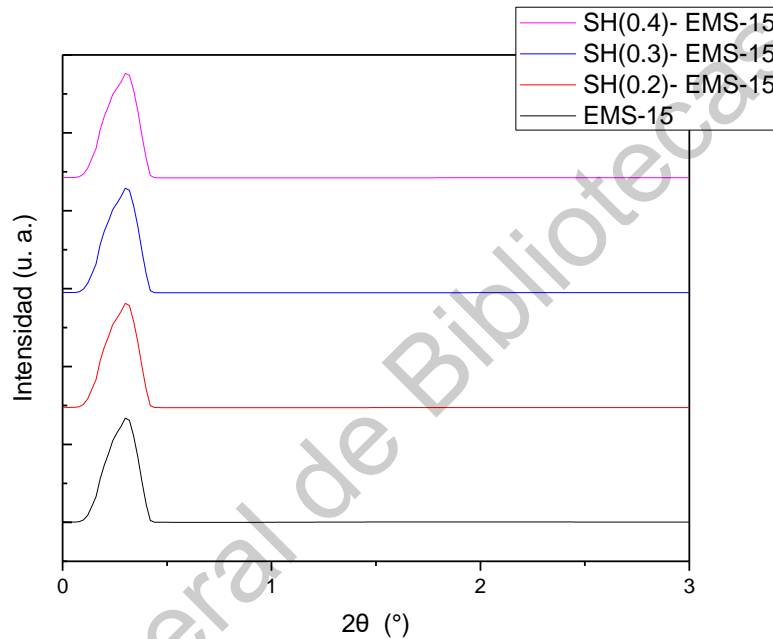


Figura 9. Diffractogramas EMS-15, SH(0.2)-EMS-15, SH(0.3)-EMS-15 y SH(0.4)-EMS-15.

6.1.6. Análisis termogravimétrico

En la figura 10 se pueden visualizar las curvas correspondientes a los análisis termogravimétricos para las muestras EMS-15 y SH(0.4)-EMS-15. El termograma de TGA muestra que hay cuatro regiones de pérdida de peso. La primera inflexión alrededor de los 90°C , evidente en los dos materiales, corresponde a la deshidratación de la muestra. Es decir, a la degradación molecular del agua físicamente adsorbida en las superficies externas de los

materiales formadas por la condensación de silanoles en la estructura silícea (Kruk *et al.*, 2000; Song *et al.*, 2019). En esta región, la EMS-15 sufre una pérdida de 4.91 % de peso mientras que la SH(0.4)-EMS-15 pierde 7.76 %.

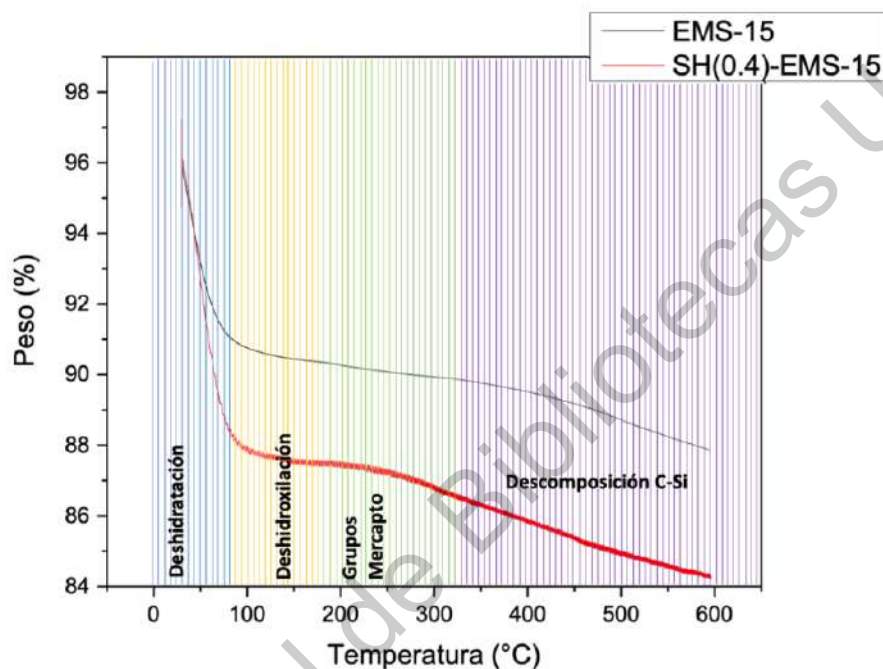


Figura 10. Termogramas de la EMS-15 y la SH(0.4)-EMS-15.

El siguiente punto de inflexión alrededor de 150 °C se atribuye a la pérdida de grupos OH superficiales de la sílice (deshidroxilación), los cuales se encuentran presentes principalmente en la superficie del material por los grupos silanoles (Si-OH), en donde la esponja sin funcionalizar pierde 0.46 % de peso y la funcionalizada 0.44 %. Este comportamiento es característico de los materiales mesoporosos ya que están compuestos por óxido de silicio (Ultreras-Amador, 2017). Diferente de la EMS-15, el material SH-EMS-15 muestra una pérdida de peso de 1.17 % entre 200 y 300 °C, debido a la descomposición de dichos grupos (Stawicka *et al.*, 2020). La temperatura de descomposición, identificada en la curva es de aproximadamente 260 °C, que está por encima del punto de ebullición del (3-mercaptopropil) trimetoxisilano líquido (Luan *et al.*, 2005).

Por último, se observa la descomposición de enlaces de Silicio-Carbono (Si-C) entre 300 a 600 °C (Aguilar Clemente, 2017).

Los resultados previos, corroboran la existencia superficial de los grupos mercapto en la EMS-15 e indican su elevada estabilidad térmica pues se degradan por encima de los 250 °C. Además, se estableció un aumento en la resistencia térmica del mercapto al incorporarse en el material silíceo de casi 40 °C, pues por sí solo, el punto de ebullición del 3-MPTS es de alrededor de 215 °C, por lo cual se puede hablar de un material térmicamente estable (Debnath *et al.*, 2012).

6.2. Capacidad de adsorción

Los resultados de la primera parte experimental se observan en la figura 11, en donde, al utilizar la EMS-15 sin funcionalizar se adsorbió 10.54 % de Hg (II) en solución, mientras que con los materiales funcionalizados al 0.2, 0.3 y 0.4 % se logró adsorber 79.95, 88.27 y 98.56 % respectivamente.

El incremento en la concentración de MPTS tiene una influencia significativa en el rendimiento de los materiales adsorbentes. A medida que aumentó la concentración de grupo funcional, se elevó la capacidad de los materiales para adsorber Hg (II) aproximadamente 10 % entre el material SH(0.2)-EMS-15 y el SH(0.3)-EMS-15 y el material SH(0.3)-EMS-15 y SH(0.4)-EMS-15.

Resultados similares reportaron Shen *et al.* (2018) en donde la capacidad de SH-SBA-15 para Hg (II) fue aproximadamente 4.8 veces mayor que la SBA-15 sin funcionalizar. Por otro lado, Bandaru *et al.* (2013) reportó un incremento en la adsorción de mercurio con nanotubos de carbono de una sola pared de 55 % al

funcionalizar con grupos SH. En ambos estudios se obtuvieron mejores capacidades de adsorción con la mayor cantidad de MPTS incorporado.

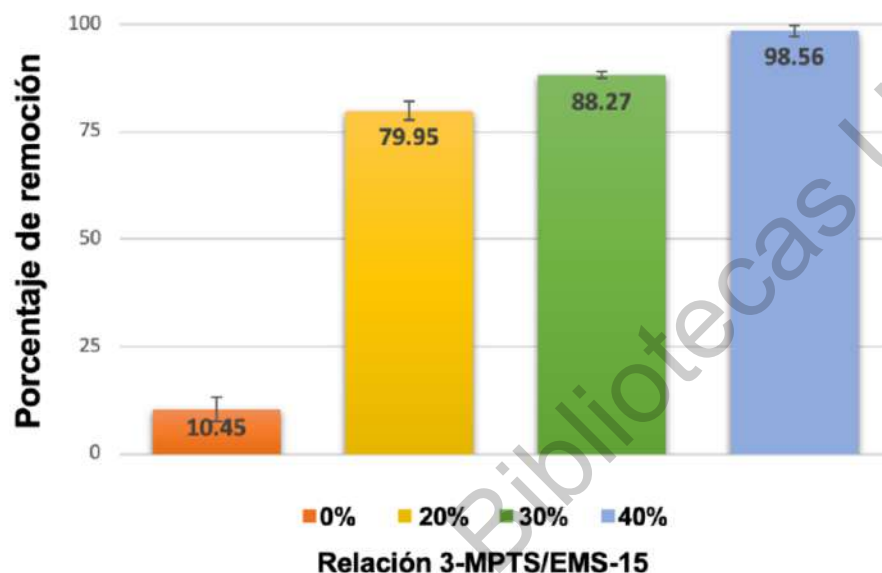


Figura 11. Resultados de adsorción a diferentes relaciones de 3-MPTS/EMS-15 a 50 ppm de mercurio inicial y pH 2.

En la EMS-15 la superficie del gel de sílice se caracteriza por tener grupos silanol, conocidos por ser intercambiadores de iones débiles, provocando una baja interacción, unión y extracción de los analitos de interés. Debido a esto, este material presenta poca capacidad de adsorción, con una media de 10.45 %. Dicho porcentaje se atribuye a la unión entre grupos silanoles (Si-OH) y el Hg (II) (Mahmoud, Osman y Amer, 2000). Por otro lado, el material funcionalizado SH(0.4)-EMS-15 presenta un aumento considerable en la adsorción de mercurio debido a la incorporación del grupo funcional mercapto con una media de 98.56 %, además de la alta afinidad de complejación de las sílices mesoporosas tioladas por el mercurio, generando un mayor número de sitios de unión disponibles para enlazar al contaminante (Luan *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2005), por lo cual se seleccionó dicho adsorbente para la segunda parte experimental. Atoub *et al.*,

(2020) señala que el incremento de grupos funcionales conduce a sitios más activos accesibles y aumenta la eficiencia de adsorción de los materiales adsorbentes.

El aumento en la capacidad de adsorción de mercurio utilizando los adsorbentes SH-EMS-15 puede explicarse por la teoría ácido-base duro-blando. Basado en este principio, la combinación de ácido blando y base blando o ácido duro y base duro, es más estable que la combinación duro-blando. Es decir que, la preferencia del ácido duro se da hacia la base dura y el ácido blando con la base blanda. En este sentido, el material SH-EMS-15 es una base de Lewis blanda, y los iones de mercurio son ácidos de Lewis blandos, uniéndose preferentemente con los grupos de bases blandos con azufre. Los átomos de azufre proporcionan electrones libres y los átomos de mercurio proporcionan una órbita vacía, por lo que la unión de azufre y mercurio forma un compuesto tiolado estable a través de un enlace covalente coordinado, lo que reduce el riesgo potencial de liberar los iones de metales pesados absorbidos nuevamente en agua purificada (Mercier y Pinnavaia, 1998; He *et al.*, 2012, Shen *et al.*, 2018).

En la figura 12 se muestran las mediciones de las capacidades de adsorción correspondiente a la segunda parte experimental. Se probó el material SH(0.4)-EMS-15 en distintas soluciones, obteniendo una adsorción de 79.29, 93.26 y 77.91 % en un pH de 10 utilizando concentraciones de 10, 50 y 100 ppm respectivamente. por otro lado, al utilizar un pH de 7, la adsorción obtenida a 10, 50 y 100 ppm correspondió a 81.20, 94.05 y 89.67 % siguiendo el mismo orden.

En la mayoría de los casos, el pH es un factor importante a considerar en un proceso de adsorción, debido a que afecta directamente la carga superficial de los materiales adsorbentes, la morfología de los iones de mercurio, la estabilidad del complejo metálico y la ionización del agente dopante en la superficie del adsorbente (Shen *et al.*, 2018; Rabie *et al.*, 2019). Sin embargo, a partir de esta

información, es posible determinar que el pH no parece afectar significativamente la capacidad de adsorción del material, siendo menos del 2 % la diferencia entre las adsorciones a pH 10 y 7, variando únicamente a 100 ppm con una diferencia de más de 10 %. Sin embargo, la concentración de mercurio inicial si afecta el desempeño del adsorbente, obteniendo mejores resultados en soluciones de mercurio a 50 ppm.

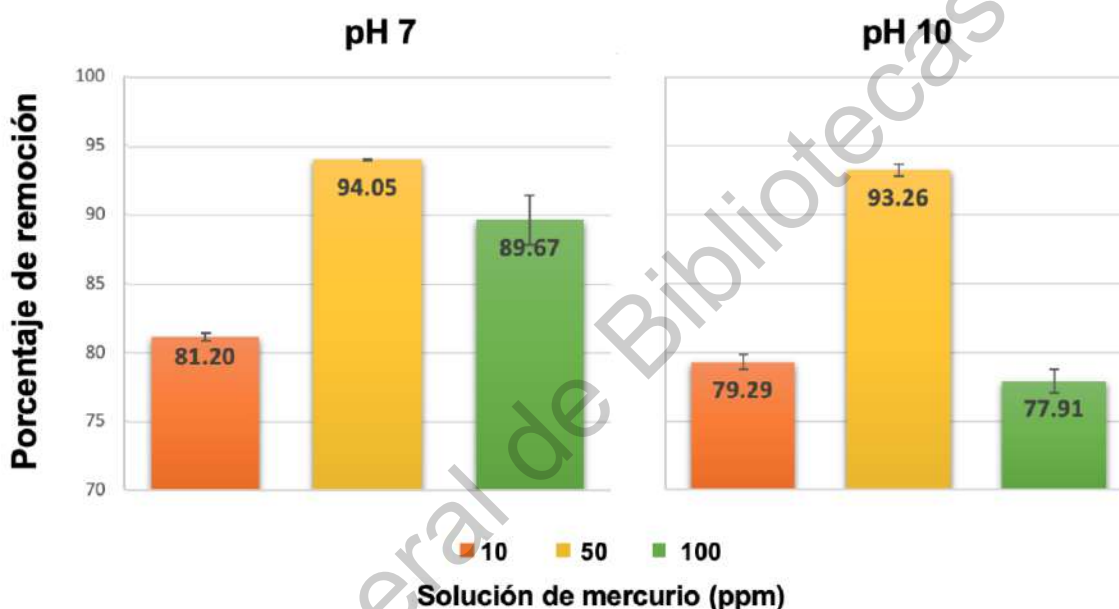


Figura 12. Resultados de adsorción para el material SH(0.4)-EMS-15 a 10, 50 y 100 ppm de mercurio inicial y pH 7 y 10.

En la figura 13, se comparan las capacidades de adsorción de SH(0.4)-EMS-15 obtenidas a pH 2, 7 y 10, utilizando concentraciones de mercurio iniciales a 50 ppm. Aunque la diferencia no es grande, se muestra una tendencia a disminuir la capacidad de remover mercurio con el aumento de pH. Situación analoga fue reportada por Silva *et al.* (2010), para la adsorción de mercurio con carbon activado modificado, en donde se asocia este comportamiento a la carga superficial neta del adsorbente y la carga del mercurio en solución.

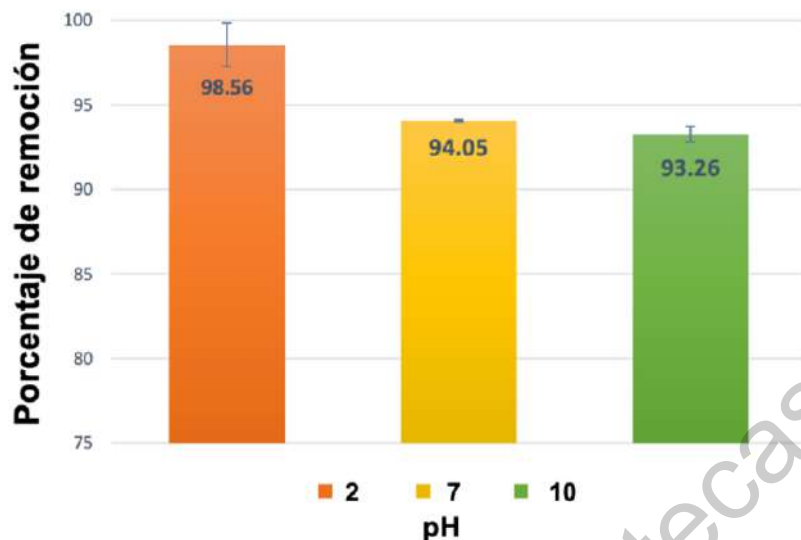


Figura 13. Resultados de adsorción para el material SH(0.4)-EMS-15 a 50 ppm de mercurio inicial y pH 2, 7 y 10.

La tendencia del SH(0.4)-EMS-15 a remover una mayor cantidad de Hg (II) se observó hacia el pH ácido (98 % de remoción), aunque, en pH neutro, el material tiene una buena capacidad de adsorción (94 % de remoción) con una diferencia de aproximadamente 4 %. Esta es una propiedad de interés pues los efluentes industriales deben desechar por normatividad el agua residual con valores de pH alrededor 6.5 – 8.5 unidades (Secretaría de Salud, 2007). Resultados anteriores confirman la resistencia del material a pH ácido puesto que no se destruye.

Debido a los diferentes tipos de Hg (II) y los sitios de enlace disponibles por el uso de HCl y NaOH en la modificación del pH en solución, la capacidad de adsorción del material es distinta. En soluciones con un pH 2, el Hg (II) esta presente en diferentes formas a medida que cambia el pH de la solución en presencia de Cl^- , como Hg^{2+} , HgCl^+ y $\text{Hg}(\text{OH})_2$, etc. En condiciones ácidas, la proporción de HgCl^+ y HgCl_2 en solución es baja, y los iones Hg^{2+} dominantes forman un complejo con grupos -SH (Shen *et al.*, 2018).

7. Conclusiones

La metodología experimental utilizada en este estudio, permitió preparar de manera exitosa un material de sílice mesoporoso tipo esponja, que presentó una alta área superficial, gran diámetro promedio de mesoporo de alrededor de 40 nm y alto volumen de poro. Las características texturales permitieron funcionalizar el material con grupos mercapto.

La introducción de -SH al material EMS-15 mejoró el rendimiento de adsorción de las esponjas mesoporosas de sílice a causa del enlace del átomo de azufre presente en el grupo funcional que reacciona con el Hg (II) asociado a la interacción de ácido-base suave de Lewis, creando de esta manera aductos de Lewis. Se observó un rendimiento superior en la adsorción utilizando el material SH(0.4)-EMS-15 al paso de 60 min, con una capacidad máxima de adsorción de 171 mg g⁻¹. Esto señala que al aumentar la cantidad de grupos funcionales conduce a sitios activos de mayor accesibilidad y aumenta la eficiencia de adsorción del adsorbente, además, se tiene una mayor difusión de especies de Hg (II) en la superficie de apoyo. El valor de pH en donde se obtiene una mejor eliminación de iones Hg (II) se inclina a pH ácido, sin embargo, en pH neutro el material tiene un buen funcionamiento. Dado lo mencionado anteriormente, y con el fin de cumplir con la NOM-127-SSA1-1994, se sugiere evaluar el material funcionalizado con concentraciones mayores de grupos mercapto, así como realizar ciclos de reuso para estimar el tiempo de vida de las esponjas. Para el uso de los materiales adsorbentes a escala industrial, se propone fabricar membranas que puedan utilizarse en efluentes reales y de esta manera, evaluar la posible interferencia de otros metales y aniones presentes.

8. Referencias

- Aguado, J. *et al.* (2009) "Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica", *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), pp. 213–221. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.080.
- Aguilar Clemente, J. A. (2017) *Desarrollo de matrices mesoporosas SBA-15, dopadas, para la disminución de cromo en agua*. Universidad Autónoma de Querétaro.
- Andrade-Guel, M. L., López-López, L. I. y Sáenz-Galindo, A. (2012) "Nanotubos de carbono: Funcionalización y aplicaciones biológicas", *Revista Mexicana de Ciencias Farmaceuticas*, 43(3), pp. 9–18.
- Arora, R. (2014) "Adsorption of heavy metals-A Review", *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(1), pp. 41–48. doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.462.
- Arzuaga, J. M. *et al.* (2014) "Aqueous mercury adsorption in a fixed bed column of thiol functionalized mesoporous silica", *Adsorption*, 20(2–3), pp. 311–319. doi: 10.1007/s10450-013-9586-4.
- Atoub, N. *et al.* (2020) "Highly selective removal of pb(ii) ions using one-pot thiol-functionalized nanoporous silica with a low amount of directing agent", *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 5(4), pp. 321–330. doi: 10.22090/jwent.2020.04.003.
- Bandaru, N. M. *et al.* (2013) "Enhanced adsorption of mercury ions on thiol derivatized single wall carbon nanotubes", *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 261, pp. 534–541. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.076.
- Bavnhøj, C. G. *et al.* (2019) "The role interplay between mesoporous silica pore volume and surface area and their effect on drug loading capacity", *International Journal of Pharmaceutics*: X, 1(February), pp. 1–5. doi: 10.1016/j.ijpx.2019.100008.
- Bibby, A. y Mercier, L. (2002) "Mercury(II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres", *Chemistry of Materials*, 14(4), pp. 1591–1597. doi: 10.1021/cm0112082.
- Blin, J. L. *et al.* (2019) "Thermal and hydrothermal stability of hierarchical porous silica materials", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019(27), pp. 3194–3202. doi: 10.1002/ejic.201900228.
- Boizot, B. *et al.* (1999) "Raman study of β -irradiated glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243(2–3), pp. 268–272. doi: 10.1016/S0022-3093(98)00822-9.
- Bozkurt, E. y Gul, H. I. (2018) "A novel pyrazoline-based fluorometric 'turn-off' sensing for Hg²⁺", *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V., 255, pp. 814–825. doi: 10.1016/j.snb.2017.08.062.
- Bremauntz, A. F., Ramírez, M. Y. y Díaz, J. C. (2004) *Las sustancias tóxicas persistentes*. Editado por 2004 México : Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología.
- Caviedes-Rubio, D. I. *et al.* (2015) "Tratamientos para la remoción de metales pesados comúnmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión",

Ingeniería y Región, 13(1), pp. 73–90. doi: 10.25054/22161325.710.

Chen, C. C., Cheng, S. y Jang, L. Y. (2008) “Dual-functionalized large pore mesoporous silica as an efficient catalyst for bisphenol-A synthesis”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 109(1–3), pp. 258–270. doi: 10.1016/j.micromeso.2007.04.053.

Chytil, S., Glomm, W. R. y Blekkan, E. A. (2009) “Characterization of Pt/SBA-15 prepared by the deposition-precipitation method”, *Catalysis Today*, 147(3–4), pp. 217–223. doi: 10.1016/j.cattod.2008.09.003.

Comisión Nacional del Agua (2012) *Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento*, Subdirección General Jurídica. Disponible en: www.conagua.gob.mx.

Crini, G. y Lichtfouse, E. (2019) “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment”, *Environmental Chemistry Letters*. Springer International Publishing, 17(1), pp. 145–155. doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.

Cuello Núñez, S. (2017) *Biocumulación, toxicidad e interacción de metilmercurio y especies de selenio*. Universidad Complutense de Madrid.

Da’na, E. (2017) “Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review”, *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Ltd, 247, pp. 145–157. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.03.050.

Debnath, N. *et al.* (2012) “Synthesis of surface functionalized silica nanoparticles and their use as entomotoxic nanocides”, *Powder Technology*. Elsevier B.V., 221, pp. 252–256. doi: 10.1016/j.powtec.2012.01.009.

Dey, R., Gupta, R. y Samanta, A. (2018) “Carbon dioxide capture under postcombustion conditions using amine-functionalized SBA-15: Kinetics and multicyclic performance”, *Separation Science and Technology*. Taylor & Francis, 53(16), pp. 2683–2694. doi: 10.1080/01496395.2018.1461114.

Dolatyari, L., Yaftian, M. R. y Rostamnia, S. (2016) “Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials”, *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 169, pp. 8–17. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.12.005.

Feigin, L. A. y Svergun, D. I. (1987) *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. New York: Plenum Press. doi: 10.1007/978-1-4757-6624-0.

Figueroa-Monroy, J. (2007) “Inmovilización de Fibra de Pluma de Pollo en Silica Gel para la Adsorción de Metales Pesados en Agua”, *Conciencia Tecnológica*, (33), pp. 76–78.

Fu, F. y Wang, Q. (2011) “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 92(3), pp. 407–418. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.

Gaioli, M., Amoedo, D. y González, D. (2012) “Impacto del mercurio sobre la salud humana y el ambiente”, *Pediatría práctica*, 110(3), pp. 259–264.

García-Mercado, H. D. *et al.* (2016) “Remediation of mercury-polluted soils using artificial wetlands”, *International Journal of Phytoremediation*, 19(1), pp. 3–13. doi: 10.1080/15226514.2016.1216074.

González-Estecha, M. *et al.* (2014) “Exposición al metilmercurio en la población general; toxicocinética; diferencias según el sexo, Factores nutricionales y

- genéticos”, *Nutricion Hospitalaria*, 30(5), pp. 969–988. doi: 10.3305/nh.2014.30.5.7727.
- He, F. *et al.* (2012) “Rapid removal of Hg(II) from aqueous solutions using thiol-functionalized Zn-doped biomagnetite particles”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(8), pp. 4373–4379. doi: 10.1021/am301031g.
- Hernández-Morales, V. *et al.* (2012) “Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, pp. 133–142. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.05.004.
- Hernández-Morales, V. (2013) *Mallas moleculares mesoporosas de SBA-15 y SBA-16 funcionalizadas con grupos -NH₂ para la adsorción de iones de plomo (II).pdf*. Universidad Autónoma de Querétaro.
- Huang, W., Zhang, Y. y Li, D. (2017) “Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review”, *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 193, pp. 470–482. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.02.030.
- Idris, S. A., Harvey, S. R. y Gibson, L. T. (2011) “Selective extraction of mercury(II) from water samples using mercapto functionalised-MCM-41 and regeneration of the sorbent using microwave digestion”, *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 193, pp. 171–176. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.037.
- Imberty, F. *et al.* (2009) “Síntesis de SBA-15 y su modificación mediante incorporación de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS)”, *Cienc. y Tec.*, 4(2), pp. 28–36.
- Krausmann, F. *et al.* (2018) “From resource extraction to outflows of wastes and emissions: The socioeconomic metabolism of the global economy, 1900–2015”, *Global Environmental Change*, 52, pp. 131–140. doi: 10.1016/j.gloenvcha.2018.07.003.
- Kruk, M. *et al.* (2000) “Characterization of the porous structure of SBA-15 supporting information”, *Chemistry of materials*, 12(9), pp. 1961–1968. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm000164e>.
- Lachowicz, J. I. *et al.* (2019) “Adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on SBA-15 mesoporous silica functionalized with triethylenetetramine chelating agent”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, 7(4), p. 103205. doi: 10.1016/j.jece.2019.103205.
- Li, W. y Zhao, D. (2013) “An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials”, *Chemical Communications*, 49(10), pp. 943–946. doi: 10.1039/c2cc36964h.
- Lindlar, B. *et al.* (2001) “Synthesis of large pore silica with a narrow pore size distribution”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 44–45, pp. 89–94. doi: 10.1016/S1387-1811(01)00172-X.
- Liu, J. *et al.* (1998) “Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers”, *Advanced Materials*, 10(2), pp. 161–165. doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<161::AID-ADMA161>3.0.CO;2-Q.
- Logsdon, G. S. y Symons, J. M. (1973) “Mercury removal by conventional water treatment techniques”, *Journal / American Water Works Association*, 65(8), pp. 554–562. doi: 10.1002/j.1551-8833.1973.tb01895.x.
- Luan, Z. *et al.* (2005) “Functionalized mesoporous SBA-15 silica molecular sieves

with mercaptopropyl groups: preparation, characterization and application as adsorbents”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 156, pp. 897–906. doi: 10.1016/s0167-2991(05)80302-7.

Ma, J. *et al.* (2015) “Synthesis and characterisation of pore-expanded mesoporous silica materials”, *Micro and Nano Letters*, 10(2), pp. 140–144. doi: 10.1049/mnl.2014.0413.

Macías-Sánchez, S. A. *et al.* (2013) “Cd_{1-x}Zn_xS supported on SBA-16 as photocatalysts for water splitting under visible light: Influence of Zn concentration”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), pp. 11799–11810. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.031.

Mahmoud, M. E., Osman, M. M. y Amer, M. E. (2000) “Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases”, *Analytica Chimica Acta*, 415, pp. 33–40. doi: 10.1002/cjoc.200790282.

Manzano, M. y Vallet-Regí, M. (2019) “Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery”, *Advanced Functional Materials*, 1902634, pp. 3–5. doi: 10.1002/adfm.201902634.

Mardones, L. E., Legnoverde, M. S. y Basaldella, E. I. (2020) “Inorganic mesoporous silica foams for use in stabilization and controlled release of isothiazolinone-based biocides: influence of silica textural properties”, *Adsorption*. Springer US, 26(2), pp. 217–223. doi: 10.1007/s10450-019-00114-5.

Mercier, L. y Pinnavaia, T. J. (1998) “Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake”, *Environmental Science and Technology*, 32(18), pp. 2749–2754. doi: 10.1021/es970622t.

Methylmercury., N. R. C. (US) C. on the T. E. of (2000) *Toxicological Effects of Methylmercury*. Washington (DC): National Academies Press (US). doi: 10.17226/9899.

Molaei, S. *et al.* (2018) “Cu (II) and Cd (II) anchored functionalized mesoporous SBA-15 as novel, highly efficient and recoverable heterogeneous catalysts for green oxidative coupling of thiols and C–S cross-coupling reaction of aryl halides”, *Polyhedron*, 156(li), pp. 35–47. doi: 10.1016/j.poly.2018.09.014.

Morel, F. M. M., Kraepiel, A. M. L. y Amyot, M. (1998) “The chemical cycle and bioaccumulation of mercury”, *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29, pp. 543–566. doi: 10.1146/annurev.ecolsys.29.1.543.

Murphy, C. M., Haugh, M. G. y O’Brien, F. J. (2010) “The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagen-glycosaminoglycan scaffolds for bone tissue engineering”, *Biomaterials*. Elsevier Ltd, 31(3), pp. 461–466. doi: 10.1016/j.biomaterials.2009.09.063.

Palos-Barba, V. *et al.* (2020) “Development of an adsorbing system made of DMS-1 mesh modified by amino groups to remove Pb(II) ions from water”, *Materials*, 13, pp. 7–9. doi: 10.3390/ma13081914.

Peza-Ledesma, C. L. *et al.* (2010) “Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of carbon monoxide”, *Applied Catalysis A: General*, 375(1), pp. 37–48. doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.009.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2008) "Time to act", *Nature Geoscience*, 1(8), p. 483. doi: 10.1038/ngeo275.

Rabie, A. M. *et al.* (2019) "Mercury removal from aqueous solution via functionalized mesoporous silica nanoparticles with the amine compound", *Egyptian Journal of Petroleum*. Egyptian Petroleum Research Institute, 28(3), pp. 289–296. doi: 10.1016/j.ejpe.2019.07.003.

Ramírez, A. V (2013) "Intoxicación ocupacional por mercurio", *Anales de la Facultad de Medicina*, 69(1), p. 46. doi: 10.15381/anales.v69i1.1184.

Rimondi, V. *et al.* (2019) "A 200 km-long mercury contamination of the Paglia and Tiber floodplain: Monitoring results and implications for environmental management", *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 255, p. 113191. doi: 10.1016/j.envpol.2019.113191.

Sacramento, R. A. *et al.* (2019) "Synthesis and characterization of mesoporous materials with SBA and MCM structure types", *Ceramica*, 65(376), pp. 585–591. doi: 10.1590/0366-69132019653762628.

Saikia, L., Srinivas, D. y Ratnasamy, P. (2006) "Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(Salen)-sulfonated SBA-15", *Applied Catalysis A: General*, 309(1), pp. 144–154. doi: 10.1016/j.apcata.2006.05.011.

Salud, O. M. de la (2017) *Mercury and Health*. Disponible en: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>.

Sarawade, P. B. *et al.* (2011) "Synthesis of sodium silicate-based hydrophilic silica aerogel beads with superior properties: Effect of heat-treatment", *Journal of Non-Crystalline Solids*. Elsevier B.V., 357(10), pp. 2156–2162. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.022.

Secretaría de Salud (2007) *Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. Disponible en: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/m127ssa14.html>.

SEMARNAT (2013) *Convenio jurídicamente vinculante sobre el mercurio, convenio de Minamata, Primera reunión del estudio "Almacenamiento y disposición de mercurio en México"*. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/229183/Presentacio_n_S.R.E._Convenio_Minamata.pdf.

Shafeeq, A. *et al.* (2012) "Mercury removal techniques for industrial waste water", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 6(12), pp. 1164–1167. Disponible en: <http://waset.org/publications/14912/mercury-removal-techniques-for-industrial-waste-water>.

Shen, J. *et al.* (2021) "Synthesis of magnetic short-channel mesoporous silica SBA-15 modified with a polypyrrole/polyaniline copolymer for the removal of mercury ions from aqueous solution", *ACS Omega*, 6(39), pp. 25791–25806. doi: 10.1021/acsomega.1c04249.

Shen, Y. *et al.* (2018) "Thiol functionalization of short channel SBA-15 through a safe, mild and facile method and application for the removal of mercury (II)",

Journal of Environmental Chemical Engineering. Elsevier, 6(4), pp. 5420–5433. doi: 10.1016/j.jece.2018.08.030.

Silva, H. S. *et al.* (2010) “Adsorption of mercury (II) from liquid solutions using modified activated carbons”, *Materials Research*, 13(2), pp. 129–134. doi: 10.1590/S1516-14392010000200003.

Socrates, G. (2001) *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, *Journal of Raman Spectroscopy*. Disponible en: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1238>.

Song, Y. *et al.* (2019) “Highly efficient adsorption of Pb(II) from aqueous solution using amino-functionalized SBA-15/calcium alginate microspheres as adsorbent”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, pp. 808–819. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.112.

Von Sperling, M. (2015) *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*, *Water Intelligence Online*. IWA Publishing. doi: 10.2166/9781780402086.

Spiekermann, G. *et al.* (2012) “Vibrational mode frequencies of silica species in SiO₂-H₂O liquids and glasses from ab initio molecular dynamics”, *Journal of Chemical Physics*, 136(15). doi: 10.1063/1.3703667.

Stawicka, K. *et al.* (2020) “The importance of residual water for the reactivity of MPTMS with silica on the example of SBA-15”, *Applied Surface Science*. Elsevier, 513(November 2019), p. 145802. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145802.

Téllez, L. *et al.* (2004) “FT-IR study of the hydrolysis and polymerization of tetraethyl orthosilicate and polydimethyl siloxane in the presence of tetrabutyl orthotitanate”, *Spectroscopy Letters*, 37(1), pp. 11–31. doi: 10.1081/SL-120028420.

Tenorio, M. J. *et al.* (2018) “Thiol group functionalization of mesoporous SiO₂ SBA-15 using supercritical CO₂”, *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 256, pp. 147–154. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.07.056.

Terkhi, M. C., Ghezzar, M. R. y Addou, A. (2021) “Rapid detection by FTIR spectroscopy of the competition of Hg (II) and Pb (II) on the functional sites of humic acid.”, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, X.

Tran, L. *et al.* (2015) “Comparative study of Hg(II) adsorption by thiol- and hydroxyl-containing bifunctional montmorillonite and vermiculite”, *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 356, pp. 91–101. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.038.

Ultreras-Amador, N. T. (2017) *Desarrollo de matrices mesoporosas SMD-1 funcionalizadas aplicables para la adsorción y reducción significativa de la concentración de Mercurio en el agua*. Universidad Autónoma de Querétaro.

Walrafen, G. E. *et al.* (1985) “Raman spectrum and structure of silica aerogel”, *The Journal of Chemical Physics*, 82(5), pp. 2472–2476. doi: 10.1063/1.448292.

Wang, H. y Liu, C. jun (2011) “Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation”, *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 106(3–4), pp. 672–680. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.06.034.

Wei, Q. *et al.* (2005) “Direct synthesis of thiol-ligands-functionalized SBA-15: Effect of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane concentration on pore structure”, *Materials Letters*, 59(28), pp. 3611–3615. doi: 10.1016/j.matlet.2005.06.034.

Wu, H. *et al.* (2020) “Functionalization of SBA-15 mesoporous materials with 2-

acetylthiophene for adsorption of Cr(III) ions”, *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Inc., 292(September 2019), p. 109754. doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109754.

Yan, X. *et al.* (2019) “Synthesis of thiol-functionalized mesoporous silica nanoparticles for adsorption of Hg 2+ from aqueous solution”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Springer US, 89(3), pp. 617–622. doi: 10.1007/s10971-019-04923-6.

Yun, H. J., Yi, S. M. y Kim, Y. P. (2002) “Dry deposition fluxes of ambient particulate heavy metals in a small city, Korea”, *Atmospheric Environment*, 36(35), pp. 5449–5458. doi: 10.1016/S1352-2310(02)00660-X.

Zhao, D. *et al.* (1998) “Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores”, *Science*, 279(5350), pp. 548–552. doi: 10.1126/science.279.5350.548.

Zhuravlev, L. T. (2000) “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1–3), pp. 1–38. doi: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.

Zinicovscaia, I. y Cepoi, L. (2016) *Cyanobacteria for bioremediation of wastewaters*, *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters*. doi: 10.1007/978-3-319-26751-7.