



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química

Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental
Tesis

Desarrollo de matrices mesoporosas SMD-1
funcionalizadas aplicables para la adsorción y
reducción significativa de la concentración de Mercurio
en el agua

Presenta:

Norma Teresa Amador Ultreras

Dirigido por:

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Diciembre, 2017



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría

Desarrollo de matrices mesoporosas SMD-1 funcionalizadas aplicables para la adsorción y reducción significativa de la concentración de Mercurio en el agua.

Opción de titulación
Tesis

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

Presenta:

Norma Teresa Amador Ultreras

Dirigido por:

Dr. Rodrigo Velázquez Castillo

Dr. Rodrigo Rafael Velásquez Castillo
Presidente


Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario


Firma

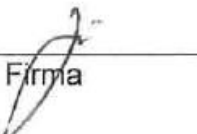
M. en C. Beatriz del Rocío Verduzco Cuéllar
Vocal


Firma

Dr. Víctor Pérez Moreno
Suplente

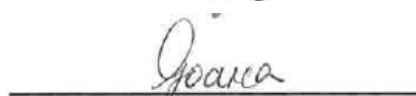

Firma

Dr. José Alberto Rodríguez Morales
Suplente


Firma



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



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

RESUMEN

La exposición a Mercurio representa riesgos a la salud debido a que es neurotóxico, nefrotóxico y teratogénico. Es por ello, que es necesaria la remoción de este elemento de las matrices contaminadas, entre ellas el agua de consumo humano. A pesar de la existencia de diversos métodos eficaces para la remoción de Mercurio del agua, muchos de éstos presentan inconvenientes técnicos, complejidad de operación, generación de residuos contaminantes o altos costos de operación. En este proyecto se propuso el uso de la adsorción como una técnica para la remoción de Mercurio del agua por medio de materiales silíceos mesoporosos, SMD-1 (Sílice Mesoporosa Desordenada-1), funcionalizados con grupos mercaptano, los cuales forman aductos de Lewis con el Mercurio. Para tal efecto, se analizó la interacción de las variables que influyen en la adsorción del Mercurio, tales como temperatura, pH y concentración de metal.

Los resultados demuestran que la SMD-1 funcionalizada con grupos mercaptano removió al Mercurio de soluciones acuosas con concentración de 171.4 mg/L (\pm 0.119) en un porcentaje mayor a 99.5% en condiciones de pH 7, tiempo de contacto de 60 minutos y concentración de grupos funcionales al 20% en peso con relación al material. El material mesoporoso mostró características estructurales, texturales y estabilidad térmica que le otorgan una amplia área de contacto, una buena resistencia mecánica y térmica, además de presentar una alta superficie de sitios activos para llevar a cabo la remoción.

(Palabras clave: SMD-1, Mercurio, Adsorción)

SUMMARY

Exposure to Mercury represents health risks due to its neurotoxic, nephrotoxic and teratogenic potential.

The removal of this metal from the environment has become a necessity, there are efficient methods for the removal of mercury from water, however, they present some inconveniences, for instance, operation complexity, generation of contaminants or high costs. In this project, adsorption was proposed as a technique for the removal of mercury from water using mesoporous materials such as DMS-1 (Disordered Mesoporous Silica -1) functionalized with precursors of Thiol groups, which forms a bond with mercury by the soft acid-base Lewis interaction.

The effect on the sorption of temperature, pH and metal concentration was studied. The results show that DMS-1 functionalized with 3-Mercaptopropylmethoxysilane (3-MPTS) removed up to 99.5% of mercury from solution with initial concentrations of 171.4 mg/L (± 0.119).

This mesoporous material showed textural, structural and thermal characteristics that provides high surface area, mechanical and thermal resistance and a high surface of active sites to perform the adsorption.

(Key words: DMS-1, Mercury, Adsorption)

A mis padres, por su inquebrantable apoyo y cariño que y han hecho posible que
todo el esfuerzo valga la pena.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rodrigo Velázquez Castillo y al Dr. Rufino Nava por la asesoría brindada durante la realización de este proyecto, por su dedicación y enseñanzas, así como sus comentarios y sugerencias que fueron indispensables para llevar a cabo este trabajo.

Agradezco a mis sinodales por sus análisis, crítico y constructivo que permitió el enriquecimiento de este trabajo de tesis.

Agradezco enormemente a la M. en C. Beatriz Verduzco Cuellar por su constante apoyo e invaluable consejos brindados aún en los momentos más difíciles.

Al Dr. Miguel Ángel Ramos por las facilidades prestadas durante la estancia en la maestría y el apoyo proporcionado para la asistencia a congresos.

Al M. en C. Luis Fernando Morelos Medina por su apoyo en los análisis elaborados en los laboratorios de campus Aeropuerto y en la interpretación de resultados.

A la Dra. Nancy Vázquez Maya por el apoyo técnico en los análisis de Termogravimetría (TGA).

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

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

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

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

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

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado una beca para la realización de mis estudio de maestría.

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MOTIVACIÓN DE LA PROPUESTA.....	3
3. FUNDAMENTACIÓN	6
3.1 Metales pesados	6
3.2 Características fisicoquímicas del Mercurio.....	7
3.3 Riesgos a la salud por exposición a Mercurio.	8
3.4 Procesos de remoción de metales pesados.	11
3.4.1 Precipitación y co-precipitación	11
3.4.2 Filtración	12
3.4.3 Coagulación y floculación	12
3.4.4 Tratamiento electroquímico	13
3.4.5 Tratamiento biológico	13
3.4.6 Adsorción	14
3.5 Características de los materiales mesoporosos.....	15
3.6.1 Síntesis de los materiales mesoporosos.	15
3.6.2 Materiales mesoporosos desordenados	17
3.6.3 Materiales mesoporosos tipo SMD-1.....	17
3.6.4 Materiales Funcionalizados	18
3.6.5 Factores que influyen en la adsorción de Mercurio del agua	20
4. HIPÓTESIS.....	22
5. OBJETIVOS	22
5.1 General.....	22
5.2 Específicos	22
6. METODOLOGÍA	23

6.1. Síntesis de la sílice mesoporosa del tipo SMD-1.	23
6.2 Funcionalización de la sílice mesoporosa SMD-1 con grupos mercaptano. 25	
6.3 Análisis de las propiedades estructurales, texturales y térmicas de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 puros y compararlos con las propiedades de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 funcionalizados con 3-MPTS.....	27
6.3.1. Determinación de las propiedades texturales por Fisisorción de N ₂	27
6.3.2. Análisis estructural de los materiales SMD-1 y SMD-1-SH por Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX).....	28
6.3.3. Composición de SMD-1, SMD-1-SH y SMD-1-SH-Hg por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	29
6.3.4. Análisis térmico por Termogravimetría (TGA)	29
6.3.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	30
6.4. Determinación la eficiencia en la remoción de Mercurio en soluciones sintéticas por el material funcionalizado.	31
6.4.1 Evaluación de las variables que tienen efecto en la capacidad de adsorción de Mercurio del agua	31
6.4.2 Experimentos de adsorción	31
7. RESULTADOS	32
7.1 Síntesis materiales mesoporosos del tipo SMD-1.	32
7.2 Funcionalización de los materiales mesoporosos del tipo SMD-1 con 3-MPTS	34
7.3 Análisis de las propiedades estructurales, texturales y térmicas de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 y su comparación con las propiedades de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 funcionalizados con 3-MPTS.....	35
7.3.1 Determinación de las propiedades texturales por Fisisorción de N ₂	35
7.3.2 Análisis estructural de los materiales SMD-1 y SMD-1-SH por Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX).....	38

7.3.3 Composición de SMD-1, SMD-1-SH y SMD-1-SH-Hg por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	39
7.3.4. Análisis térmico por Termogravimetría (TGA) de la SMD-1 y SMD-1-SH.	41
7.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	42
7.4 Determinación de la eficiencia de disminución de Mercurio de soluciones sintéticas por el material funcionalizado	48
8. CONCLUSIONES.....	50
9. PERSPECTIVAS	51
10. REFERENCIAS	52
11. APÉNDICE	59

ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS

Figura 6.1. Procedimiento de síntesis de SMD-1.	24
Figura 6.2. Funcionalización de la SMD-1 con 3-MPTS.	26
Figura 7.1. Material SMD-1 sintetizado SMD-1.	32
Figura 7.2. Material funcionalizado SMD-1-SH.....	34
Cuadro 7.3.1. Propiedades texturales de SMD-1 y SMD-1-SH.	35
Figura 7.3.1.1 Distribución de tamaño de poro.....	36
Figura 7.3.1.2 Isotermas de absorción-desorción.....	37
Figura 7.3.2 Difractograma SMD-1/SMD-1-SH.....	38
Figura 7.3.3 FTIR para SMD-1/ SMD-1-SH/ SMD-1-SH-Hg.	40
Figura 7.3.4 Termogramas SMD-1/SMD-1-SH 30%.....	41
Figura 7.3.5.1 Micrografía obtenida por SEM de la muestra SMD-1.....	42
Figura 7.3.5.2 Micrografía de la muestra SMD-1 a 500 nm.	43
Figura 7.3.5.3. Micrografía de una partícula de SMD-1-SH posterior al proceso de adsorción.	44
Figura 7.3.5.4. Micrografía de Electrones retrodispersados para SMD-1-SH-Hg..	45
Cuadro 7.3.5.3. Composición del área 1 de la partícula de SMD-1-SH.....	47
Gráfica 7.4. Resultados de adsorción a diferentes relaciones de 3-MPTS/SMD-1.	49

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades mineras a pequeña escala, en general, se realizan de manera dispersa geográficamente, en cientos de miles de operaciones, frecuentemente en áreas pequeñas y remotas, que involucran, globalmente, a millones de personas en el mundo. El total de emisiones de estas operaciones son una fuente significativa de emisiones antropogénicas, las cuales pueden permanecer por décadas en el medio ambiente (Bell et al., 2014).

La minería es una de las actividades económicas de mayor tradición en México, practicada desde la época prehispánica y fuente de la expansión regional desde la colonia. Esta actividad ha estado presente en el desarrollo del país como un factor importante de modernización, al suministrar insumos a prácticamente a todas las industrias, entre las que destacan las de la construcción, la metalúrgica, la siderúrgica, la química y la electrónica, y al formar parte de la fabricación de artículos de uso cotidiano (De Lacerda et al., 2012).

México es el primer destino en inversión en exploración minera, en América Latina, como lo señala la publicación de Worldwide Mining Exploration Trends, 2017. En consecuencia, la industria minera contribuye con el cuatro por ciento del Producto Interno Bruto nacional. Su importancia, se hace relevante dado que los empleos generados por la industria minero-metalúrgica, hasta julio del 2015, asciende a 352,666 aproximadamente y más de 1.6 millones de empleos indirectos de acuerdo con el reporte del Instituto Mexicano del Seguro Social (Secretaría de Economía, 2017).

Uno de los principales productos de la minería es el oro, para el beneficio de este metal en países sudamericanos se ha utilizado el Mercurio, el cual forma una amalgama con el oro y facilita su extracción, lo cual ha contribuido al

aumento de emisiones tóxicas de Mercurio debido a que dicho metal es transportado a la atmósfera, por efecto de volatilización, así como a otras matrices ambientales como son el suelo, agua, y biota (Bell et al., 2014).

Se estima que el estado de Querétaro es el primer productor de Mercurio debido a que en se encuentran la mayor cantidad de reservas de forma primaria como Cinabrio (Díaz, 2011).

El beneficio de este metal se ha realizado de manera artesanal, sin ningún control de las emisiones, lo cual ha propiciado la liberación de este contaminante al medio ambiente (Bell et al., 2014).

El Mercurio es un metal pesado que representa un riesgo a la salud ambiental, y de las poblaciones humanas expuestas pudiendo causar enfermedades, y hasta la muerte, en caso de exposiciones agudas (ATSDR, 2014) (Yacuzzi, 2008). Es por ello que, para la Organización Mundial de la Salud, el Mercurio es uno de los diez productos o grupos de productos químicos que plantean especiales problemas de salud pública (OMS, 2017).

Actualmente existen diversas técnicas de remediación de metales pesados, entre ellas, la adsorción ha sido ampliamente usada para la remoción de bajas concentraciones de estas especies (Hakami et al., 2012).

Los materiales mesoporosos del tipo SMD-1, funcionalizados con grupos Tiol, podrían ser una alternativa. Se estima que los costos, con estos materiales, pueden ser comparativamente más bajos que la osmosis inversa, otra técnica eficiente, pero cara, para la remoción de contaminantes.

Es por ello, que esta propuesta consiste en la síntesis de materiales mesoporosos del tipo SMD-1, funcionalizados con moléculas orgánicas de grupos funcionales, particularmente 3- Mercaptopropiltrimetoxisilano (3-MPTS), para la remoción de Mercurio del agua.

2. MOTIVACION DE LA PROPUESTA

En el estado de Querétaro se encuentran aproximadamente el 43 % de las reservas de Mercurio primario, principalmente como cinabrio cuya fórmula es HgS, por lo que la actividad minera en este estado ha sido propicia (Díaz, 2011).

En los municipios de Pinal de Amoles, Peñamiller, San Joaquín y Cadereyta, los procesos de calcinación y de condensación del Cinabrio, HgS, se han realizado en hornos artesanales de retorta, de la misma forma que los españoles, en la época de la colonia, obtuvieron el Mercurio, y por tanto en estos se ha carecido de sistemas ambientales de control de las emisiones y se han generado residuos que contienen diversos contaminantes, como lo es el Mercurio. Lo anterior, también ha provocado emisiones a la atmósfera de Mercurio en forma elemental, Hg⁰, el cual se puede oxidar a Hg²⁺, y éste se deposita en el suelo y agua formando compuestos orgánicos metilados de alta toxicidad (ATSDR, 2014).

Por otra parte, en la región donde se realiza el beneficio del Mercurio se encuentran cuerpos importantes de agua como son los ríos Ayutla, Conca, Santa María del río y Jalpan, que al unirse en la población de Las Adjuntas forman el río Santa María Acapulco, que es parte de la cuenca Moctezuma-Pánuco, y una gran cantidad de manantiales permanentes y estacionales, de consumo humano y de animales (INEGI, 2014).

Se puede estimar, por la cercanía de las minas de Mercurio y de los hornos, que el agua de los manantiales cercanos se ha contaminado con residuos del proceso, debido a que estos contienen HgS y Hg²⁺, los cuales están contenidos en condiciones ácidas, provocando la disponibilidad y dispersión de éstos al suelo y al agua, por efecto de la lluvia, formando también compuestos tóxicos metilados (ATSDR, 2014).

Lo anterior, ha provocado la exposición a metales pesados, entre ellos al Mercurio, por diferentes rutas, entre ellas la del agua (Bell et al., 2014).

Al respecto, se ha identificado la exposición a Mercurio en la comunidad de La Plazuela, Peñamiller, donde niveles de este metal en orina ascendieron hasta 144 $\mu\text{g/g}$ de creatinina, siendo el nivel establecido como de riesgo de 35 $\mu\text{g/g}$ creatinina (Camacho et al., 2016).

Desafortunadamente, los casos por contaminación de este metal no son aislados, y se han presentado casos de exposición no sólo crónica, sino aguda en diferentes partes del mundo. Por ejemplo, en Grassy Narrows, Canadá las descargas de Mercurio de una planta de fabricación de cloro álcali y de celulosa causaron intoxicación de la población (Weinberg, 2007).

El caso más conocido, de la década de los cincuentas, de intoxicación por Mercurio, es el ocurrido en Minamata, Japón, en donde niveles altos de Mercurio fueron emitidos a la bahía. Lo anterior, contaminó tanto el agua, así como los peces, que eran alimento básico de la población, lo que provocó grave daño neurológico y muerte entre la población (Yacuzzi, 2008). Por esta contaminación, más de 3 000 personas fueron afectadas, es decir, aproximadamente una de cada diez de las que habitaban en esta zona y su área de influencia, además de la fauna marítima, los animales domésticos y las aves (Bell et al., 2014).

Es por ello, que se realizó el Convenio de Minamata, signado y ratificado por México en el 2015, con lo cual se compromete no sólo a dejar de producir Mercurio en 15 años, sino también a la limpieza de las matrices ambientales, entre éstas el agua; dicho convenio ya entró en vigor el 16 de agosto del 2017 (SEMARNAT, 2017).

En consecuencia, la remoción de este metal de esta matriz, mediante técnicas eficientes y de bajo costo, representa una alta necesidad para el estado de Querétaro.

Para la remoción de este contaminante, la ceniza volante, arcilla, zeolita y musgo de turba son adsorbentes comúnmente usados, debido a que su estructura provee suficiente área de adsorción. No obstante, estos materiales,

de origen natural, pueden presentar una porosidad con baja uniformidad, y en consecuencia su efecto de adsorción puede disminuir (Hakami et al., 2012).

Los materiales mesoporosos del tipo SMD-1, funcionalizados con 3-MPTS podrían ser una alternativa más viable. Esto debido a que su porosidad, selectividad específica y reacción de adsorción, hace posible una mayor eficiencia en la remoción. Por otra parte, los costos pueden ser comparativamente más bajos que la osmosis inversa, otra técnica eficiente pero cara, para la remoción de contaminantes. Lo anterior obedece a que el costo de los reactivos de los materiales mesoporosos como es el Tetraetil-Ortosilicato es relativamente bajo.

Por lo anterior, se ha estimado que los materiales mesoporosos del tipo SMD-1, funcionalizados con moléculas orgánicas de grupos funcionales, 3-MPTS, podrá disminuir las concentraciones de Mercurio del agua. Esto debido a que los mercaptanos son grupos Tioles (SH) que pueden ser funcionalizados en los materiales mesoporosos, del tipo SMD-1, y que pueden formar enlaces de Lewis, por lo que este metal se puede inmovilizar formando estructuras similares al Cinabrio (HgS) (Cornelius et al., 2003). El Cinabrio, por su parte, es una forma, considerada como inerte, que de manera natural se encuentra en los minerales de las reservas de Mercurio.

3. FUNDAMENTACIÓN

3.1 Metales pesados

El término “metales pesados” refiere a aquellos elementos metálicos o metaloides con alta densidad electrónica (Agarwal, 2009) y que poseen una densidad relativamente alta que va desde 3.5 a 7 g/cm³ (Gautam et al., 2014).

Los metales pesados se encuentran de forma intrínseca del medio ambiente, por lo que su presencia en las tres principales matrices ambientales, atmosférica, terrestre y acuática, representa un tema de preocupación debido a la imposibilidad de biodegradación de dichos elementos, y la dificultad que constituye eliminar por completo un metal pesado, una vez que este ha contaminado el ambiente (Singh & Tripathi, 2007).

En la fase terrestre, los metales pesados se encuentran principalmente como precipitados insolubles o solutos ligados a la superficie de los sitios de adsorción superficial de micro partículas, su movilidad es influenciada por la composición química del suelo y el contacto con la fase acuosa (SenGupta, 2001).

Los metales pesados son introducidos al medio acuático ya sea de forma natural, debido a la degradación de los suelos y rocas, o de forma antropogénica, debido a las actividades de aprovechamiento tales como minería, y el procesamiento y manufactura de dichos metales (Agarwal, 2009).

Una vez en fase acuosa, los metales pesados se pueden encontrar en forma de cationes, especies no ionizadas y macro moléculas complejas (SenGupta, 2001). La solubilidad de los metales en agua depende del pH, agentes quelantes, concentración de ligandos, estados de oxidación y condiciones para reacciones de óxido reducción (Agarwal, 2009).

La mayoría de los metales pesados tienen un alto punto de ebullición, por lo que prácticamente se encuentran ausentes en la atmosfera bajo condiciones ambientales estándar, a excepción del Mercurio (SenGupta, 2001).

3.2 Características fisicoquímicas del Mercurio

De todos los metales pesados presentes en el medio ambiente, el Mercurio sobresale, debido a su alta volatilidad en estado elemental y su habilidad para existir en las tres principales matrices ambientales, suelo, atmósfera y agua, en diferentes estados de oxidación (SenGupta, 2001) (Yu et al., 2015).

El Mercurio es un metal pesado líquido blanco plateado, a temperatura ambiente, soluble únicamente en soluciones oxidantes, y su uso es variado debido a su alta densidad. En consecuencia, se ha usado en barómetros y manómetros, así como en termómetros debido a su alta tasa de expansión térmica, la cual es bastante constante sobre un amplio rango de temperatura, e interruptores eléctricos como un material de contacto líquido. Además, es conocido su uso en las lámparas de vapor, que emiten luz rica en radiación ultravioleta, a manera de electrodo en la producción de cloro e hidróxido de sodio, y en baterías eléctricas (Bell et al., 2014).

El Mercurio elemental, Hg^0 , tiene una alta presión de vapor (Brown et al., 2008) y es ligeramente soluble en agua ($-50^{\mu}g/L$ a $20^{\circ}C$) (Clever et al., 1985), de forma natural, se puede encontrar el Mercurio elemental en estado líquido o gaseoso, siendo el estado gaseoso, predominante en la atmósfera (Bank, 2012).

Los compuestos de Mercurio divalente, Hg^{2+} , existen en estado gaseoso, sólido y disuelto. Su toxicidad, solubilidad, presión de vapor y reactividad son variadas, sin embargo, el Mercurio divalente es más prevalente en agua que en la atmosfera (Bank, 2012).

El Metilmercurio se produce en presencia de Hg^{2+} disuelto en un sistema acuático, cuyo proceso ocurre debido a bacterias reductoras de Sulfato en

ambientes anóxicos, se ha teorizado, como un mecanismo de desintoxicación celular (Bank, 2012).

El ciclo global del Mercurio puede ser visualizado como un proceso de dos intercambios, en el cual, las fuentes emiten Mercurio elemental, Hg^0 , en fase gaseosa y varias especies de Hg^{2+} a la atmosfera, esta pierde Mercurio debido a la oxidación de flujo de Mercurio Hg^0 a Hg^{2+} y la rápida eliminación de especies gaseosas y partículas de Hg^{2+} por deposición húmeda y seca (Hoffman, 2002).

Debido al proceso de ciclado, este metal es propagado a través del ecosistema, por lo que la población se ve vulnerable ante los efectos adversos que provoca la interacción del Mercurio con el ambiente.

3.3 Riesgos a la salud por exposición a Mercurio.

Existen múltiples vías de exposición a este metal pesado, y debido a su fácil acceso a la población, el Mercurio se ha relacionado con problemas de salud tales como la disminución en el rendimiento en las áreas de la función motora y la memoria. Además, el Mercurio ha sido relacionado como un agente causante de varias clases de trastornos, tales como: neurológicos, nefrológicos, inmunológicos, cardiacos, reproductivos e incluso genéticos (Beza et al., 2016).

El sistema nervioso es sensible a todas las formas de Mercurio. El Metilmercurio y los vapores de Mercurio metálico son especialmente nocivos, debido a que se transporta más rápidamente al cerebro cuando se encuentra en estas formas (Zahir et al., 2005).

La exposición a altos niveles de Mercurio metálico, inorgánico u orgánico, pueden dañar el cerebro y riñones de forma permanente, y se ha observado que afecta el desarrollo del feto causando daño cerebral, retraso mental, ceguera, ataques e incapacidad para hablar, debido a que la exposición pre natal al Mercurio

interfiere con el crecimiento de las neuronas en desarrollo del cerebro y tiene la capacidad de causar un daño irreversible al sistema nervioso central (Icaza, 2014).

La exposición de corto plazo a altos niveles de vapores de Mercurio metálico puede causar efectos tales como daños a los pulmones, náuseas, diarrea, vómito, aumento de presión sanguínea, reacciones alérgicas en la piel e irritación en los ojos (Bell et al., 2014).

De las tres formas existentes de Mercurio, la forma orgánica es más tóxica a medida que pasa la barrera hematoencefálica debido a su solubilidad en lípidos. (Zahir et al., 2005).

Cuando el Mercurio se encuentra disuelto en la fase acuosa, el Mercurio inorgánico se puede transformar microbiológicamente en Metilmercurio, esta transformación hace que el Mercurio sea más propenso a la biomagnificación en las cadenas alimentarias (Zahir et al., 2005).

El proceso de biomagnificación parte desde la bioconcentración, que es un proceso mediante el cual los químicos del agua entran a los organismos a través de las branquias o el tejido epitelial y son acumulados. La bioacumulación es un término más amplio e incluye no solo a la bioconcentración, sino también a la acumulación de químicos a través del consumo de comida. La biomagnificación se refiere a todo el proceso, que incluye la bioconcentración y la bioacumulación, mediante el cual las concentraciones de los químicos acumulados en el tejido aumentan en tanto el químico pasa a través de los diferentes niveles tróficos (Rand, 1995).

El Metilmercurio se acumula en los organismos acuáticos a un alto grado que va en un orden de acumulación de 10,000 a 100,000 veces la concentración en agua. La transferencia de Mercurio a fases orgánicas ocurre principalmente en forma de pares iónicos neutros (CH_3HgCl^0 y CH_3HgOH^0), sin embargo, una vez que entra en una matriz biológica, el ion de Metilmercurio se une fácilmente a grupos Sulfhidriilo del material proteico de las membranas y se elimina eficazmente de la solución (Rand, 1995).

El Metilmercurio, al ser ingerido, es absorbido rápidamente por el estómago y los intestinos, que posteriormente lo transportan al torrente sanguíneo, siguiendo su ruta hasta llegar al cerebro, en donde se acumula y se convierte, después de un tiempo, en Mercurio inorgánico (Bell et al., 2014).

El Mercurio se une a grupos Sulfhidrilo de las proteínas y los grupos Disulfuro en aminoácidos dando como resultado la inactivación del Azufre, alterando la permeabilidad de la membrana celular mediante la unión a Sulfhidrilo (SH) radical. Sus interacciones moleculares con grupos Sulfhidrilo en moléculas de albúmina, la metalotioneína, glutatión y cisteína, han sido implicadas en mecanismos relacionados con la toxicidad renal y neuronal.

Los otros grupos funcionales además de SH para los que el Mercurio tiene una alta afinidad pueden incluir, CONH_2 , NH_2 , COOH y PO_4 . También bloquea la función inmune de Mn y Zn que conduce a la deficiencia de la enzima antioxidante principal, superóxido dismutasa, CuZn-SOD y Mn-SOD, la cual tiene un papel en varias enfermedades, incluyendo la enfermedad de Alzheimer, enfermedad de Parkinson, cáncer, síndrome de Down, entre otras.

Por otra parte, en las células granulares del cerebelo, la baja concentración de Mercurio provoca un aumento de Calcio que puede desencadenar un deterioro del metabolismo energético mitocondrial y la generación de especies reactivas del Oxígeno (Zahir et al., 2005).

Debido a los riesgos a la salud asociados a este metal, la Secretaría de Salud estableció como el límite permisible 0,001 mg/l (NOM-127-SSA1-1994) de Mercurio en agua potable.

La persistencia de este metal en el medio ambiente y su capacidad de bioacumulación demandan medidas adecuadas para el control, tratamiento y disposición final de este contaminante.

3.4 Procesos de remoción de metales pesados.

Existen diversos métodos para la remoción eficiente de metales pesados del agua, sin embargo, presentan desventajas que los hacen inaplicables en comunidades pequeñas y aisladas, debido a los altos costos de manejo, complejidad de operación, la generación de residuos peligrosos, entre otras. A continuación, se presentan algunas de las técnicas más ampliamente usadas.

3.4.1 Precipitación y co-precipitación

Es una técnica que consiste en el uso de aditivos químicos para transformar contaminantes disueltos en un sólido insoluble, o formar sólidos insolubles, sobre los se adsorben contaminantes disueltos. Los sólidos insolubles se extraen posteriormente de la fase líquida mediante clarificación o filtración (Bell et al., 2014).

Las especies metálicas se precipitan variando el pH del medio, normalmente por adición de un compuesto químico, quedando como lodo cargado con metal (Fu et al., 2011) (Vollesky, 2003,) (Wang et al., 2009).

Las principales desventajas de esta técnica se deben a que para ser llevada a cabo, es necesaria la adición de compuestos químicos de forma precisa, por lo que la eliminación del metal no siempre alcanza los niveles mínimos requeridos por la normatividad ambiental, además de que los residuos generados por los lodos necesitan un tratamiento adicional a la técnica para su disposición final eficaz, sin embargo, esto involucra el uso de tecnología ajena al tratamiento en sí, lo que genera un costo adicional (Lodeiro et al., 2007) (Wase et al., 2002).

La precipitación química requiere de grandes cantidades de químicos para reducir los metales a un límite aceptable de descarga, otras de sus desventajas es la lentitud con la que el metal precipita, bajo grado de asentamiento y los impactos a largo plazo generados por la disposición de los lodos procedentes del tratamiento (Gautam et al., 2014).

3.4.2 Filtración

La filtración es una técnica fácil a nivel operacional y requiere poco espacio, dentro de la filtración con membrana se engloba la ultrafiltración, la ósmosis inversa, nanofiltración y la electrodiálisis. A pesar de ser una técnica eficiente, la sensibilidad de la membrana puede dejar pasar diferentes tipos de compuestos (Fu et al., 2011).

Su alto consumo de energía y complejidad de operación requieren de la presencia de personal capacitado para llevar a cabo el proceso. La selección de una membrana es crucial para una óptima remoción de contaminantes, ésta depende de varios factores tales como las características del agua a tratar, la naturaleza y concentración de los contaminantes, el pH y la temperatura (Gautam et al., 2014).

Es por ello, que, a pesar de ser una técnica altamente eficaz, su implementación es costosa, lo que lo hace poco accesible a poblaciones aisladas.

3.4.3 Coagulación y floculación

El proceso de coagulación desestabiliza las partículas coloidales al ser agregado un coagulante, lo cual resulta en sedimentación, este proceso generalmente es seguido por la floculación de partículas inestables en flóculos voluminosos para incrementar el tamaño de la partícula.

Efluentes inorgánicos con concentración de metales pesado menores a 100 mg/L pueden ser tratados por esta técnica, sin embargo, debido a los químicos que son consumidos para ser llevada a cabo, los costos de operación se incrementan (Gautam et al., 2014).

3.4.4 Tratamiento electroquímico

Este proceso implica la aplicación de un potencial para mover partículas iónicas cargadas en disolución de un medio a otro. Esta técnica conlleva la deposición de los iones metálicos en la superficie de un cátodo y permite recuperar metales en un estado fundamental. Los metales pueden ser eliminados de forma selectiva variando el potencial eléctrico aplicado. Este proceso es usado para remover metales pesados hasta niveles de partes por millón (ppm). La eficiencia de remoción es afectada por pH bajos y la presencia de otros iones, además de que se requiere de la adición de químicos, los cuales eventualmente generan lodos tóxicos (Gautam et al., 2014).

En algunos casos, no se alcanzan niveles de eliminación de metal óptimos debido a la baja velocidad de transferencia de masa de iones que migran en disolución (Fu et al., 2011) (Wang et al., 2009).

3.4.5 Tratamiento biológico

Es una técnica que implica el uso de microorganismos que actúan directamente sobre las especies contaminantes, o crean condiciones ambientales que hacen que el contaminante se filtre del suelo o se precipite del agua (Bell et al., 2014).

Las condiciones para cada microorganismo son muy específicas, por lo que los entornos naturales dificultan la efectividad de la técnica debido a la carencia de control de las características de los medios tales como pH, temperatura, biomasa, tiempo de contacto, entre otras. (Gautam et al., 2014).

3.4.6 Adsorción

La adsorción es una tecnología ampliamente usada para la eliminación de compuestos contaminantes de aguas residuales.

El principio de esta técnica se basa en la capacidad de ciertos materiales para retener moléculas en su superficie. Es una tecnología eficaz, la cual ofrece flexibilidad en el diseño y en el proceso, además de que, en algunos casos, el proceso de adsorción puede ser reversible (Fu et al., 2011), por lo que la posibilidad de regeneración del adsorbente, le da una cualidad atractiva debido a la reducción de costos y baja generación de residuos.

La adsorción selectiva con materiales silíceos mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos se ha presentado como una técnica muy eficaz para eliminar de forma selectiva diferentes especies metálicas presentes en las aguas. Su eficacia como adsorbentes se debe tanto a las propiedades porosas de la estructura silícea como a su modificación superficial mediante grupos orgánicos quelantes que interaccionan de forma específica con determinadas especies metálicas (Yu et al., 2015).

3.5 Características de los materiales mesoporosos.

De acuerdo a la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC, por sus siglas en inglés, los sólidos porosos se dividen en 3 clases, de acuerdo al diámetro del poro (D_p): microporosos ($D_p < 2\text{nm}$), mesoporosos ($D_p = 2\text{-}50\text{ nm}$) y macroporos ($D_p > 50\text{ nm}$) (Everett, 1972).

Desde el año de 1990, los materiales mesoporosos han sido un tema de investigación, cuya relevancia se extiende a diferentes campos disciplinarios, debido a que este tipo de material, presenta características específicas tales como: distribución uniforme de tamaño de poros, alta estabilidad química, térmica, hidrotérmica y mecánica, elevada área superficial, gran volumen de poros y tamaño de partícula y morfología apropiadas (Ojeda, 2005) (Zhao, 2012).

Como consecuencia, las aplicaciones para estos materiales se extienden desde áreas de aplicación tradicionales, tales como la catálisis, adsorción y separación, a áreas de alta tecnología como lo son los chips, la biotecnología, sensores, entre otros (Zhao, 2012).

3.6.1 Síntesis de los materiales mesoporosos.

La construcción de materiales mesoporosos es un proceso que implica distintas variables.

Una de las más importantes, la cual le da la cualidad de material mesoporoso, es el tamaño del poro. La obtención de un mesoporo, se basa principalmente en el concepto de síntesis de moldeado, utilizando un agente director de la mesoestructura, que generalmente es un surfactante.

Existen dos tipos de proceso de moldeado, por medio de agregados supramoleculares tales como surfactantes de arreglo micelar, y sólidos mesoporosos preformados tales como la Sílica y el Carbón. Las rutas de síntesis

correspondientes para cada método, son comúnmente descritas en la literatura como madurado suave y madurado fuerte.

Es de interés abordar específicamente el madurado suave, debido a que las interacciones interfaciales débiles del surfactante, el precursor y especie inorgánica, brinda un grosor de paredes de poro mayor, lo que otorga mejores propiedades de resistencia mecánica, térmica e hidrotérmica, que favorece la resistencia de material y evita que en presencia de vapor la estructura no colapse (Zhao, 2012).

La estructura de las moléculas orgánicas es crítica para la formación de la mesoestructura. La formación de los materiales mesoporosos está basada en la combinación de dos ramas de la química, en particular la química sol-gel y la química micelar.

El proceso sol-gel se refiere a la transición de un sistema coloidal líquido llamado “sol” a una fase sólida llamada “gel”. Esta última fase es una red sólida inorgánica o híbrida, que contiene un líquido que comúnmente es un solvente. La fase intermedia durante la transición es un fluido Newtoniano que presenta la ventaja de ser modelado o estructurado (Medina, 2004).

La química de las especies de sílice y micelas en solución, es decisiva para el ensamblaje cooperativo, además de ser importante para optimizar las condiciones de síntesis y las propiedades fisicoquímicas de los materiales mesoporosos.

El tipo de interacción que se asume entre el tensoactivo y el agente inorgánico es el responsable de la diferencia entre las rutas de síntesis y los modelos de formación propuestos, así como entre las distintas clases de materiales mesoporosos que se obtienen (Zhao, 2012).

3.6.2 Materiales mesoporosos desordenados

Actualmente existe una amplia familia de materiales mesoporosos, la cual se divide principalmente en dos ramas: materiales mesoporosos ordenados y materiales mesoporosos desordenados.

La característica de divide estas dos ramificaciones se deriva del arreglo irregular de poros y paredes de poro amorfas, lo cual les brinda una morfología altamente cambiante a los materiales mesoporosos desordenados, es por ello que este tipo de materiales también son conocidos como materiales mesoporosos tipo espuma. Sin embargo, debido a la existencia de irregularidad en la forma del poro en la fase desordenada, también se les da el nombre de materiales mesoporosos con estructura de camino de gusano (wormhole) (Zhao, 2012).

3.6.3 Materiales mesoporosos tipo SMD-1

El material SMD-1, Sílice Mesoporosa Desordenada-1, fue caracterizado por primera vez en los laboratorios de Campus Aeropuerto de la Universidad Autónoma de Querétaro.

La SMD-1 posee un tamaño de poro en el rango mesoporoso, y una alta área superficial que va desde 600 a 1000 m²/g.

Este nuevo tipo de material mesoporoso se produce debido a la forma esférica de los aglomerados de nano partículas de sílice, como consecuencia, presenta una alta porosidad textural, la cual es mayor en comparación a otro tipo de material mesoporoso tal como la Sílice Mesoporosa Hexagonal (HMS), la cual posee una morfología tipo gusano al igual que la SMD-1 (Zhao, 2012).

La combinación de la porosidad estructural y textural de la SMD-1 presenta una ventaja para su uso en procesos en los que la difusión es limitada tales como

catálisis, y como es de interés para este proyecto, el proceso de adsorción (Acosta et al., 2013).

3.6.4 Materiales Funcionalizados

Los materiales porosos obtenidos a partir de los procesos descritos anteriormente, a pesar de poseer características específicas que permiten su uso en procesos de adsorción, carecen de actividad química, lo que vuelve limitado su rango de aplicación.

Unos de los métodos de activación de los materiales mesoporosos, es a través de la inducción de heteroátomo a la estructura, tales como Aluminio, Boro, entre otros metales de transición, a este tipo de activación se le conoce como funcionalización.

De esta forma, las propiedades químicas y físicas del material mesoporoso pueden ser mejoradas, debido a la obtención de características tales como capacidad de intercambio iónico, un gran número de sitios ácidos y alta actividad catalítica.

En general, existen dos vías de funcionalización del material. Una de ellas es a través de la síntesis directa, en la cual, los heteroátomos son mezclados con los soles precursores del surfactante, para ser incorporados in situ a la red de silicatos.

El método de post-síntesis, se basa preponderantemente en la obtención del material mesoporoso, para posteriormente, a través de una reacción de modificación de injerto, permitir a los heteroátomos insertarse en la estructura silícea (Zhao, 2012).

Los heteroátomos que son utilizados en el proceso de funcionalización, son elegidos en base a la interacción que presentan respecto a la Sílica, la cual, es el componente principal del material mesoporoso.

La decisión de elegir correctamente el grupo funcional deseado para ser inmovilizado en la superficie mesoporosa, le da al material la capacidad de remover un contaminante específico (Alcântara et al., 2007).

Los átomos pertenecientes a los primeros dos grupos de la tabla periódica, no son apropiados para el proceso de funcionalización del material, debido a que generalmente presentan una valencia de +1 y +2, lo cual, podría ocasionar un desbalance en las cargas si dichos compuestos remplazaran al Silicio en la estructura. Además de presentar iones con un radio demasiado pequeño que impide la coordinación de la estructura tetraédrica de Oxígeno-Silicio.

La funcionalización con elementos del cuarto grupo proporciona variaciones limitadas en la estructura debido al cambio de valencia durante el remplazo de átomos de Silicio.

Los elementos ubicados en el quinto y sexto grupo, son desfavorables para el proceso de funcionalización a causa de su gran diferencia del Silicio.

Por lo que los átomos ubicados en el tercer grupo, tales como el Boro, el Aluminio, entre otros, y algunos metales de transición, son utilizados como los principales dopantes para materiales mesoporosos en base a Silicio (Zhao, 2012).

El Mercurio se asocia principalmente con grupos que contienen Sulfuro, a través de interacciones de Lewis (Alcantara et al., 2007) (He et al., 2012), por lo que, los materiales cuya estructura presente dichos grupos funcionales, tendrán una mayor capacidad de enlazar al Mercurio, permitiendo de esta manera, su remoción.

Entre los compuestos funcionales que han sido examinados en la literatura, se ha encontrado que los grupos Tiol, han sido los más eficientes para la remoción de Hg (II) (Walcarius et al., 2005). Los Tioles son compuestos orgánicos que contienen como grupo funcional un átomo de Azufre unido a un Hidrógeno, cuya fórmula general es R-SH (Velasco et al., 2006).

La separación selectiva de Mercurio se debe principalmente a la interacción ácido-base suave de Lewis, la cual fue propuesta por Pearson en 1963. Un ácido de Lewis es una entidad molecular receptora de electrones par, mientras que una base de Lewis es aquella entidad molecular donadora de electrones par (Banica, 2012).

Siendo más específico, un ácido suave de Lewis se caracteriza por ser relativamente grande, tener un estado de oxidación bajo, baja electronegatividad y alta polaridad, como lo es el Hg^{2+} (Berkowitz, 2007).

De acuerdo a la clasificación, el grupo Tiol corresponde a una base suave, lo que favorece su interacción con el Mercurio debido a su carácter similar como ácido y base suave de Lewis, los cuales pueden formar aductos de Lewis, productos formados por la unión directa de las moléculas sin afectar sus estructuras, al compartir el par electrón que proporciona la base de Lewis (House, 2007) (Banica, 2012).

Dentro del grupo Tiol destaca el 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-MPTS, el cual es un compuesto altamente utilizado en diversas aplicaciones debido a su capacidad de formar enlaces covalentes tanto con óxidos como con metales, esta característica permite la correcta adherencia del 3-MPTS a la sílice mesoporosa tipo SMD-1, lo que, a su vez, genera sitios activos para llevar a cabo el proceso de remoción de Mercurio (Thomson, 1995).

De acuerdo a la literatura, el uso de estos grupos funcionales ha logrado la adsorción del 90% del Mercurio presente en soluciones de laboratorio a concentraciones de 40 y 1000 $\mu\text{g/L}$ (Hakami et al., 2012).

3.6.5 Factores que influyen en la adsorción de Mercurio del agua

Los factores que influyen en la captación de Mercurio son el pH, temperatura y tiempo de retención.

El pH determina el grado de protólisis o ionización tanto del absorbente como del adsorbato, debido a que los iones Hidróxido e Hidrógeno interactúan con adsorbentes usados en soluciones acuosas (Walcarius et al., 2005).

De acuerdo a investigaciones anteriores se determinó que no existe efecto en la eficiencia de remoción por el pH en el rango de 2 a 7, no obstante, a pH mayor a 7 hay un decremento en la eficiencia de remoción, aun así, este decremento es mínimo, esto se puede deber a la alta selectividad que tienen los grupos Tiol por el Mercurio, la cual se basa en la teoría de ácidos suaves y fuertes de Lewis; sin embargo, se han obtenido resultados más favorables de remoción a pH neutro (Mattigog et al., 2007).

La temperatura del medio tiene influencia en el proceso de adsorción dado que el proceso de unión de metal depende de la energía (Green, 2009). Es decir, el cambio de temperatura afectará la capacidad de adsorción, esta disminuirá si se aumenta la temperatura de una reacción exotérmica, mientras que aumentará para una reacción endotérmica (Rodda et al., 1996).

En base a la bibliografía, se observó que no existe diferencia significativa en temperaturas relativamente bajas (10°C) y temperatura ambiente (22.5°C), no obstante, con el aumento de la temperatura existe una disminución en la eficiencia de remoción. La variación en la adsorción puede ser resultado de la tendencia del Mercurio a escapar cuando la temperatura aumenta (Jai et al., 2005) (Jeon & Ha Parl, 2005) (Zhou et al., 2009).

Para el tiempo de contacto, se ha observado que la velocidad de adsorción es rápida para este proceso, llevándose a cabo la mayor parte de la captación del Mercurio en los primeros 5 minutos y llegando al equilibrio en 15 minutos (Hakami et al., 2012) esto se puede deber a la disponibilidad de los grupos funcionales en el material, no obstante, en algunas otras investigaciones el tiempo de agitación se extiende a 60 minutos para asegurar un buen contacto entre el material funcionalizado y el metal (Yu et al., 2012).

4. HIPÓTESIS

Las características fisicoquímicas de las matrices mesoporosas, SMD-1, funcionalizadas con grupos mercaptano adsorben los iones de Mercurio del agua, debido a los aductos de Lewis que se forman entre el átomo de Azufre del grupo funcional y el metal.

5. OBJETIVOS

5.1 General

Determinar la eficiencia en la disminución de iones de Mercurio contenidos en agua mediante el uso de materiales mesoporosos SMD-1 funcionalizados con grupos 3-MPTS.

5.2 Específicos

5.2.1. Sintetizar la sílice mesoporosa desordenada SMD-1.

5.2.2 Funcionalizar la sílice mesoporosa SMD-1 con grupos mercaptano.

5.2.3 Analizar las propiedades estructurales, texturales y térmicas de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 puros y compararlos con las propiedades de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 funcionalizados con 3-MPTS.

5.2.4. Determinar la eficiencia en la disminución de Mercurio en soluciones sintéticas por el material funcionalizado.

6. METODOLOGÍA

6.1. Síntesis de la sílice mesoporosa del tipo SMD-1.

Se siguió el proceso descrito por Acosta y Colaboradores en el 2013.

Se formó una solución del surfactante Pluronic F 127, el cual fue utilizado como agente director de la estructura, para lo cual se disolvieron 12.50 gramos de surfactante en un vaso de precipitados con 240 ml de ácido clorhídrico 2M y 60 ml de agua desionizada temperatura ambiente en agitación constante durante 1 hora. Durante esta etapa se define la estructura final que tendrá el material y por lo tanto sus características físicas y químicas.

Posteriormente, a la solución anterior, se agregaron 26 ml de Tetraetil Ortosilicato, TEOS, como fuente de sílice, a temperatura ambiente con agitación constante durante 24 horas, en esta fase el TEOS reacciona con la sílice generándose así la hidrólisis del material, en la cual, los grupos alcóxidos son sustituidos por hidroxilos; paralelamente se llevan a cabo reacciones de condensación para la formación de siloxanos, dicha reacción continua realizándose hasta formar una red solida tridimensional (gel), la cual contiene en sus poros agua y etanol.

Una vez completado este proceso, el material se transfirió a un frasco de polipropileno para el proceso de madurado a una temperatura de 80°C durante 48 horas. Con este proceso se logró la consolidación del material meso estructurado.

Posteriormente se filtró el material con agua desionizada y se dejó secando a temperatura ambiente para quitar remanentes de la solución. Una vez seco, pasó a otro proceso de secado a 110°C durante 18 horas, con el propósito de eliminar humedad.

Finalmente, el material obtenido se calcinó a una temperatura de 500°C durante 4 horas para eliminar el arreglo del surfactante y finalmente se obtuvo la SMD-1. Como se muestra en la Figura 6.1.

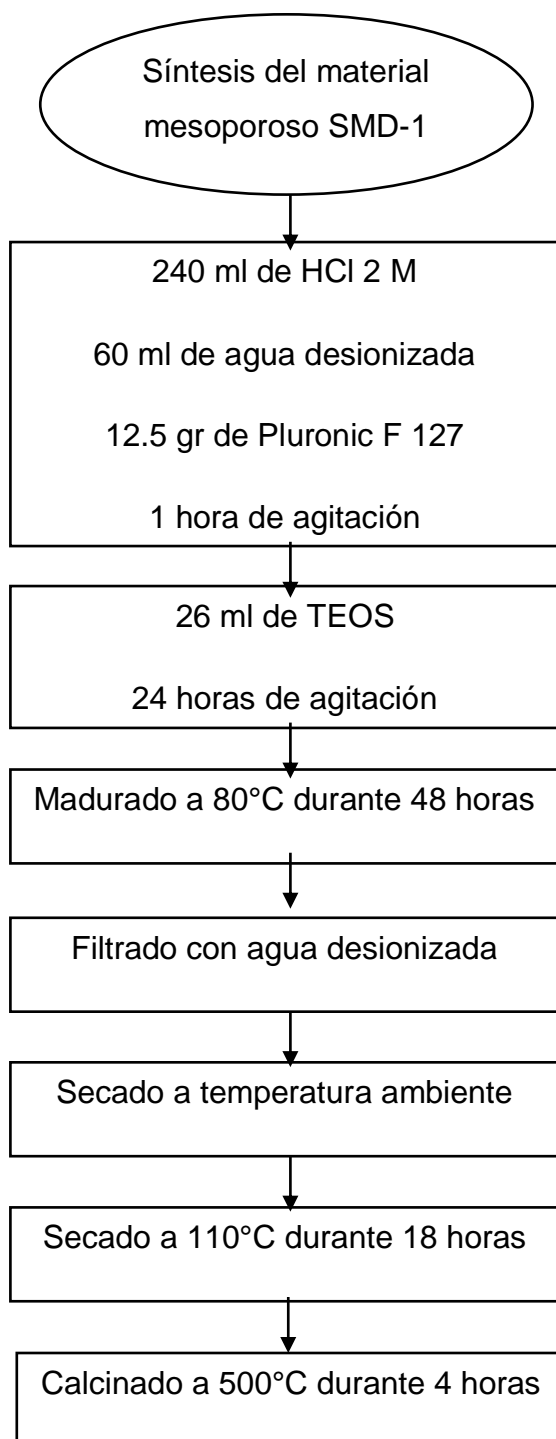


Figura 6.1. Procedimiento de síntesis de SMD-1.

6.2 Funcionalización de la sílice mesoporosa SMD-1 con grupos mercaptano

La modificación de la SMD-1 con grupos mercaptano se realizó por el método de post-síntesis (*ex situ*), a partir del material previamente sintetizado.

La sílice mesoporosa se dispersó en soluciones de 3-MPTS, precursor de los grupos Tiol, y etanol, para lo cual se tomaron 31 ml. de etanol grado reactivo para cada una de las concentraciones deseadas, los cuales se colocaron en tres vasos de precipitado, a los que se agregaron 1.6 ml. de 3-MPTS para obtener una relación TEOS/3-MPTS al 20%, 2.4 ml de 3-MPTS para obtener una relación TEOS/3-MPTS al 30% y 3.2 ml de 3-MPTS para obtener una relación TEOS/3-MPTS al 40%, dichas soluciones se dejaron en agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Posteriormente se adicionaron 2.3 gr de SMD-1 a cada una de las soluciones y se dejaron en agitación durante 45 minutos.

Pasado este tiempo se agregaron 44 ml de agua desionizada gota a gota a cada una de las soluciones y se dejaron en agitación por 45 minutos.

Se filtraron por triplicado los materiales obtenidos con agua desionizada para dejarlos secar a temperatura ambiente durante 24 horas, posteriormente se pasa a otro proceso de secado a 110°C en la mufla durante 24 horas y así se obtiene el material SMD-1 funcionalizado a diferentes concentraciones del grupo funcional (Hernández, 2013). Dicho procedimiento se muestra en la Figura 6.2.

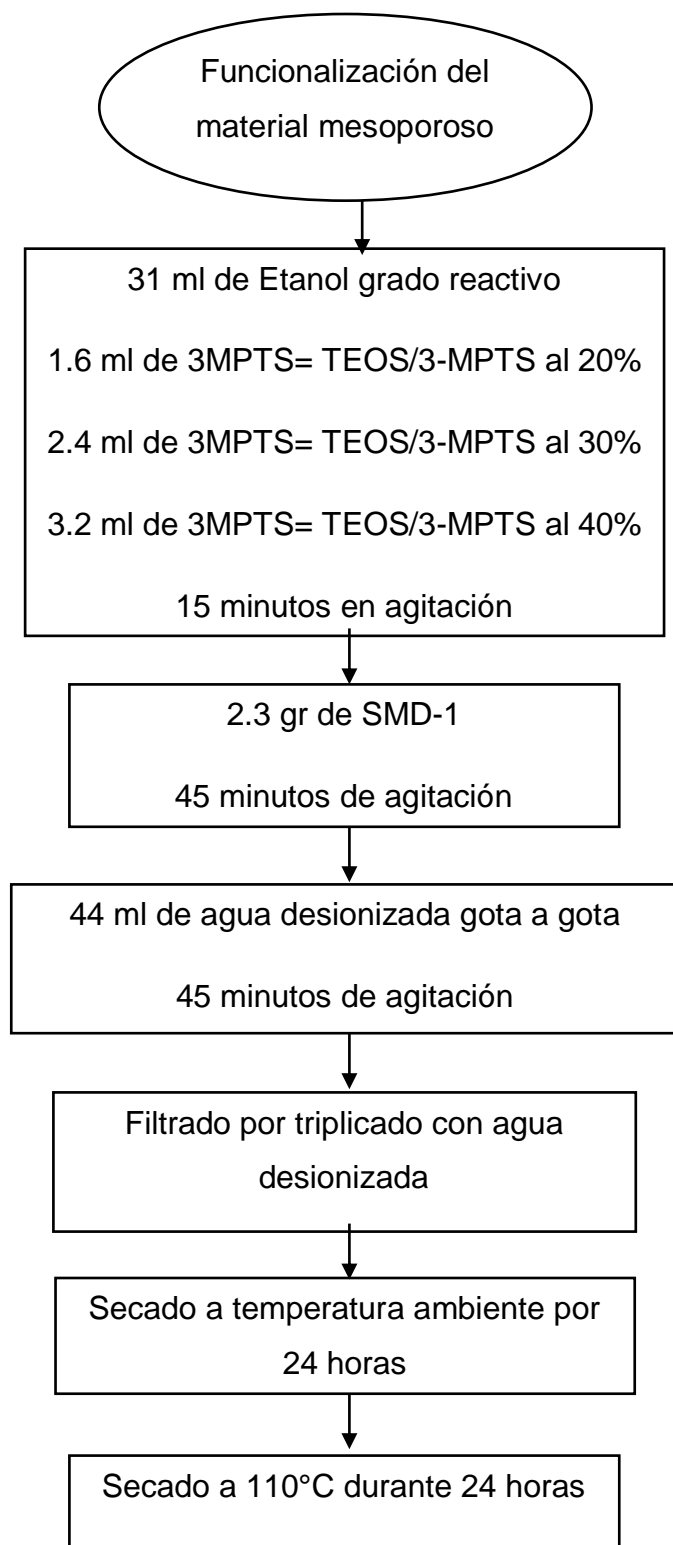


Figura 6.2. Funcionalización de la SMD-1 con 3-MPTS.

6.3 Análisis de las propiedades estructurales, texturales y térmicas de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 puros y compararlos con las propiedades de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 funcionalizados con 3-MPTS.

Se evaluaron las propiedades texturales de los materiales tipo SMD-1 por medio de técnicas que permitieron observar su arreglo y estructura.

6.3.1. Determinación de las propiedades texturales por Fisisorción de N₂.

Es una técnica de caracterización que se basa en el principio de adsorción, en el cual, un sólido poroso es expuesto a un gas dada una presión conocida, dicho sólido comienza a adsorber el gas, lo que provoca el aumento de peso en el sólido y una disminución de presión debido a la saturación del mismo, este proceso continúa hasta que la presión se estabiliza y el peso del sólido llega a su máximo. En base a la caída de presión, los volúmenes de muestra y utilizando la ley de los gases ideales se puede determinar la cantidad de gas absorbido (Gregg & Sing, 1982).

A partir de la adsorción de gas inerte y reactivo se puede caracterizar una superficie activada, para esta técnica se considera solamente la fisisorción, la cual se da cuando no se forma ningún enlace químico nuevo durante la interacción del gas con el sólido. La fisisorción a baja temperatura es útil para la determinación del área de superficie total de un sólido (Shriver et al., 1994).

Las propiedades texturales del material mesoporoso SMD-1 se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 °K en un equipo Autosorb iQ2 Quantachrome.

Previo al análisis, la muestra se desgasificó a 150°C a vacío durante 5 h, para asegurar una superficie seca, limpia y libre de especies débilmente adsorbidas. El área específica de la muestra se calculó de acuerdo a la ecuación de B.E.T.

(Brunauer-Emmet-Teller). La distribución del tamaño de poro y su volumen, se calcularon mediante el método de B.J.H. (Barret-Joyner-Halenda) utilizando los datos de la isoterma de desorción (Hernández, 2013).

6.3.2. Análisis estructural de los materiales SMD-1 y SMD-1-SH por Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX)

Esta técnica ha sido usada para el estudio de una amplia gama de sustancias, entre estas, los sólidos amorfos.

La posibilidad de obtener información de los patrones de difracción se ve afectada de manera importante por el grado de ordenamiento en la estructura. De forma general, entre menos ordenado sea un objeto, menos información se puede obtener, sin embargo, en el estudio de los materiales desordenados se puede caracterizar el material en base a la posición de las reflexiones de Bragg, lo que nos da la simetría y el tamaño de la celda unidad; la intensidad indica la distribución atómica en la celda unidad y la forma de las reflexiones nos proporciona información respecto a el tamaño de cristalito y la abundancia de los planos cristalinos que contribuyeron a la formación de esa reflexión (Feigin et al., 1987).

El análisis de Difracción de Rayos X de la sílice tipo SMD-1 en su forma de polvo, se realizó para comprobar la formación de la estructura mesoporosa. Las mediciones de los difractogramas se registraron en un difractómetro Rigaku DMAX 2100, utilizando radiación monocromática $\text{Cu K}\alpha$ de 0.154 nm de longitud de onda, en el rango 2θ de 0.2° a 10° (Hernández, 2013).

6.3.3. Composición de SMD-1, SMD-1-SH y SMD-1-SH-Hg por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier, FTIR por sus siglas en inglés (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), se basa en el estudio de la interacción entre la luz infrarroja y la materia, por medio de este análisis se extrae información sobre la composición de la muestra en base a las moléculas presentes y su concentración, debido a que cada elemento presenta una vibración característica a una determinada longitud de onda. (Smith, 2011)

Los espectros de los materiales (SMD-1, SMD-1-SH y SMD-1-SH-Hg) se determinaron utilizando un Espectrofotómetro de Infrarrojo, con tal espectro se corroboró la presencia del grupo funcional, para este caso, grupo Tiol.

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

6.3.4. Análisis térmico por Termogravimetría (TGA)

La Termogravimetría, TGA por sus siglas en inglés (Thermal Gravimetric Analysis), es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura.

Para una muestra dada, la variación de la masa en función de la temperatura, suministra información sobre la estabilidad térmica y composición, la estabilidad térmica y composición de sustancias intermediarias que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo final (Ruiz et al., 2009).

A través de la información proporcionada por los termogramas se determinó la estabilidad térmica de los grupos funcionales dentro de la estructura porosa del material SMD-1.

Los análisis de TGA se realizaron en el equipo 2950 TGA HR V5. 4^a, en un rango de temperatura de 25°C a 800°C, con una temperatura de calentamiento de 5°C/min (Hernández, 2013).

6.3.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopia Electrónica de Barrido, SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), ha sido utilizada para analizar materiales mesoporosos y obtener información respecto a la topografía y morfología de la superficie del sólido.

Para obtener una imagen, la superficie de la muestra se barre mediante un haz de electrones focalizados de energía elevada. Electrones retrodispersados y secundarios son emitidos desde cada punto de la superficie de la muestra que interacciona con el haz de electrones, y son colectados para producir las imágenes de las estructuras de la superficie de la muestra (Skoog,2001) (Zhao, 2012).

Por medio del uso de esta técnica se observó la morfología y tamaño de la partícula del material mesoporoso, así como la porosidad de la SMD-1. Dicho análisis se llevó a cabo con el uso un microscopio JEOL JSM-6060 LV.

6.4. Determinación la eficiencia en la remoción de Mercurio en soluciones sintéticas por el material funcionalizado.

6.4.1 Evaluación de las variables que tienen efecto en la capacidad de adsorción de Mercurio del agua

Para evaluar la eficiencia de remoción del material funcionalizado en relación a las variables anteriormente descritas en el apartado 3.6.5, se elaboraron soluciones sintéticas de Mercurio con concentraciones muy por arriba de lo que se menciona en la NOM-127-SSA1-1994, la cual establece un límite máximo permisible de 0,001 mg/l. Las soluciones obtenidas tuvieron concentraciones de hasta 171.4 mg/L (± 0.119) para de esta manera comprobar la eficacia de la SMD-1-SH.

6.4.2 Experimentos de adsorción

Para los primeros experimentos de adsorción, se probó el efecto en el tiempo de contacto para una relación media de grupo Tiol respecto a la SMD-1, la variable de pH se estableció a 7 y la temperatura se dejó ambiente de 25 °C, se usaron 50 ml de soluciones sintéticas de Mercurio con una concentración inicial de 143 mg/L a las cuales se agregaron 0.275 gr de SMD-1 funcionalizada al 30% en un sistema Batch, se probaron dos tiempos de agitación a 60 y 90 minutos, las soluciones resultantes fueron filtradas usando un filtro del no. 1 para separar el material de la solución de Mercurio y posteriormente fueron mandadas a análisis.

Para la prueba de diferentes relaciones 3-MPTS/SMD-1, se usaron materiales funcionalizados al 20, 30 y 40% en peso a dos niveles de pH (7 y 1), este último para evaluar la resistencia del material en medio ácido; la variable de temperatura se fijó a 25°C, se estableció un tiempo de contacto de 60 minutos.

7. RESULTADOS

7.1 Síntesis materiales mesoporosos del tipo SMD-1.

En la Figura 7.1 se muestra el material SMD-1 sintetizado.



Figura 7.1. Material SMD-1 sintetizado SMD-1.

Del material mesoporoso SMD-1 se obtuvieron 6.36 gramos (± 0.002), considerando que el componente principal del material SMD-1 es SiO_2 , el cual proviene del TEOS al 98% utilizado durante la síntesis, entonces se considera para el cálculo del rendimiento que:

$$\rho = 0.933 \text{ g/ml} \quad V_{\text{TEOS}} = 26 \text{ ml}$$

$$M_{\text{TEOS}} = (0.933 \text{ g/ml}) (26 \text{ ml}) (0.98) = 23.7728 \text{ g}$$

Para representar el peso equivalente de SiO_2 (60.084 g/mol) generado a partir de del TEOS, cuya fórmula es $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ (208.33 g/mol), se utiliza un factor gravimétrico:

$$FG = \frac{\text{SiO}_2}{\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}} = \frac{60.084 \text{ g/mol}}{208.33 \text{ g/mol}} = 0.2884$$

Una vez obtenido el factor gravimétrico, se obtiene la masa teórica

$$M_{\text{teórica}} = (M_{\text{TEOS}})(FG) = (23.7728)(0.2884) = 6.8561$$

Finalmente, para conocer el rendimiento teórico se toma en cuenta la masa pesada y la masa teórica

$$\text{Rendimiento} = \frac{M_{\text{Teórica}}}{M_{\text{Pesada}}} \times 100 = \frac{6.36}{6.8561} \times 100 = 92.27\%$$

En consecuencia, el rendimiento teórico obtenido es de 92.27%, lo cual muestra un óptimo aprovechamiento de la Sílice durante la síntesis.

En base a las caracterizaciones realizadas para evaluar sus propiedades texturales, se confirmó que el material sintetizado presenta características que coinciden con lo esperado para la SMD-1, como se demuestra en los siguientes apartados.

7.2 Funcionalización de los materiales mesoporosos del tipo SMD-1 con 3-MTPS

En la figura 7.2 se muestra el material mesoporoso SMD-1 después de pasar por el proceso de funcionalización.

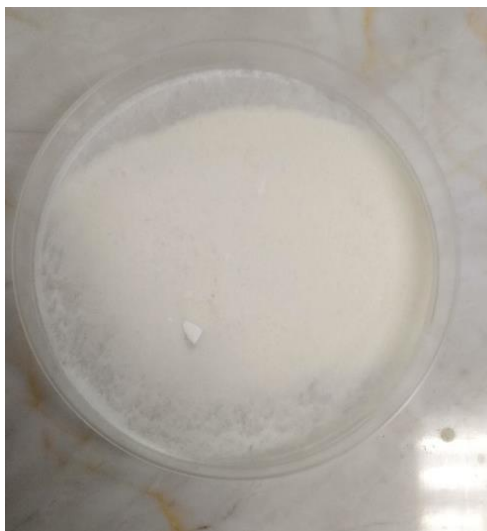


Figura 7.2. Material funcionalizado SMD-1-SH.

Se aprecia de forma evidente que el material no sufre cambios físicos observables a simple vista debidos al proceso de funcionalización. No obstante, la correcta inserción del grupo funcional en el material se confirmó por Espectrometría de Dispersión de Energía, EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectroscopy), como se presenta en la sección 7.1.2.6. “Microscopia Electrónica de Barrido”.

7.3 Análisis de las propiedades estructurales, texturales y térmicas de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 y su comparación con las propiedades de los materiales mesoporosos tipo SMD-1 funcionalizados con 3-MPTS.

Se evaluaron las propiedades texturales del material por medio de técnicas que permitieron observar los arreglos estructurales obtenidos, lo cual confirma las características específicas del material mesoporoso SMD-1 para una relación media de grupo funcional 3-MPTS/SMD-1 al 30%.

7.3.1 Determinación de las propiedades texturales por Fisorción de N₂.

En la Cuadro 7.3.1, se presentan las propiedades texturales del material SMD-1, antes y después del proceso de funcionalización al 30% con 3-MPTS, estas propiedades se determinaron por isothermas de adsorción-desorción.

Cuadro 7.3.1. Propiedades texturales de SMD-1 y SMD-1-SH-30%.

Muestra	Área de superficie (m²/g)	Volumen total (cm³/g)
SMD-1	496.403	0.607
SMD-1-SH-30%	367.630	0.483

Los resultados mostraron que para la SMD-1 sintetizada se presenta un área de superficie amplia, adecuada para recibir a los grupos Tiol y, por lo tanto, se incrementa la posibilidad de una mayor cantidad de sitios activos para llevar a cabo el proceso de adsorción.

La disminución en el área superficial y el volumen total del poro en el material, es un efecto de la adhesión de las moléculas del grupo Tiol en los poros del material. Esto como consecuencia, de que la cantidad de gas Nitrógeno que mediante fisisorción fue adsorbido en el material SMD-1 después de ser funcionalizado con los grupos Tiol disminuyó.

Las distribuciones de tamaño de poro se calcularon usando el modelo de Barret- Joyner -Halenda (BJH), los resultados obtenidos se presentan en la Figura 7.3.1.1.

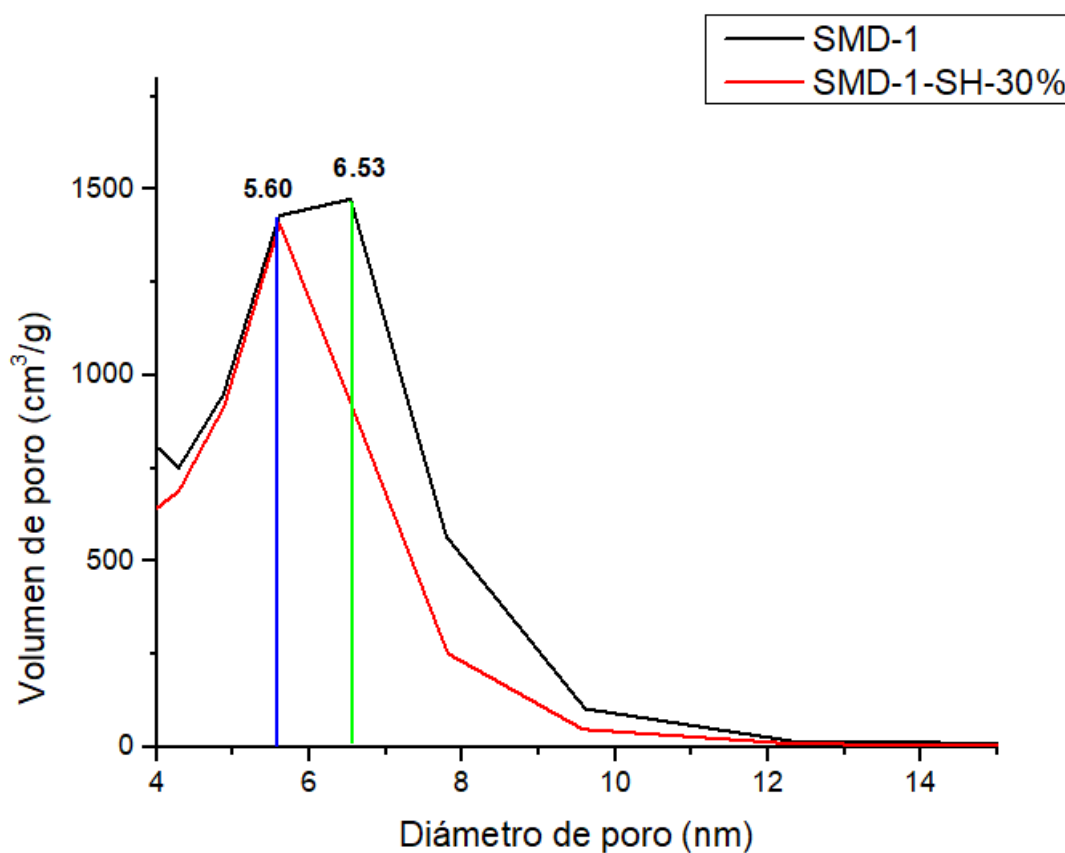


Figura 7.3.1.1 Distribución de tamaño de poro.

Para la SMD-1 y SMD-1-SH-30% se muestran distribuciones de tamaño de poro uniforme a aproximadamente 6.56 y 5.64 nanómetros, nm, lo que sugiere la presencia principal de mesoporos con lo que se puede estimar que la estructura porosa no sufrió cambios aparentes después de la funcionalización con 3-MPTS.

No obstante, se observa una disminución en el tamaño de poro de 6.56 nm a 5.64 nm, esto se podría explicar por la acumulación del grupo funcional a la entrada del poro.

Además con el análisis de Fisisorción de N₂ se obtuvieron isothermas de adsorción - desorción para la SMD-1 y la SMD-1-SH, como se muestra en la Figura 7.3.1.2.

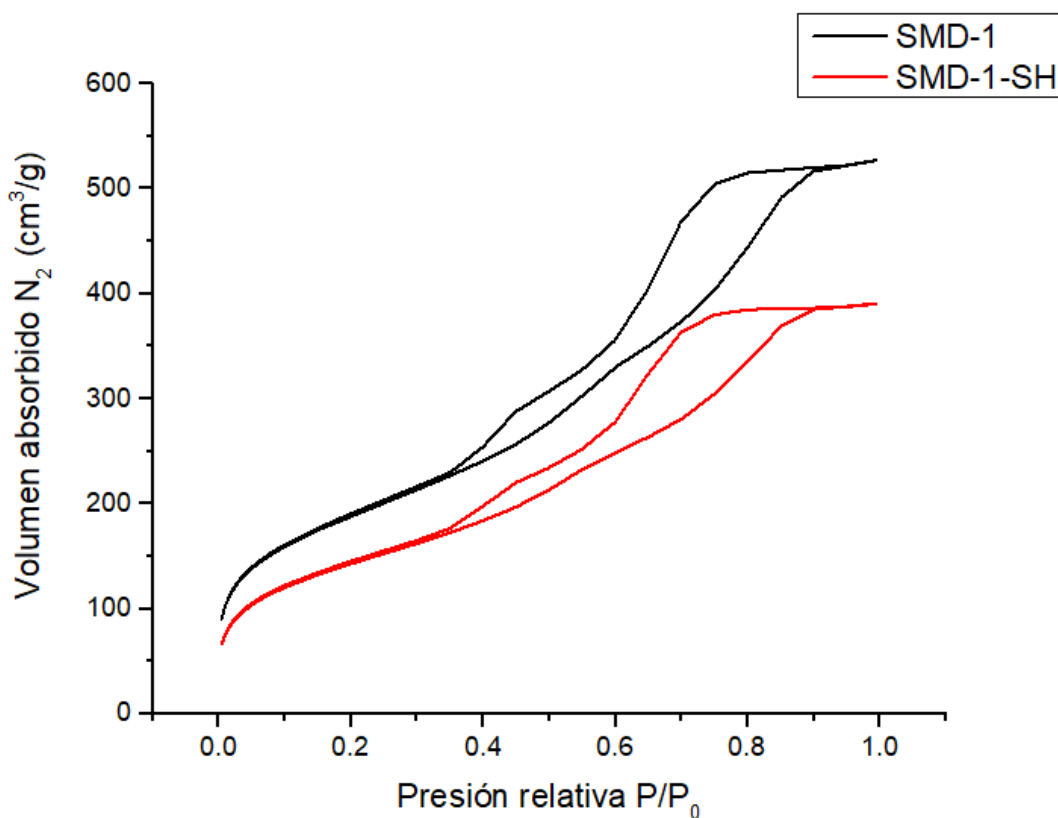


Figura 7.3.1.2 Isothermas de adsorción-desorción.

Esta Figura muestra que para ambos materiales (SMD-1 y SMD-1-SH) se obtuvieron isothermas del tipo IV. Este tipo de isoterma se genera a partir de una adsorción multicapa seguida por condensación capilar, lo que corresponde a un material mesoporoso. Este material presenta un ciclo de histéresis del tipo H1 en el

rango de presión relativa 0.4 a 0.9, este ciclo exhibe líneas paralelas a lo largo de la región de condensación capilar, lo cual indica que el material analizado presenta una red de poros interconectados, característico de la estructura tipo camino de gusano del material SMD-1 (Zhao, 2012) (Everett, 1972).

De igual manera se puede observar que los isothermas para ambos materiales presentan dos tipos de porosidades, de 0.4 a 0.6 y de 0.6 a 0.9 de presión relativa aproximadamente, lo que confirma la presencia de la porosidad estructural y textural características para este tipo de material (Acosta et al., 2013).

7.3.2 Análisis estructural de los materiales SMD-1 y SMD-1-SH por Difracción de Rayos X a bajos ángulos (DRX)

Los difractogramas obtenidos, tanto para el material puro como para el funcionalizado con grupos Tioles, se presentan en la Figura 7.3.2.

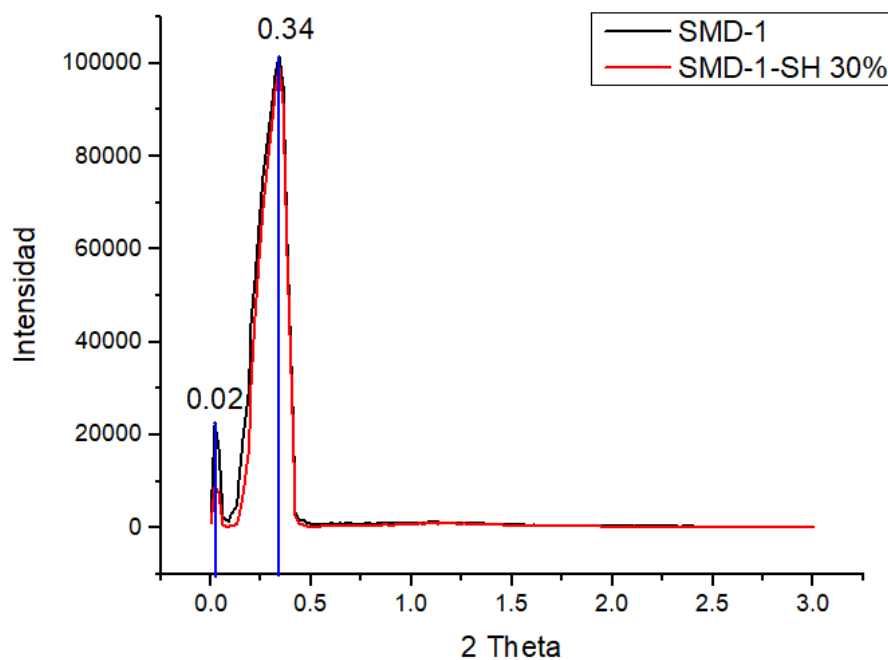


Figura 7.3.2 Difractograma SMD-1/SMD-1-SH.

Los difractogramas de Rayos X a bajo el ángulo para muestras de SMD-1 y SMD-1-SH, mostraron una reflexión característica a 0.34° (2θ), esta reflexión es asociada a una longitud del poro de 5.4 nm la cual se determinó por medio de la ecuación de Scherrel.

Por otra parte, se observa que no existen diferencias evidentes entre la SMD-1 y SMD1-SH en la reflexión ubicada en 0.34° , lo cual podría indicar que la estructura de la SMD-1 no se afectó por la presencia del grupo Tiol.

Sin embargo, la reflexión en el ángulo 0.02° indica posiblemente, una distancia entre poros, la cual se ve reducida en número después del proceso de modificación.

La ausencia de una tercera reflexión de ángulo mayor, indica la falta de ordenamiento de los poros, se puede asociar a una estructura tipo camino de gusano, característica de la SMD-1.

7.3.3 Composición de SMD-1, SMD-1-SH y SMD-1-SH-Hg por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La composición de los materiales SMD-1, SMD-1-SH al 30% y del material funcionalizado después del proceso de adsorción de Hg (SMD-1-SH-Hg) se muestra en la Figura 7.3.3.

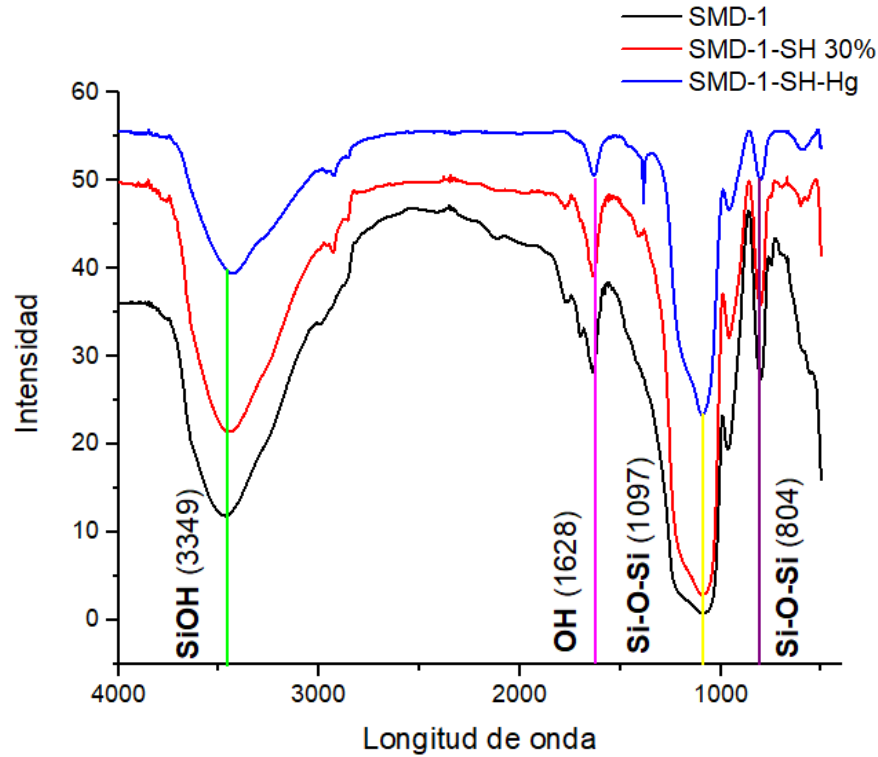


Figura 7.3.3 FTIR para SMD-1/ SMD-1-SH/ SMD-1-SH-Hg.

Para todos los materiales, se presentó una banda de absorción (morada) a 804 cm^{-1} y una banda (amarilla) a $1\ 097\text{ cm}^{-1}$, la cual se relaciona con las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces del grupo Siloxano (Si-O-Si), el cual es el componente principal de la estructura de los materiales SMD-1 (Hakami et al., 2012).

La banda (verde) que aparece en la longitud de onda de $1\ 628\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con el agua molecular libre, presente en los tres tipos de materiales; dicho resultado se asocia con la banda amplia (rosa) que se presenta en la longitud de onda de $3\ 349\text{ cm}^{-1}$, la cual corresponde al agua absorbida por estos materiales, que a su vez se encuentra interactuando con el grupo Silanol (Si-OH) por medio de un enlace con átomos de Hidrógeno (Kunst et al., 2014) (Hernández, 2013).

Así mismo, se puede observar la ausencia de una banda característica en la longitud de onda de 2400 cm^{-1} , que podrían corresponder a la vibración de los enlaces S-H, con la que se corroboraría la presencia del grupo Tiol en el material SMD-1-SH. Sin embargo, esta banda podría faltar puede en consecuencia de que

el enlace entre los átomos de Hidrógeno y Azufre es muy débil, porque el enlace S-H es débilmente polar, lo que hace que se dificulte su detección por medio de esta técnica.

También podría ser causa de que las vibraciones de enlace para la sílice son muy fuertes, lo que provoca que se superpongan a las vibraciones del grupo Tiol (Wu et al., 2013). No obstante, la presencia del grupo funcional fue detectada utilizando la técnica de Espectroscopía por Dispersión de Energía (EDS).

Para este caso, tampoco fue posible detectar la banda característica para la vibración del enlace S-Hg, con lo cual que se hubiera podido corroborar que efectivamente el Mercurio está adherido en el material funcionalizado con el grupo Tiol. Esto se debió a que el equipo tiene un rango de detección de $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ a $400\ \text{cm}^{-1}$ y, dicho enlace se encuentra a la longitud de onda de $330\ \text{cm}^{-1}$ (Nyquist,2001).

7.3.4. Análisis térmico por Termogravimetría (TGA) de la SMD-1 y SMD-1-SH.

El análisis térmico para las muestras de SMD-1 y SMD-1-SH, se muestran en la Figura 7.3.4 respectivamente.

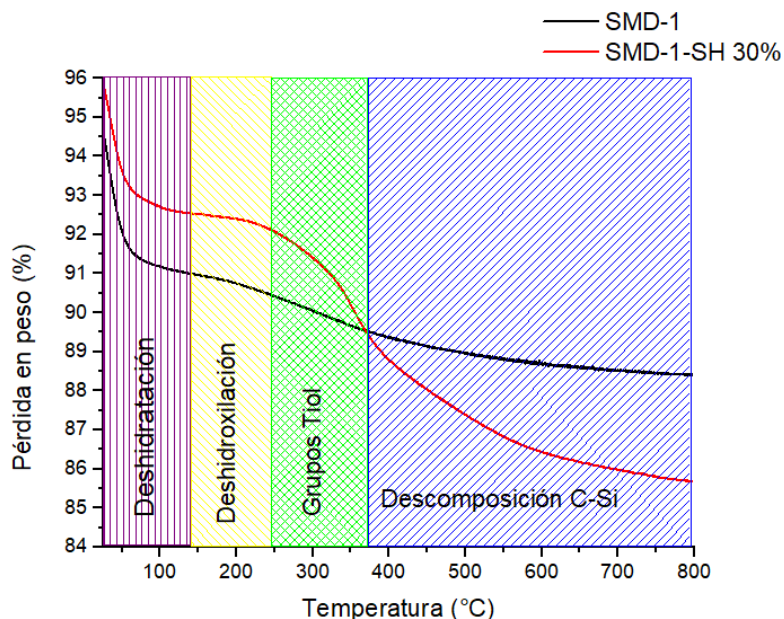


Figura 7.3.4 Termogramas SMD-1/SMD-1-SH 30%.

En los materiales de SMD-1 y SMD-1-SH se observó una pérdida significativa de peso, que comienza a una temperatura menor a 50°C, la cual se relaciona con la deshidratación de los materiales. El punto de inflexión que se observa a 150°C corresponde a la deshidroxilación de la sílice, lo que se relaciona con un comportamiento característico de los materiales mesoporosos (SMD-1 y SMD-1-SH) debido a que están compuestos por Óxido de Silicio (Hernández, 2013).

El material SMD-1-SH al 30%, muestra un punto de inflexión en aproximadamente 315°C, que corresponde a la descomposición de los grupos Tiol. En consecuencia, estos resultados del análisis termogravimétrico confirmaron la presencia de los grupos funcionales en la SMD-1, además de que se comprobó un aumento en la resistencia térmica del grupo funcional al estar en la estructura silíceo, ya que el punto de ebullición para el 3-MPTS es de 213-215 °C y al estar interaccionando con el material Silíceo aumenta en aproximadamente 100°C (Wu et al., 2013) (Wei et al., 2005).

7.3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La imagen obtenida de las observaciones por Microscopía Electrónica de Barrido (EDS) de la muestra SMD-1 se encuentra en la Figura 7.3.5.1.

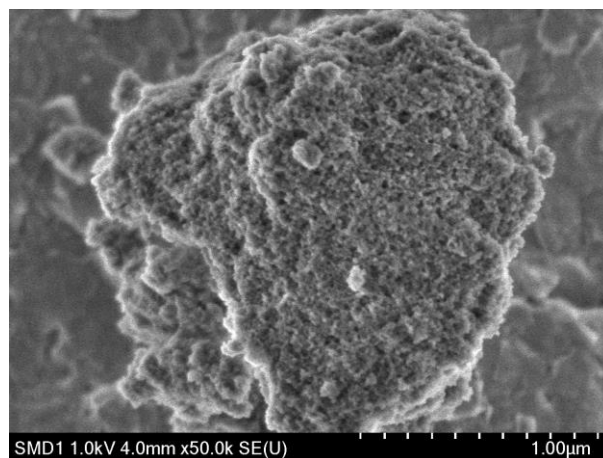


Figura 7.3.5.1 Micrografía obtenida por SEM de la muestra SMD-1.

Se observa, en la figura anterior, que el material tiende a formar partículas, los cuales generan aglomerados mayores a una micra, también se puede observar la distribución irregular de la porosidad en la superficie del material, en consecuencia, se puede estimar que el diámetro de poro varía; confirmando con ello, las características de porosidad estructural y textural de los materiales SMD-1.

En la Figura 7.3.5.2 se observa un aumento a la superficie de la muestra de SMD-1.

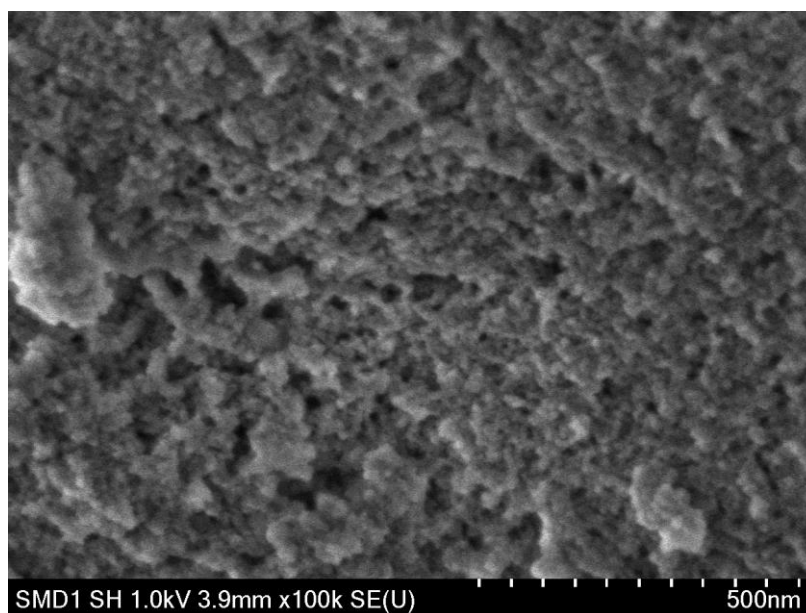


Figura 7.3.5.2 Micrografía de la muestra SMD-1 a 500 nm.

En la Figura 7.3.5.2 se muestra la matriz de la estructura de mesoporos que varía en el rango mesoporoso de 50 a 2 nm. Cuando la incidencia del haz de electrones es rasante a la superficie de la muestra, se puede observar con más claridad la presencia de los poros de la matriz nano-tubulares con arreglo tipo agujero de gusano, el cual es característico para el material SMD-1.

Para las muestras de material SMD-1-SH, no se observaron cambios evidentes en la superficie del material, lo cual es indicativo de que el proceso de funcionalización no afecta la estructura del material mesoporoso.

Con Electrones Retrodispersadores se observó una partícula del material funcionalizado al 30%, posterior al proceso de adsorción, como se muestra en la Figura 7.3.5.3.

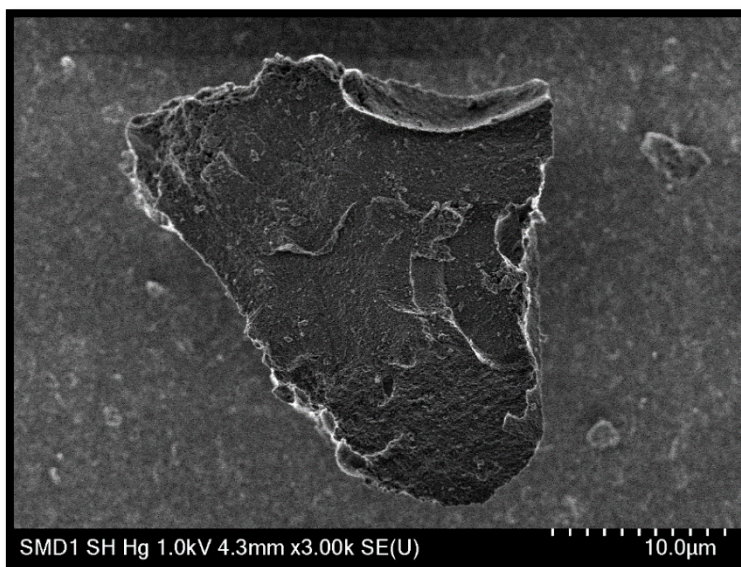


Figura 7.3.5.3. Micrografía de una partícula de SMD-1-SH posterior al proceso de adsorción.

Al hacer interactuar el haz con la muestra, se detectó la presencia de un elemento de mayor peso atómico que la sílice, la cual es el principal componente del material. Este elemento de mayor peso tiene la capacidad de retro-dispersar los electrones con mayor energía, y por ello, se observan los puntos brillantes como se muestra en la Figura 7.3.5.4.

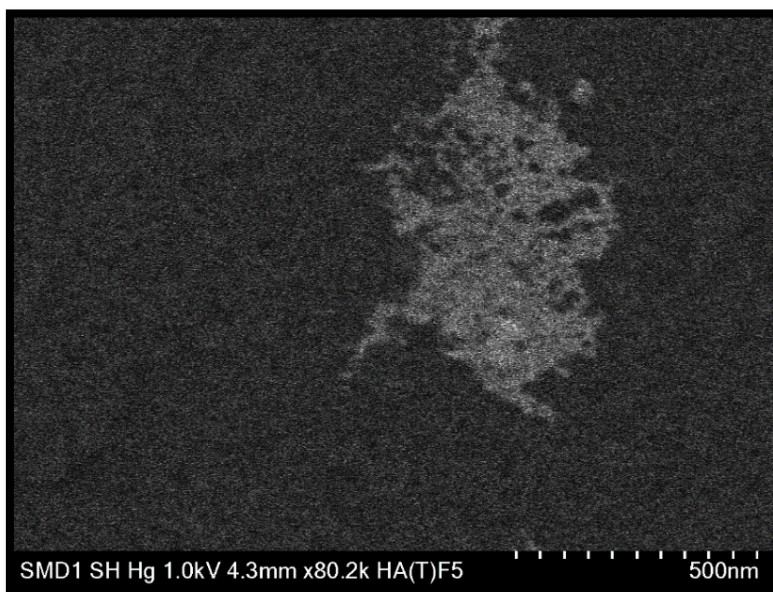


Figura 7.3.5.4. Micrografía de Electrones retrodispersados para SMD-1-SH-Hg.

Por Micrografía de Electrones Retrodispersados se analizó una partícula del material SMD-1-SH-Hg, con lo que se hizo evidente la presencia del Mercurio adsorbido en dicho material. Esta técnica detectó que esta partícula contenía un elemento de mayor peso atómico que la Sílice, por lo que se asumió fuese Mercurio.

En esta partícula no se logró identificar la presencia del mercurio, mediante la técnica de Espectrometría de Dispersión de Energía (EDS). Lo anterior, debido a la alta energía del haz incidente de electrones que propició que el material se desintegrará y, en consecuencia, no pudiera ser detectada. A efecto de detectar el Mercurio en la SMD-1-SH, se seleccionó una nueva partícula, y a ésta le fueron analizadas diferentes áreas del SMD-1-SH al 30% posterior a la adsorción del Hg. Las áreas analizadas se muestran en color verde en la micrografía que se observa en la Figura 7.3.5.5 y su composición en los Cuadros 7.3.5.1, 7.3.5.2 y 7.3.5.3 respectivamente.

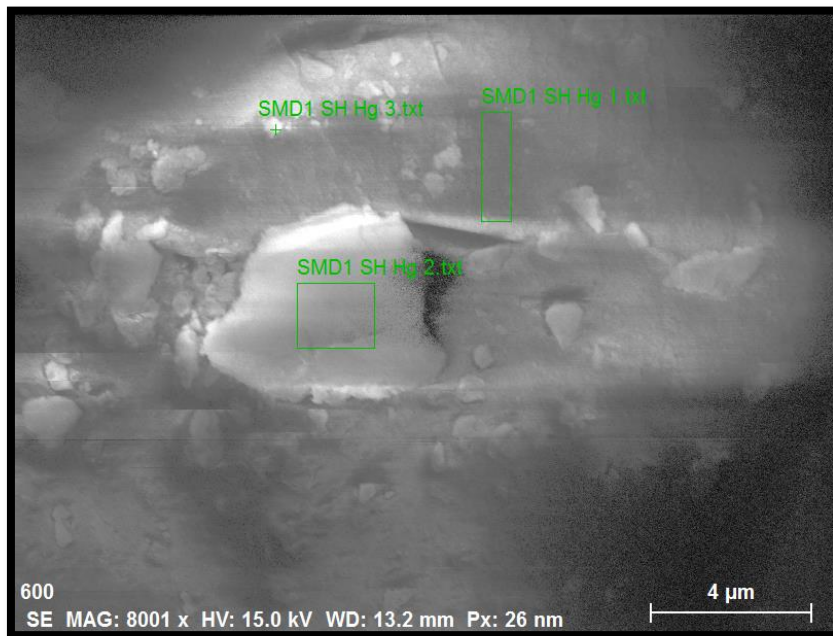


Figura 7.3.5.5. Micrografía en la cual se muestran las zonas analizadas por Espectrometría de Dispersión de Energía en la muestra SMD-1-SH.

Cuadro 7.3.5.1. Composición del área 1 de la partícula de SMD-1-SH

SMD1 SH Hg 1		
Elemento	Porcentaje en peso	Error (1 Sigma)
Oxígeno	58.03	6.59
Silicio	40.34	1.75
Azufre	1.61	0.08
	100	

Cuadro 7.3.5.2. Composición del área 2 de la partícula de SMD-1-SH

SMD1 SH Hg 2		
Elemento	Porcentaje en peso	Error (1 Sigma)
Silicio	50.53	1.68
Oxígeno	47.72	4.14
Azufre	1.74	0.07
	100	

Cuadro 7.3.5.3. Composición del área 3 de la partícula de SMD-1-SH

SMD1 SH Hg 3		
Elemento	Porcentaje en peso	Error (1 Sigma)
Silicio	50.26	1.62
Oxígeno	47.98	4.06
Azufre	1.75	0.07
	100	

Como se observa en los cuadros anteriores, se detectó la presencia de Silicio y Oxígeno, lo cual asocia con la estructura principal del material SMD-1-SH, de igual manera se detectó Azufre en un porcentaje importante dado el tamaño de las muestras del material, con lo que se confirmó la correcta funcionalización del grupo Tíol en el material.

Es posible que no se identificara el Mercurio en el material debido a que la cantidad de este metal es demasiado pequeña para ser detectada, ya que las muestras de material contienen cantidades de ppm, dichas cantidades no son detectadas por el equipo, también se podría deber a que la principal ubicación del

Mercurio sea en el interior del material y la técnica es sensible para zonas superficiales.

No obstante, se estima que el material SMD-1-SH adsorbió el Mercurio por los resultados que se muestran en la sección 7.4.

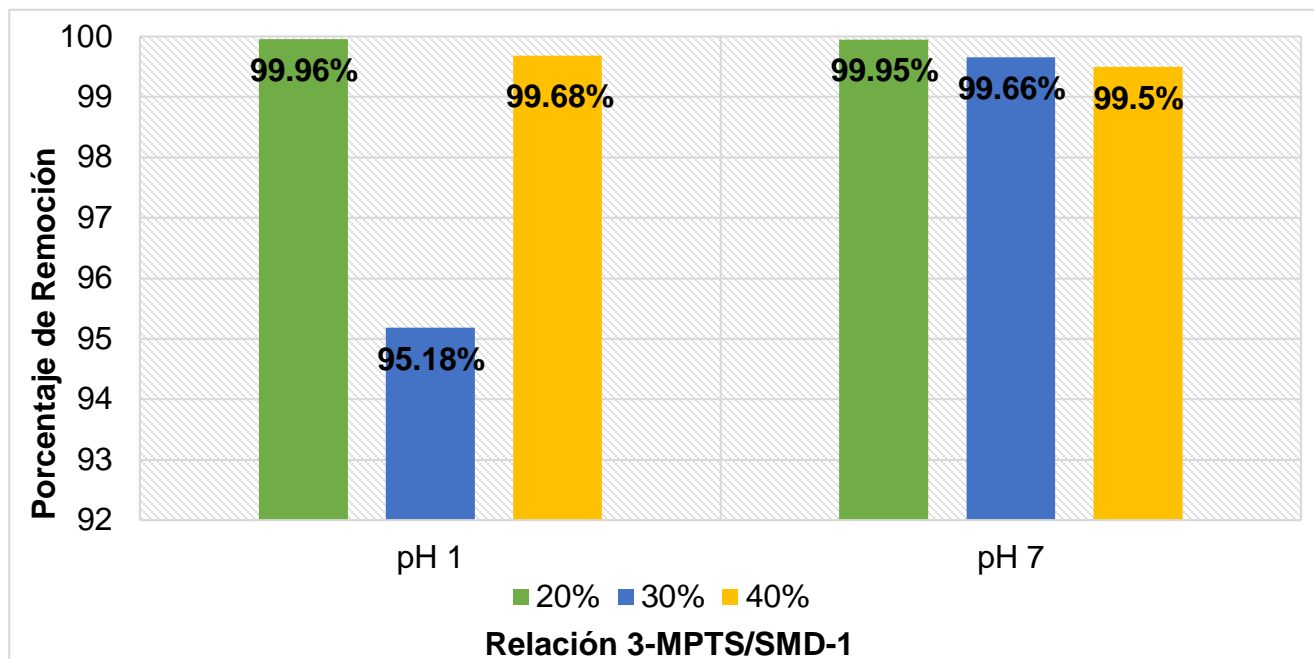
7.4 Determinación de la eficiencia de disminución de Mercurio de soluciones sintéticas por el material funcionalizado

Los resultados obtenidos para el primer experimento de tiempo, muestran una remoción del 99.82% y 99.79% de una solución con concentración inicial aproximada de 132 mg/L de Mercurio en un tiempo de contacto de 60 y 90 minutos respectivamente.

Estos porcentajes resultaron similares a los de remoción utilizando materiales de magnetita y SBA-15 funcionalizados, también, con 3-MPTS y en tiempos de contacto semejantes (Hakami et al., 2012).

Al respecto, se observó que a un mayor tiempo contacto (90 minutos) del material SMD-1-SH al 30% con la solución de Mercurio, con concentración con 132 mg/L, se saturó, debido a que los sitios activos del grupo Tiol se obstruyeron y en consecuencia disminuyó el área superficial de contacto y con ello la adsorción disminuyó (Asasian & Kajhazchi, 2015).

Una vez que se probó la capacidad del material SMD-1-SH al 30% de concentración aproximada a 132 mg/L de mercurio, se probaron dos soluciones de mayor concentración aproximada a 140.71 mg/L y 171 mg/L y a pH de 1 y 7. Así mismo, la proporción del 3-MPTS se varió en 20%, 30% y 40% en peso con respecto a la SMD-1. Los resultados de la remoción con estas condiciones se muestran en la Gráfica 7.4.



Gráfica 7.4. Resultados de adsorción a diferentes relaciones de 3-MPTS/SMD-1.

En la gráfica anterior se muestra que la proporción SMD-1-SH con la mayor remoción de mercurio fue la de 20% en peso, esta concentración molar permite la inserción del grupo funcional sin generar cambios significativos en la estructura del material (Wei et al., 2005).

Además, el material es altamente eficiente para la remoción de Mercurio en soluciones con concentraciones iniciales de 140.8 mg/L (± 0.098) para pH = 1 y 171.4 mg/L (± 0.119), para pH= 7, con lo cual se removió este metal de la solución hasta en un 99.95%.

De igual manera, los resultados mostraron que el material es resistente a bajos pH, debido a que no se destruye y su función de remover el Mercurio de la solución se presentó a 95.19 %. Estos resultados son análogos a los obtenidos por Zhang et al., 2013.

8. CONCLUSIONES

Con los resultados de Fisisorción de N₂ y Difracción de Rayos X a bajos ángulos, se concluye que el material obtenido es sílice mesoporosa SMD-1, este material presenta adecuadas propiedades texturales para llevar a cabo los procesos de adsorción.

Los datos de Espectrometría de Dispersión de Energía (EDS) y Termogravimetría (TGA) demostraron la presencia de grupos Tiol en la superficie de la SMD-1, además de una alta estabilidad térmica de dichos compuestos.

El adsorbente funcionalizado al 20% en peso de grupo Tiol, manifestó la más alta remoción (99.95%). Esta alta capacidad de adsorción se puede atribuir a las adecuadas propiedades texturales del adsorbente (mayor área superficial), lo que propicia una buena difusión de iones de Mercurio hacia los sitios activos del material, en donde el átomo de Azufre reacciona con este metal debido a una interacción de ácido-base suave de Lewis, formando así aductos de Lewis.

9. PERSPECTIVAS

El material SMD-1-SH se satura con el mercurio adsorbido en el mismo, por ello es importante verificar y analizar este proceso, para lo cual se probarían diferentes concentraciones de solución de Mercurio para encontrar el punto de saturación del material.

En base a investigaciones hechas por Kunkaca, 2008 y Roto et al., 2016; se ha determinado la posibilidad de la regeneración del material por medio del uso de una solución de Tiourea, la cual permite la recuperación de los sitios activos sin afectar la estructura del material, permitiendo así la reutilización del material.

Se ha considerado la aplicación de este material como parte de un tren de tratamiento, para el cual, se probaría la SMD-1-SH con aguas naturales para comprobar su eficacia y de esta manera poder ser utilizado como una alternativa de bajo costo para el tratamiento de agua contaminada con Mercurio.

10. REFERENCIAS

- Acosta-Silva, Y. J., Nava, R., Hernandez-Morales, V., Macias-Sanchez, S. A., & Pawelec, B. (2013). TiO₂/DMS-1 disordered mesoporous silica system: Structural characteristics and methylene blue photodegradation activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 170, 181-188.
- Agarwal, S. K. (2009). Heavy metal pollution (Vol. 4). APH publishing.
- Alcântara, E. F., Faria, E. A., Rodrigues, D. V., Evangelista, S. M., DeOliveira, E., Zara, L. F., ... & Prado, A. G. (2007). Modification of silica gel by attachment of 2-mercaptobenzimidazole for use in removing Hg (II) from aqueous media: a thermodynamic approach. *Journal of colloid and interface science*, 311(1), 1-7.
- Asasian, N., & Kaghazchi, T. (2015). Sulfurized activated carbons and their mercury adsorption/desorption behavior in aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(8), 2511-2522.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2014). Toxic Substances Portal, Mercury. Recuperado de : <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=24>
- Beza Estrada, M. A., Domínguez, B., Donnelly, J., & Landaverde, B. M. (2016). Propuesta de gestión para los desechos de mercurio generados en El Salvador (Doctoral dissertation, Universidad de El Salvador).
- Banica, F. G. (2012). Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications. John Wiley & Sons.
- Bank, M. S. (Ed.). (2012). *Mercury in the environment: pattern and process*. University of California Press.
- Bell, L., DiGangi, J., & Weinberg, J. (2014). An NGO Introduction to Mercury Pollution and the Minamata Convention on Mercury.

- Berkowitz, B., Dror, I., & Yaron, B. (2007). Contaminant geochemistry. Springer.
- Brown, A. S., Brown, R. J., Corns, W. T., & Stockwell, P. B. (2008). Establishing SI traceability for measurements of mercury vapour. *Analyst*, 133(7), 946-953.
- Camacho, A., Van Brussel, E., Carrizales, L., Flores-Ramírez, R., Verduzco, B., Huerta, S. R. A., & Díaz-Barriga, F. (2016). Mercury Mining in Mexico: I. Community Engagement to Improve Health Outcomes from Artisanal Mining. *Annals of global health*, 82(1), 149-155.
- Díaz, J. C. (2011). Informe sobre el mercado del mercurio en México. Comisión para la Cooperación Ambiental.
- Clever, H. L., Johnson, S. A., & Derrick, M. E. (1985). The solubility of mercury and some sparingly soluble mercury salts in water and aqueous electrolyte solutions. *Journal of physical and chemical reference data*, 14(3), 631-680.
- Everett, D. H. (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31(4), 577-638.
- Flodström, K., & Alfredsson, V. (2003). Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and mesoporous Materials*, 59(2), 167-176.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- Gautam, R. K., Sharma, S. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2014). Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety. *ed. SK Sharma, RSC, London*, 57.
- Green-Ruiz, C. (2009). Effect of salinity and temperature on the adsorption of Hg (II) from aqueous solutions by a Ca-montmorillonite. *Environmental technology*, 30(1), 63-68.

- Hakami, O., Zhang, Y., & Banks, C. J. (2012). Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. *Water research*, 46(12), 3913-3922.
- 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)* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Querétaro).
- Hoffman, D. J., Rattner, B. A., Burton Jr, G. A., & Cairns Jr, J. (Eds.). (2002). Handbook of ecotoxicology. CRC press.
- House, J. E. (2007). *Principles of chemical kinetics*. Academic Press.
- Huang, C. C., Chen, C. H., & Chu, S. M. (2006). Effect of moisture on H₂S adsorption by copper impregnated activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 866-873.
- Icaza Olvera, B. (2014). consecuencias de intoxicación medicamentosa provocadas en el organismo por el uso del mercurio en las restauraciones de amalgama (Bachelor's thesis, Universidad de Guayaquil).
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2014). Anuario estadístico y geográfico de Querétaro. Recuperado de : http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/anuario_14/702825065249.pdf
- Kuncaka, R. R. Y. Y. A. (2008). Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell. *Synthesis*, 2(5), 847-856.
- Kunst, S. R., Beltrami, L. V. R., Cardoso, H. R. P., Veja, M. R. O., Baldin, E. K. K., Menezes, T. L., & Malfatti, C. D. F. (2014). Effect of curing temperature and architectural (monolayer and bilayer) of hybrid films modified with polyethylene glycol for the corrosion protection on tinplate. *Materials Research*, 17(4), 1071-1081.

- Kyzas, G. Z., & Deliyanni, E. A. (2013). Mercury (II) removal with modified magnetic chitosan adsorbents. *Molecules*, 18(6), 6193-6214.
- De Lacerda, L. D., & Salomons, W. (2012). *Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?*. Springer Science & Business Media.
- Lodeiro, P., Herrero, R., & de Vicente, M. E. S. (2007). Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: a review. *Environmental Chemistry*, 3(6), 400-418.
- NOM-117-SSA1-1994, "Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y Mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica". Norma Oficial Mexicana, Secretaría de Salud, México, 25 de junio de 1995.
- 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" Norma Oficial Mexicana, Secretaría de Salud, México, 30 de noviembre de 1995.
- Nyquist, R. A. (2001). *Interpreting infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra*. Academic Press.
- Ojeda-Martínez M. L. (2005). *Nanomateriales mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y SBA-16 obtenidos por métodos Sol-Gel de auto ensamblaje: aspectos texturales y mecanismo de formación por sondas espectroscópicas* (Doctoral Dissertation, Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa)
- OMS, Organización Mundial de la Salud. (2017). Centro de prensa, El mercurio y la Salud. Recuperado de: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs361/es/>
- Raize, O., Argaman, Y., & Yannai, S. (2004). Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnology and bioengineering*, 87(4), 451-458.

- Rand, G. (1995). *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment*. Segunda edición. Estados Unidos, Ed.
- Rodda, D. P., Johnson, B. B., & Wells, J. D. (1996). Modeling the effect of temperature on adsorption of lead (II) and zinc (II) onto goethite at constant pH. *Journal of colloid and interface science*, 184(2), 365-377.
- Roto, R., Yusran, Y., & Kuncaka, A. (2016). Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption. *Applied Surface Science*, 377, 30-36.
- Ruiz, S. G., Alonso, I. S., & Quintanilla, D. P. (2009). *Análisis Instrumental* (Vol. 1). Netbiblo.
- Secretaría de Economía (2017). Acciones y programas, Minería. Recuperado de : <https://www.gob.mx/se/es/acciones-y-programas/mineria>
- SEMARNAT, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (2017). Infografía sobre el convenio de Minamata. Recuperado de: <https://www.gob.mx/inecc/documentos/infografia-sobre-el-convenio-de-minamata>
- Sengupta, A. K. (Ed.). (2001). *Environmental separation of heavy metals: engineering processes*. CRC Press.
- Serra, E., Blanco, R. M., & Díaz, I. (2008). Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa. *An. Quím*, 104(2), 97-103.
- Settle, F. A. (1997). *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. Prentice Hall PTR,.
- Shriver, D. F., Atkins, P. W., & Langford, C. H. (1994). *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford.

- Singh, S. N., & Tripathi, R. D. (Eds.). (2007). *Environmental bioremediation technologies*. Springer Science & Business Media.
- Smith, B. C. (1998). *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC press.
- Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press.
- Thompson, W. R., & Pemberton, J. E. (1995). Thin sol-gel silica films on (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane-modified Ag and Au surfaces. *Chemistry of materials*, 7(1), 130-136.
- Velasco, M. A., Caballero Arroyo, Y., & Quezad, G. (2006). *Grupos Funcionales. Nomenclatura Y Reacciones Principales*(Vol. 1). UNAM.
- Walcarius, A., & Delacôte, C. (2005). Mercury (II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity. *Analytica Chimica Acta*, 547(1), 3-13.
- Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y. T., & Shammas, N. K. (Eds.). (2009). *Heavy metals in the environment*. CRC Press.
- Wase, D. J., & Wase, J. (Eds.). (2002). *Biosorbents for metal ions*. CRC Press.
- Wei, Q., Nie, Z., Hao, Y., Chen, Z., Zou, J., & Wang, W. (2005). Direct synthesis of thiol-ligands-functionalized SBA-15: Effect of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane concentration on pore structure. *Materials Letters*, 59(28), 3611-3615.
- Weinberg, J., & Persistentes, O. (2007). Introducción a la Contaminación por Mercurio para las ONG. *International POP's Elimination Network–IPEN*.
- Worldwide Mining Exploration Trends (2017). A special report from S&P Global Market Intelligence for the PDAC International Convention. Recuperado de :

<http://mineralsmakelife.org/wp>

[content/uploads/2017/04/Worldwide_Mining_Exploration_Trends_2017.pdf](#)

- Wu, J., Xie, J., Ling, L., Ma, G., & Wang, B. (2013). Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane and investigation of its effect on the properties of UV curable coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 10(6), 849-857.
- Yacuzzi, E. (2008). *Chisso Corporation y la enfermedad de Minamata* (No. 391). Serie Documentos de Trabajo, Universidad del CEMA: Caso de negocios.
- Yu, Y., Addai-Mensah, J., & Losic, D. (2012). Functionalized diatom silica microparticles for removal of mercury ions. *Science and technology of advanced materials*, 13(1), 015008.
- Yu, J. G., Yu, L. Y., Yang, H., Liu, Q., Chen, X. H., Jiang, X. Y., & Jiao, F. P. (2015). Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions. *Science of the Total Environment*, 502, 70-79.
- Zahir, F., Rizwi, S. J., Haq, S. K., & Khan, R. H. (2005). Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental toxicology and pharmacology*, 20(2), 351-360.
- Zhang, S., Zhang, Y., Liu, J., Xu, Q., Xiao, H., Wang, X., & Zhou, J. (2013). Thiol modified Fe₃O₄@SiO₂ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. *Chemical Engineering Journal*, 226, 30-38.
- Zhao, D., Wan, Y., & Zhou, W. (2012). *Ordered mesoporous materials*. John Wiley & Sons.

11. APÉNDICE

Resultados de los análisis de soluciones de mercurio después del proceso de adsorción con el material SMD-1 funcionalizado con 3-MPTS a diferentes relaciones TEOS/3-MPTS.

Identificación de la muestra	Resultado (mg/L)	Incertidumbre (mg/L)
Blanco 1 pH=1	140.8	0.09856
Ads. 1 al 20% pH= 1	0.04971	0.00003
Ads. 2 al 30% pH= 1	6.97946	0.00475
Ads. 3 al 40% pH= 1	0.475	0.00032
Blanco 2 pH= 7	171.4	0.11998
Ads. 4 al 20% pH=7	0.08946	0.00006
Ads. 5 al 30% pH= 7	0.5967	0.00041
Ads. 6 al 40% pH=7	0.88626	0.00062

Resultados obtenidos por medio de la técnica de Adsorción Atómica por Vapores Fríos de Mercurio. Laboratorio de Análisis Químicos CIDETEQ, S. C.