



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Desarrollo de nanopartículas de α -FeO(OH) incorporadas en SBA-15
para la adsorción de arsénico

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Licenciada en Ingeniería en Nanotecnología

Presenta

Gabriela Guadalupe Ramírez Jiménez

Dirigida por

Dra. Viviana Palos Barba

Dra. Viviana Palos Barba
Presidente

Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario

Dra. María Guadalupe Ferreira García
Vocal

Dr. Jorge Domingo Mendiola Santibáñez
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
15 de Marzo de 2023
México



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de
Información



Desarrollo de nanopartículas de α -FeO(OH)
incorporadas en SBA-15 para la adsorción de arsénico.

por

Gabriela Guadalupe Ramírez Jiménez

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: IGLIN-257405-0323-323

Para mi familia.

Agradecimientos

Le agradezco a mi mamá y papá por dedicar una gran parte de su vida a enseñarme, cuidarme y amarme. Gracias por darme el mejor ejemplo, su apoyo y su amor. A mi hermana por ser mi mejor amiga, mi científica preferida, mi compañera inseparable y por dejarme acompañarte a recorrer el mundo. A mi tío Chucho, mi tío David, mi tía Carmelita, mi tía Norma y mi tía Concha por ser como otros padres y ejemplos para mí. Que por todos ustedes he terminado este trabajo de investigación y por ustedes quiero lograr mucho más.

A las amigas que siempre me han apoyado, inspirado y me han sacado sonrisas Keyla, Gaby, Monse y María de Jesús. A los buenos amigos que conocí durante la universidad Oscar Alexis, Ana Isabel, Morquecho, Judith, Maya, Mariel, Pau, Jaqueline y Ana por hacer de los momentos simples los más divertidos. Agradezco a Silvia por su amistad y por ser una persona increíble conmigo. Y agradezco especialmente a Francisco por animarme en los malos momentos, alentarme a mejorar, inspirarme, escucharme, cuidarme y quererme.

A la Dra. Viviana Palos Barba por su guía en la realización de esta tesis. Por alentarme a hacer más de lo esperado, por su apoyo en los congresos en los que participé y por estar en cada paso importante para esta investigación.

Al Fondo de Proyectos Especiales de Rectoría FOPER de la Universidad Autónoma de Querétaro por el apoyo financiero para la realización de este proyecto.

Al Dr. Domingo Mendiola Santibáñez y a su equipo de trabajo, especialmente a Silvia Pérez, Ana Hernández, Francisco Castillo, David Velarde y Alejandra Torres, estudiantes de la Universidad que invirtieron tiempo y conocimiento en el desarrollo y caracterización del toroide utilizado en este proyecto.

Al Dr. Rufino Nava Mendoza por su guía, apoyo y tiempo invertido en esta investigación. También por su emoción y nobleza en su trabajo como educador.

A la Dra. Guadalupe Ferreira por su aliento, interés y por el entusiasmo contagioso por la investigación que me aportó en cada una de las materias, el cual enfoque para este trabajo.

A Caminos de Agua A.C. por proporcionarnos el agua contaminada en los experimentos de adsorción, así como, sus análisis realizados al agua.

Al Dr. José Santos por los análisis de espectroscopía Raman en la Facultad de Química y al Dr. Rodrigo Velázquez por el análisis de las muestras por DRX, TGA y DSC en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro. Y a los estudiantes encargados de los equipos la M. C. Ileri Segura y al M. C. Fernando Morelos por el corrimiento de las muestras.

A la Dra. Beatriz Marcela Millán Malo, Dra. Carmen Leticia Peza Ledesma por su apoyo en la caracterización por fluorescencia de rayos x en el laboratorio de Difracción de Rayos X y al M. C. Manuel Aguilar Franco por su apoyo con las imágenes de microscopía la institución CFATA.

Contenido

1	Antecedentes.....	12
1.1	Generalidades del As	12
1.2	Contaminación en México	13
1.3	Regulación	13
1.4	Efectos en la salud	15
1.5	Remoción de arsénico por adsorción	16
1.5.1	Óxidos de hierro	17
1.5.2	Factores que afectan la eficiencia de adsorción.....	19
1.6	Materiales nanométricos	21
2	Justificación	24
3	Hipótesis.....	26
4	Objetivos.....	26
4.1	Objetivo general.....	26
4.2	Objetivos específicos	26
5	Desarrollo Experimental.....	27
5.1	Síntesis del soporte SBA-15vg y del nanocomposito SBA-15vg/goethita.....	28
5.1.1	Campo magnético.....	29
5.1.2	Impregnación por método de mojado incipiente	30
5.2	Caracterización	30
5.2.1	Fisorción de nitrógeno (SBET).....	30
5.2.2	Microscopía de electrónica de barrido (SEM).....	31
5.2.3	Difracción de rayos x de polvo (DRX).....	31
5.2.4	Dispersión de rayos x a bajo ángulo (SAXS).....	32
5.2.5	Espectrometría de fluorescencia de rayos x	32

5.2.6	Análisis Termogravimétrico (TGA)	32
5.2.7	Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	33
5.2.8	Espectroscopía micro-Raman	33
5.2.9	Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	33
5.3	Experimento adsorción de arsénico en agua	34
6	Resultados y Discusión.....	36
6.1	Preparación de los materiales adsorbentes.....	36
6.2	Caracterización de SBA-15vg y nanocompósito Fe/SBA-15vg.....	36
6.2.1	Propiedades texturales del adsorbente	36
6.2.2	Identificación de especies de hierro soportadas	40
6.2.3	Análisis térmico del nanocompósito	44
6.3	Experimentos de adsorción	47
7	Conclusiones.....	49
8	Bibliografía.....	51

Índice de Tablas

Tabla 1-1. Normas mexicanas que regulan la concentración de arsénico en agua, suelos y materiales.....	14
Tabla 1-2. Principales grupos de óxidos de hierro y pH de punto de carga cero (PZC).....	17
Tabla 5-1. Especificaciones del toroide de un pulso utilizado durante la síntesis del soporte SBA-15vg en la etapa de reacción posterior a la adición del precursor de sílice.....	29
Tabla 5-2. Condiciones experimentales de los experimentos de adsorción de As de agua contaminada.....	35
Tabla 6-1. Propiedades texturales del material de soporte con y sin campo magnético en comparación con el material de referencia.....	37
Tabla 6-2. Número de onda de los oxihidróxidos identificados en el nanocompuesto Fe/SBA-5vg.....	42
Tabla 6 – 3. Porcentaje en peso de los óxidos en el nanocompuesto Fe/SBA-15vg por fluorescencia de rayos X.....	45
Tabla 6-4. Concentraciones finales de As en las muestras de agua posterior al proceso de adsorción en 90 minutos. Resultados obtenidos mediante absorción atómica.....	48

Índice de Figuras

Figura 1-1. Equilibrio químico de especies inorgánicas de arsénico en agua a 25°C y 1 bar tomado de (Gallegos-Garcia, Ramírez-Muñiz, & Song, 2011).....	16
Figura 5-1. Desarrollo de material mesoporoso con nanopartículas de hierro para la remoción de arsénico en agua.....	27
Figura 5-2. Metodología de síntesis del soporte SBA-15vg.....	28
Figura 5-3. Incorporación del campo magnético: a) Bobina toroidal de un pulso, b) Sistema de campo magnético para la síntesis de SBA-15vg.....	29
Figura 5-4. Diagrama explicativo de los experimentos de adsorción.....	34
Figura 6-1. Impregnación por llenado de poro de especies de hierro en SBA-15vg	36
Figura 6-2. Isotermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro de los materiales SBA-15vg y SBA-15-SC.	38
Figura 6-3. Imágenes de SEM del nanocompósito Fe/SBA-15vg con diferentes aumentos, a) morfología similar a un prisma hexagonal, b) canales tubulares de la SBA-15vg, c) arreglo hexagonal y medida de diámetro de los poros y d) nanopartículas en la superficie del material de soporte.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 6-4. Patrón de difracción a bajos ángulos del material de soporte SBA-15vg.....	40
Figura 6-5. Caracterización del nanocompósito Fe/SBA-15vg antes del lavado:	41
a) patrón de difracción de rayos X y b) espectro micro-Raman.	41
Figura 6-6. Espectro micro-Raman del nanocompósito Fe/SBA-15vg: a) acercamiento del espectro, b) deconvolución de señales en un rango de 210-260 cm ⁻¹ y c) en un rango de 650-800.	42
Figura 6 – 7. Patrón de difracción de rayos X del nanocompósito Fe/SBA-15g después del lavado.	43
Figura 6 – 8. Análisis termogravimétrico TGA del nanocompósito Fe/SBA-15vg.....	45
Figura 6 – 9. Curva DSC del nanocompósito Fe/SBA-15vg	46

Figura 6–10. Eficiencia de adsorción de SBA-15vg y del nanocompósito Fe/SBA-15vg para concentración de As(V) de 0.007 mg/L y 0.7 mg/L..... 48

Resumen

El arsénico (As) está distribuido por todo el mundo en suelos, aire y agua, la principal exposición a este metal pesado es por aguas subterráneas las cuales suelen ser una de las principales fuentes de agua. La ingesta de arsénico a través del consumo de agua o alimentos con bioacumulación de As por ser irrigados con agua contaminada ha sido un problema que perjudica a numerosos países en el mundo por sus implicaciones a la salud, como intoxicación, lesiones cutáneas y diversos tipos de cáncer. Un reporte reciente estimó que en el año 2018 en más de 100 países se vieron afectadas 296 millones de personas por intoxicación con arsénico (Dipankar, Sushant K. , Rashid, & Mahmudur Rahman, 2018). En el caso de Latinoamérica se registran cuerpos de agua contaminados por arsénico principalmente en Perú, Argentina, Chile y México (Tapia, Murray, Ormachea, Tirado, & Nordstrom, 2019). La tecnología de adsorción acompañada del uso de nanopartículas se estudia como una alternativa altamente eficiente para la mitigación de especies inorgánicas de arsénico en agua.

En el presente trabajo se expone una novedosa síntesis del material mesoporoso de sílice SBA-15 por medio de la introducción de campo magnético de una bobina toroidal disminuyendo así el tiempo de preparación de la SBA-15 pero conservando las propiedades morfológicas del material preparado sin campo magnético. Al producto obtenido se le denominó SBA-15vg y posee un área superficial de $567 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$, con un diámetro de poro (5.64 nm) que iguala el diámetro de poro comparado con una SBA-15 de referencia sintetizada sin campo magnético (5.65 nm).

Se preparó un nanocompósito al 11% en peso de óxidos y oxihidróxidos de hierro usando el método de impregnación por llenado de poro. Tal nanocompósito fue denominado como Fe/SBA-15vg y se utilizó como adsorbente para As en agua natural de pozo y agua contaminada en laboratorio. El adsorbente fue caracterizado por métodos de fisisorción de nitrógeno a 77K, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopía micro-Raman, análisis termogravimétrico y se evaluó como adsorbente de As en agua la cual se caracterizó mediante la espectroscopía de adsorción atómica.

El adsorbente obtuvo un porcentaje de remoción de más del 70% para una de las especies de As que se encuentran en aguas subterráneas As(V); los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en agua con concentraciones de 0.007 mg/L y 0.7 mg/L.

Palabras clave: síntesis con campo magnético; SBA-15vg; nanocompósito; remoción de As.

ABSTRACT

Arsenic (As) is distributed all over the world in soil, air and water, the main exposure to this heavy metal is through groundwater which is usually one of the main sources of water. The ingestion of arsenic through the consumption of water or food with bioaccumulation of As by irrigation with contaminated water has been a problem that harms many countries around the world because of its health implications, such as poisoning, skin lesions and various types of cancer. A recent report estimated that in 2018 in more than 100 countries 296 million people were affected by arsenic poisoning (Dipankar, Sushant K. , Rashid, & Mahmudur Rahman, 2018). In the case of Latin America, bodies of water contaminated by arsenic are recorded mainly in Peru, Argentina, Chile and Mexico (Tapia, Murray, Ormachea, Tirado, & Nordstrom, 2019). Adsorption technology coupled with the use of nanoparticles is being studied as a highly efficient alternative for the mitigation of inorganic arsenic species in water.

This paper presents a novel synthesis of mesoporous silica material SBA-15 by introducing a magnetic field of a toroidal coil thus decreasing the preparation time of the SBA-15 but preserving the morphological properties of the prepared material without a magnetic field. The product obtained was called SBA-15vg and has a surface area of 567 m²/g and a pore volume of 0.7 cm³/g with a pore diameter (5.64 nm) that equals the pore diameter of the SBA-15 reference synthesized without magnetic field (5.65 nm).

A 11% wt nanocompound of iron oxides and hydroxides was prepared using the pore filling impregnation method, such a nanocompound was called Fe/SBA-15vg and was used as an adsorbent for As in natural well water and contaminated water in the laboratory. The adsorbent was characterized by nitrogen physisorption at 77K, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, micro-Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis and was evaluated as an As adsorbent in water, which was characterized by atomic adsorption spectroscopy.

The adsorbent achieved a removal rate of more than 70% for one of the two As species found in groundwater As (V); adsorption experiments were carried out in water with concentrations of 0.007 mg/L and 0.7 mg/L.

Key words: Magnetic field synthesis; SBA-15vg; nanocomposite; As removal;

1 Antecedentes

1.1 Generalidades del As

El arsénico (As, grupo 13, número atómico 33) es un metaloide que existe en la naturaleza de forma inorgánica combinándose con azufre (S) o metales como hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), etc. en las superficies de rocas o formando minerales, así como por actividades antropogénicas como la minería, agricultura (en pesticidas), electrónica (producción de semiconductores), minería y antiguamente como conservante de madera. Está presente en la litosfera (aprox. 5×10^{-4} de la corteza terrestre), hidrósfera y en la atmósfera cambiando su estado de oxidación al interactuar con moléculas de oxígeno u otras moléculas del aire, agua y suelo (Bundschuh, Pérez Carrera, & Litter, 2008).

Particularmente en el agua este metal pesado se encuentra disuelto y formando oxianiones con los estados de oxidación: arsenito As(III) formando H_3AsO_3 y arseniato As(V) formando H_3AsO_4 , también se puede existir como arseniuro As(-III) aunque esta forma es menos común. Debido a que la especie As(III) es 10 veces más tóxica que As(V) se suele oxidar (Castro de Esparza M., 2006).

El arsénico (As) se puede encontrar combinado con hidrógeno y/o carbono, así es como recibe el nombre de arsénico orgánico, si el arsénico está combinado con otros elementos como el cloro, oxígeno y azufre recibe el nombre de arsénico inorgánico. El arsénico es especialmente tóxico en su forma inorgánica pues en su forma natural se encuentra en el suelo en forma de rocas las cuales también contienen plomo o cobre. Este metal pesado está presente de forma natural en altos niveles en aguas subterráneas, entre los lugares con mayor contaminación de este metal están Bangladesh, Argentina, Chile, China, la India, México y Estados Unidos (Organización Mundial de la Salud, 2018). La exposición de arsénico se da principalmente a través del consumo de agua contaminada, riego de cultivos alimentarios y por procesos industriales. La ingesta de arsénico a través del consumo de agua o alimentos regados con agua contaminada puede provocar intoxicación, aparición de lesiones cutáneas y cáncer en la piel (Bundschuh, Pérez Carrera, & Litter, 2008).

La distribución de este metal pesado varía en el mundo encontrándose en diferentes concentraciones y está presente de forma natural en altos niveles en aguas subterráneas. Entre

los lugares con mayor contaminación de este metal están Bangladesh, Argentina, Chile, China, la India, México y Estados Unidos (Organización Mundial de la Salud, 2018).

1.2 Contaminación en México

En México el agua subterránea representa la única fuente potable disponible en muchas zonas áridas y semiáridas. Los principales ambientes hidrogeológicos en donde se ha detectado la presencia de arsénico en el agua subterránea son los acuíferos aluviales y las áreas de actividad minera en el norte y centro del país, y aguas geotérmicas en el centro del país (Arreguín Cortés, Chávez Guillén, Soto Navarro, & Smedley, 2010).

La contaminación por arsénico en México se extiende por la Comarca Lagunera y algunos de los principales estados afectados son Coahuila, Chihuahua, Hidalgo, Durango, Nuevo León, Puebla, Sonora y San Luis Potosí. Se ha reportado que la contaminación del agua en estos estados alcanza los 2-7165 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Móran Martínez & García Salcedo, 2016). La Comarca Lagunera es la principal cuenca lechera del país y la agricultura y ganadería son áreas de suma importancia en los estados de Coahuila y Durango. Según Móran Martínez y García Salcedo, el riesgo de la utilización de agua contaminada de As puede provocar bioacumulación en el suelo y a su vez si esta agua es utilizada para consumo humano, animal y riego agrícola podría contribuir a que aumenten las concentraciones de este metal en el ganado y sus derivados.

1.3 Regulación

El arsénico está considerado por la Organización Mundial de la Salud dentro de los 10 productos químicos que más preocupan a la salud pública. La ingesta de agua contaminada, es una de las principales exposiciones a este metaloide y se ha reportado que con una concentración de 21 mg/l de arsénico se provoca intoxicación aguda (Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios, 2017).

La OMS recomienda un límite permitido de arsénico en agua para consumo de 0.01 mg/L y aunque se prefiere mantener la concentración debajo del límite existen dificultades para eliminar el arsénico del agua (Organización Mundial de la Salud, 2018). El límite permitido depende de las regulaciones de cada país, puede ir desde 0.05 mg/L en países como Taiwán hasta 0.01 mg/L en USA (Castro de Esparza M., 2006).

En la actualidad sigue vigente la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 que entró en vigor el 1 de Diciembre de 1995, donde se declara que el límite permisible del arsénico en agua potable se ajustaría anualmente disminuyendo de 0.045 mg/l a 0.025 mg/l en 5 años, pero sin cambio a partir del 2005. La Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994 determina el método de prueba para la determinación de metales pesados como el arsénico, cadmio, plomo, etc. por la técnica de espectroscopía de absorción atómica proporcionando información sobre esta prueba como la longitud de onda para la identificación de Arsénico (193,7 nm).

Otras normas se enfocan en el área ambiental como la norma NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 que establece las concentraciones de remediación de suelos contaminados con metales pesados como arsénico y cromo. Y de igual manera en la norma NOM-244-SSA1-2020 se regula la concentración de sustancias nocivas en materiales que están en contacto con el agua para beber, estos no deben superar los niveles de contaminantes permitidos en la NOM-127-SSA1-1994 que para el arsénico es de 0.025 mg/l.

Tabla 1-1. Normas mexicanas que regulan la concentración de arsénico en agua, suelos y materiales.

Clave	Título
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.
NOM-127-SSA1-1994	NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
NOM-244-SSA1-2020	Para evaluar la eficiencia en reducción bacteriana en equipos y sustancias germicidas para tratamiento doméstico de agua. Requisitos sanitarios.
NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004	Que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

1.4 Efectos en la salud

El arsénico está clasificado como uno de los elementos más tóxicos y carcinogénicos en el mundo (Iliná, Martínez-Hernández, Segura-Ceniceros, Villareal-Sánchez, & Gregorio-Jáuregui, 2009), sin embargo, también es considerado una de las toxinas esenciales para el crecimiento y el metabolismo (Krumova, Nikolovska, & Groudeva, 2008). La toxicidad del arsénico depende de su solubilidad, estado de oxidación y su concentración. Como alguna vez expresó Paracelso el principio de la toxicología: “Todas las sustancias son venenos, no existe ninguna que no lo sea. La dosis diferencia un veneno de un remedio”. Incluso en la actualidad este metaloide aún se utiliza en medicina como tratamiento para un tipo específico de leucemia (Calvo, 2021).

En cuanto a su toxicidad al encontrarse este metal en formas insolubles como un mineral no se considera tóxico para los organismos vivos, sin embargo, en su forma soluble como arsenito y arseniuro sí (Santini, Sly, Schnagl, & Macy, 2000). El arsenito es considerado más tóxico que el arseniuro, siendo la dosis letal para adultos de 1-4 mg de As/Kg (Esparza, 2006).

La exposición al arsénico se da principalmente a través del consumo de agua contaminada, riego de cultivos alimentarios y por bioacumulación en animales con productos derivados como la leche de las vacas (Móran Martínez & García Salcedo, 2016). La ingesta de arsénico a través del consumo de agua o alimentos regados con agua contaminada puede provocar intoxicación, aparición de lesiones cutáneas y cáncer en la piel según la Organización Mundial de la Salud.

Este metal pesado puede ser absorbido con facilidad en el tracto intestinal en un porcentaje de entre el 40-100% (Frederick, Kenneth, & Chien-Jen, 1994) y este es absorbido en tejidos y luego es eliminado por los riñones, sin embargo, cuando hay una ingesta mayor que la excreción, suele acumularse en uñas y cabello. En el cuerpo puede interferir con la señalización de las células (Krumova, Nikolovska, & Groudeva, 2008) y altera el equilibrio hormonal del organismo (Tsai, Singh, & Chen, 2009). Dentro de las células se une a grupos sulfhidrilo de residuos de cisteína en proteínas y se inactivan (Santini & vanden Hoven, Molybdenum-Containing Arsenite Oxidase of the Chemolithoautotrophic Arsenite Oxidizer NT-26, 2004).

1.5 Remoción de arsénico por adsorción

El proceso de adsorción es uno de los tratamientos de agua más estudiados para la remoción de compuestos inorgánicos, como metales pesados, además este procedimiento es económico y efectivo (Mamindy-Pajany, Hurel, Marmier, & Rómeo, 2009). En este proceso se separan un soluto (adsorbato) de un solvente o gas, donde el adsorbato incrementa en la superficie del adsorbente y decrece en el solvente.

En aguas subterráneas el arsénico se encuentra principalmente en estado de oxidación As(III) y As(V) formando oxianiones. En la **Figura 1-1**, se muestra el equilibrio químico de las especies de arsénico inorgánico en el agua. Los oxianiones de arsénico presentes en agua subterránea (con pH 6.5 – 8.5) (Gallegos-Garcia, Ramírez-Muñiz, & Song, 2011) existen con carga negativa H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} en un rango de pH de 2.2 a 11.0 para el As(V) (Attinti, Sarkar, Barrett, & Datta, 2015). El As(III) en solución se encuentra como H_3AsO_3^- (Bundschuh, Pérez Carrera, & Litter, 2008).

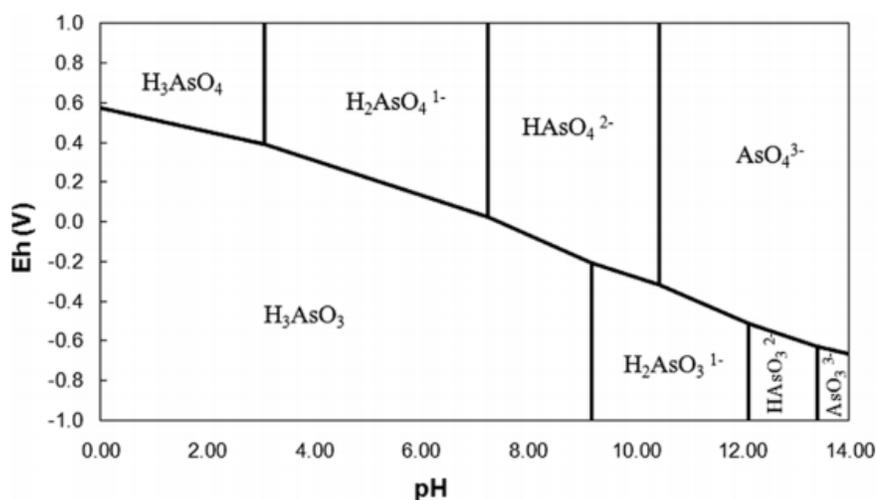


Figura 1-1. Equilibrio químico de especies inorgánicas de arsénico en agua a 25°C y 1 bar tomado de (Gallegos-Garcia, Ramírez-Muñiz, & Song, 2011)

Actualmente diversas investigaciones han demostrado que el arsénico posee una fuerte afinidad a óxidos de metales tales como hierro (Fe) o manganeso (Mn) (Mamindy-Pajany, Hurel, Marmier, & Rómeo, 2009). El As es atraído a sitios cargados en la superficie del

material sólido, a este tipo de adsorción se le llama de intercambio iónico, por lo tanto, un ion en la superficie sólida se enlaza a un ion disuelto para eliminarlo eficazmente de la solución (Gallegos-García, Ramírez-Muñiz, & Song, 2011). Las especies de hierro también se encuentran cargados positiva o negativamente en aguas naturales dependiendo del pH, por debajo del punto de carga cero (Point Zero Charge, PZC) existe con carga positiva y por arriba del PZC la carga es negativa. Para los oxihidróxidos y óxidos de hierro los PZC se encuentran en pH de 7 – 8 como se muestra en la **Tabla 1–2**.

1.5.1 Óxidos de hierro

Los principales grupos de óxidos de hierro son: los óxidos y los oxihidróxidos que forman sólidos cristalinos, paracristalinos o amorfos.

Tabla 1–2. Principales grupos de óxidos de hierro y pH de punto de carga cero (PZC).

Nombre	Fórmula	pH _{PZC}	Referencia
Óxidos de hierro			
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8 – 8.5	(Sposito, 1989)
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7.5	(Tuutujärvi, Lu, Sillanpää, & Chen, 2009)
Oxihidróxidos de hierro			
Oxihidróxido de hierro	FeOOH	8.1	(Dzombak & Morel, 1990)
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	7 – 8	(Sposito, 1989)
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	7.3	(Solozhenkin & Deliyanni, 2003)
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	7.7	(Peacock & Sherman, 2004)

Entre los óxidos de Fe que pueden absorber el arsénico esta la hematita, goethita, magnetita (Mamindy-Pajany Y. , 2011) y el óxido de hierro (Zhang, y otros, 2018), entre otros.

Magnetita

Las investigaciones relacionadas con la adsorción de As(III) y As(V) han utilizado nanopartículas de $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ (magnetita) para determinar una dependencia entre pH y adsorción de las especies de As. Los resultados arrojaron que la adsorción de As (V) disminuye al aumentar el pH en tres diferentes casos donde una solución de $0.21 \pm 0.01 \text{ mmol g}^{-1}$ se le aumenta el pH a 5.0, luego a $0.14 \pm 0.00 \text{ mmol g}^{-1}$ y por último a pH 9.0. Mientras que para el As(III) comienza a disminuir la adsorción a pH de 7 (Chuang, Chen, Tian, Li, & Wang, 2015).

Maghemita

Un nanocompuesto de hormigón/maghemita se realizó envejeciendo nanopartículas de magnetita en una mezcla de arena y cemento hasta obtener nanopartículas de maghemita dentro del hormigón. El tamaño promedio de las nanopartículas redondas de magnetita fue de $\sim 20 \text{ nm}$ y poros de $\sim 200 \text{ nm}$ distribuidos por la superficie de hormigón. Se logró una disminución de As(V) de 10 ppm a 10 ppb en agua de pozo contaminada intencionalmente la cual contenía otros metales pesados como cadmio, cromo y plomo. La cinética de adsorción en los experimentos arrojó resultados que para 12 h de contacto se removió 75% y después de 40 h de contacto se alcanzó el equilibrio (Hernández-Flores, Pariona, Herrera-Trejo, Hdz-García, & Mtz-Enriquez, 2018).

Oxihidróxido de hierro

Se investigaron nanopartículas de FeOOH con morfología tipo flor con tamaño promedio de 20 nm para la adsorción de As(III). En los experimentos se obtuvo una capacidad de adsorción de 0.474 mg g^{-1} (Kumar Raul, y otros, 2014), además se concluyó que el proceso de adsorción se veía ralentizado mientras la concentración inicial de arsénico en los experimentos iba en aumento. Se estudió el efecto del tiempo de contacto para los experimentos de adsorción donde se demostró que durante los primeros 90 min se siguió una adsorción rápida de arsénico, posterior a este tiempo se disminuyó la adsorción de arsénico.

Akaganeita

Se investigó la capacidad de adsorción de As(III) y As(V) para un nanocompósito de óxido de grafeno (OG) con grupos carboxilos decorado con la especie β -FeOOH. Por si solo el material OG adsorbió 30%-50% de arsénico dependiendo de su estado de oxidación. Después de ser decorado con la especie de hierro que se encontraba sobre el óxido de grafeno en forma de material amorfo con dimensiones nanométricas se reportó la capacidad de adsorción del 77.5 mg g⁻¹ para el As(III) y del 45.7 mg g⁻¹ de As(V) (Chen, Sun, Huo, Liu, & Wang, 2015).

Goethita

En los trabajos reportados por Mamindy-Pajany la α -FeO(OH) que se caracterizó supera el área superficial de los demás óxidos de hierro y del Fe⁰, esto quiere decir que, tiene mayor concentración de sitios para enlazarse con el metal, además de que el efecto de adsorción no depende de la concentración de As en la solución (Mamindy-Pajany Y. , 2011). Este material es de interés pues su propiedad de adsorción en pH neutro que puede ser de hasta un 80% y esta propiedad de adsorción puede llegar a aumentar en pH ácido (Mamindy-Pajany, Hurel, Marmier, & Rómeo, 2009).

Diversas investigaciones han comparado diferentes especies de hierro para conocer su desempeño en la adsorción metales pesados como el cromo Cr y el arsénico As (Huang, Voegelin, Pombo, & Lazzaro, 2011). Algunas de estas investigaciones han modificado el tamaño de partícula para encontrar su relación con el área superficial y de este modo relacionarlo directamente con la adsorción de los metales pesados. Para la adsorción de Cr(VI) se sintetizaron nanopartículas de α -FeO(OH) con tamaños que van desde 43-101 nm. El resultado reportado en esta investigación demuestra que las nanopartícula de α -FeO(OH) con el área superficial más alta (GOE43) tiene la mayor capacidad de adsorción (4,4 μ mol m⁻²) (Villacís-García, Ugalde-Arzate, Vaca-Escobar, Villalobos, & Zanella, 2015).

1.5.2 Factores que afectan la eficiencia de adsorción

Se ha demostrado que la adsorción del As es favorecida en medios ácidos y disminuye en medios básicos (Giménez, Martínez, de Pablo, & Rovira, 2007). Este fenómeno suele explicarse a partir de dos factores, el primero es la ionización de la especie del metal que se

adsorbe, donde se presentan cargas negativas en la especie del metal que se adsorbe a pH ácido. El segundo es la ionización del adsorbente, donde la carga en su superficie depende de reacciones de transferencia de protones entre la solución y el mineral, esta carga depende del pH y puede ser positiva, neutra o negativa. La adsorción del arsénico aumenta cuando la densidad de carga del adsorbente es positiva y esto ocurre a pH ácido. Cuando la densidad de carga positiva de los adsorbentes disminuye (comienza a ser neutra) también disminuye la tasa de adsorción (Fonseca-Correa, Murillo-Acevedo, Giraldo-Gutierrez, & Moreno-Piraján, 2016).

En diversas investigaciones se ha demostrado que la concentración inicial de arsénico tiene un efecto sobre la adsorción de As(III) y As(V) (Dixit & Hering, 2003) este efecto se explica por la densidad de sitios en la superficie del metal para la adsorción del metal y esta densidad está relacionada directamente con el área superficial. En la investigación de Dixit y Hering se comparan las especies de hierro como el óxido de hierro, la goetita y la hematita para la adsorción de As en soluciones con concentraciones iniciales de 10 y 100 μM , donde se reportó que la especie con mayor área superficial que en esta investigación fue el óxido de hierro tuvo la mayor adsorción 2,100 $\mu\text{mol g}^{-1}$ que comparada con la goetita donde su adsorción fue de 140 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Otro de los factores de los que depende la adsorción es la concentración. Algunas de las investigaciones que han estudiado esta dependencia han usado especies de Fe como la hematita Fe_2O_3 , goethita $\alpha\text{-FeO(OH)}$, magnetita $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ y el hierro cero valente Fe^0 (Mamindy-Pajany Y. , 2011). En esta investigación se realizaron experimentos con dos concentraciones, 100 y 500 $\mu\text{g/L}$ a diferentes pH para cada especie de Fe mencionadas anteriormente. Los resultados arrojaron que el comportamiento de adsorción de As de la especie de $\alpha\text{-FeO(OH)}$ fue de aproximadamente el 100% para la concentración de 100 $\mu\text{g/L}$ en un rango de pH de 2-7, después de este rango comienza a disminuir, mientras que para la concentración de 500 $\mu\text{g/L}$ la adsorción también es del 100% en un rango de pH de 2-8 y después de este rango comienza a disminuir. Se puede determinar que la adsorción de As en la $\alpha\text{-FeO(OH)}$ en altas y bajas concentraciones es similar, pues otras especies como la de Fe_2O_3 el comportamiento de su adsorción dependía de la concentración. En el caso de la

Fe₂O₃ Mamindy-Pajany y su grupo de investigadores concluyeron que este adsorbedor es más eficiente para la concentración de 100 µg/L que para la de 500 µg/L.

1.6 Materiales nanométricos

Recientemente, las nanopartículas han sido usadas por sus propiedades estructurales y de superficie como son su porosidad, cristalinidad, tamaño y alta área superficial (Monárrez-Cordero, Amézaga-Madrid, Antúnez-Flores, & Leyva-Porras, 2014). La aplicación de las nanopartículas depende de sus propiedades físicas y químicas, su estabilidad, su morfología, etc. sus aplicaciones van desde la medicina, materiales de construcción, hasta electrónicos y en este caso se han desarrollado nanopartículas como absorbentes de iones de metales pesados, en consecuencia, las nanopartículas exhiben mejores propiedades de superficie que las partículas en una escala mayor. Los materiales pueden mejorar o cambiar cuando se disminuyen sus dimensiones micrométricas a nanométricas.

El desarrollo de materiales nanométricos como nanopartículas de dióxido de titanio TiO₂, nanopartículas de hierro cero valente Fe⁰, nanopartículas de óxidos de hierro y nanotubos de carbono son propuestos como adsorbentes novedosos por el aumento de eficiencia de adsorción a nanoescala (Chuang, Chen, Tian, Li, & Wang, 2015).

Al presentar la α-FeO(OH) en forma de nanopartículas se aumenta el área superficial de manera considerable, lo cual conlleva a una dependencia del tamaño de la partícula con la capacidad de adsorción, esto puede provocar una mejora en la remoción del metal. Las nanopartículas de materiales inorgánicos, tales como plata, oro y óxidos de hierro exhiben propiedades magnéticas, catalíticas, ópticas, electrónicas, etc. las cuales las hacen de interés para fabricar nanodispositivos para aplicación en electrónica, catálisis, fotónica, sensado químico y biológico, entre otros (Zanella, 2005).

Las nanopartículas son termodinámicamente metaestables, debido a su alta área superficial. Por lo tanto, para que las nanopartículas estén estabilizadas uno de los métodos usados es depositar las nanopartículas en un soporte. A comparación de solo usar nanopartículas, formar este sistema facilita la separación física, por ejemplo, por medio de filtración del agua purificada y del absorbente de As. Algunos materiales utilizados especialmente para procesos de purificación del agua son los sólidos nanoporosos por su capacidad de adsorber

contaminantes en fase acuosa (Fonseca-Correa, Murillo-Acevedo, Giraldo-Gutierrez, & Moreno-Piraján, 2016) algunos de estos son el aerogel de carbón y una sílice mesoporosa llamada Santa Barbara Amorfa-15 (SBA-15).

A pesar de que las nanopartículas parecen ser una buena opción para la adsorción de metales pesados, es necesario estabilizarlas pues debido a su alta área superficial son metaestables, y pueden llegar a aglomerarse, una de las maneras para estabilizar las nanopartículas es soportándolas en algún sólido.

Los sólidos nanoporosos han recibido atención por su posible aplicación como soporte de sistemas de modo que doten de estabilidad a las nanopartículas que soportan. Uno de estos soportes es el aerogel de carbón, este se refiere a un material con baja densidad derivado del gel, en el cual el componente líquido ha sido reemplazado por aire. Además, este tiene una alta área superficial y las dimensiones de sus nanoporos pueden modificarse fácilmente. La aplicación de este material depende de su microestructura y por lo tanto en sus propiedades (Budimirović, 2017). Otros compuestos de carbono también fueron mencionados por Budimirović los cuales han servido como soporte, como es el caso de los nanotubos de carbono, los cuales son funcionalizados con 6-arm amino polietilenglicol en donde se ha cargado goethita o también un híbrido α -FeO(OH)/ α -MnO₂ con el propósito de remover As del agua.

Otro de los materiales utilizados como soporte es una sílice mesoporosa llamada SBA-15. Un material mesoporoso que tiene diámetros de poro entre 2-50 nm de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (McCusker, Liebau, & Englehardt, 2003). La SBA-15 es un material mesoporoso con canales hexagonales. Por sus dimensiones, el material SBA-15 puede considerarse una nanoestructura, pues tanto los poros como las paredes están en la nanoescala. Algunas de las propiedades de interés para este material son su alta área superficial, estabilidad térmica y distribución de diámetro de poro, esta última propiedad depende de su síntesis (Kulkarni & Sulabha, 2014). La principal ventaja de usar un soporte para las nanopartículas es que de esta manera puede haber una fácil remoción de arsénico del agua tratada. Este material ha sido utilizado como soporte de nanopartículas de dióxido de titanio con el objetivo de brindar al sistema una mayor área superficial de las nanopartículas

para catálisis (Fonseca-Correa, Murillo-Acevedo, Giraldo-Gutierrez, & Moreno-Piraján, 2016).

El proceso de sol gel es una técnica química para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados en donde se parte de una solución coloidal compuesta por surfactante en un medio acuoso ácido, llamada sol, que actúa como precursor de una red ordenada y homogénea de partículas. El precursor de silicio es agregado a la solución y posteriormente atrapado en la red de partículas, mientras que el líquido impide que el sólido formado colapse en una masa compacta. La eliminación de la fase líquida en esta solución genera el gel. La calcinación de este producto produciría el óxido del material. El proceso de transición entre el sol y el gel también determina su morfología (Zanella, 2005). En cuanto a la morfología de un material nanoestructurado como la sílice mesoporosa depende del método de síntesis al igual que de los sustratos con los que se lleve a cabo la síntesis. Este es un método simple y de reproducible (Zhiqing, Lianbin, Jianxiong, & Qiu, 2010).

En este trabajo se presenta la síntesis de una sílice mesoporosa que sirve como soporte, su posterior funcionalización con nanopartículas de α -FeO(OH), y los experimentos de adsorción de arsénico. Se realizarán pruebas de caracterización para el soporte y las nanopartículas depositadas en la SBA-15. Dicho proyecto tiene como objetivo dar a conocer las condiciones en que trabajará el sistema α -FeO(OH)/SBA-15 propuesto para obtener la mayor eficiencia en la adsorción del metal pesado As. Además, se estudiará el efecto de la introducción de campo magnético a la síntesis sobre las propiedades texturales del material SBA-15 con el fin de mejorar el área superficial y posteriormente su capacidad de absorción.

2 Justificación

La purificación del agua contaminada por metales pesados ha sido un tema de gran interés, pues es un recurso indispensable y en algunos países se ha convertido en un problema de salud pública que requiere de soluciones novedosas para aumentar la eficiencia en la remoción de estos elementos. Uno de estos metales es el As, el cual se halla en concentraciones elevadas en diferentes países en el mundo, incluyendo México. Este metaloide puede provocar intoxicación, gangrena (Basu, Saha, Saha, Ghosh, & Saha, 2014) y cáncer de hígado, piel, pulmón o vejiga (Castro de Esparza M. , 2006). En México se registró el primer reporte de intoxicación crónica por As en 1958 en la comarca Lagunera (Móran Martínez & García Salcedo, 2016) región que abarca parte de los estados de Durango y Coahuila; al norte del país.

La contaminación de agua por arsénico es un problema generalizado a nivel mundial y debido a que la contaminación del agua con este metal es causada, además de fuentes naturales, por el ser humano a través de actividades en el área de metalurgia y agricultura debido al uso de plaguicidas que contienen As (Bundschuh, Pérez Carrera, & Litter, 2008). Este es un inconveniente que no se detendrá de manera natural y que la naturaleza no puede resolver por sí misma, por lo que el uso de la nanotecnología puede aumentar la efectividad de sistemas ya utilizados, aprovechando las propiedades de los materiales ya utilizados cuando se disminuyen sus dimensiones hasta alcanzar la escala nanométrica.

Existen investigaciones que han reportado una dependencia al tamaño de partícula del adsorbente con la adsorción del metal pesado y su mejoramiento en la eficiencia de adsorción conforme disminuye el tamaño de partícula (Villacís-García, Ugalde-Arzate, Vaca-Escobar, Villalobos, & Zanella, 2015).

Por tal motivo, resulta prometedora la incorporación de materiales a nanoescala para el mejoramiento de los sistemas de adsorción debido al aumento de área superficial de un material nanométrico en comparación con el mismo material en un tamaño de partícula superior (<100nm). En este sentido, en el sistema propuesto el material adsorbente aumentará su área superficial en dos formas, primero teniendo dimensiones nanométricas, esto se consigue sintetizando nanopartículas de α -FeO(OH) y segundo soportando estas

nanopartículas en sílice mesoporosa para dotar al sistema de estabilidad mientras que al soportar las nanopartículas en esta nanoestructura se aumenta el área superficial de las nanopartículas en el medio de igual forma.

3 Hipótesis

La aplicación de un campo magnético durante el proceso de síntesis del material SBA-15 incrementará su área superficial, para favorecer la incorporación de un mayor número de nanopartículas de α -FeO(OH) y promover la formación de una mayor cantidad de sitios activos superficiales para la remoción de arsénico en agua.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Desarrollar nanopartículas de α -FeO(OH) soportadas en el sólido mesoporoso SBA-15 para la adsorción de As.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar el material de soporte SBA-15 bajo la influencia de un campo magnético.
- Incorporar nanopartículas de α -FeO(OH) a la SBA-15 por medio del método de impregnación por llenado de poro.
- Determinar las propiedades, fisicoquímicas, estructurales y de superficie del material nanoestructurado funcionalizado.
- Determinar la eficiencia para la adsorción de arsénico del sistema α -FeO(OH)/SBA-15.

5 Desarrollo Experimental

En el presente trabajo, se realizó un estudio experimental controlado en el que se ensayaron experimentos para la adsorción de arsénico en agua usando un material mesoporoso como soporte de nanopartículas de α -FeO(OH). Para un mejor entendimiento de lo realizado, las etapas del proceso se muestran en la **Figura 5-1**. El material mesoporoso de soporte utilizado fue una sílice del tipo SBA-15 cuyo método de síntesis es el sol gel. A este método se le incorporó un campo magnético con el fin de modificar las propiedades texturales del material. Finalmente, la formación de las nanopartículas sobre el material mesoporoso se realizó por el método de mojado incipiente. Los ensayos de adsorción se realizaron por lotes y por triplicado, considerando valores particulares en cuando al pH, tiempo y concentraciones. Las muestras de agua contaminada con arsénico provenían de un pozo ubicado en San Miguel de Allende, Gto., y fueron proporcionadas por la Asociación Civil Caminos de Agua. Los experimentos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Nanotecnología Docencia e Investigación de la UAQ y las caracterizaciones se lograron con el apoyo de proyecto FOPER-2020-FIN02027 y de la institución CFATA-UNAM.

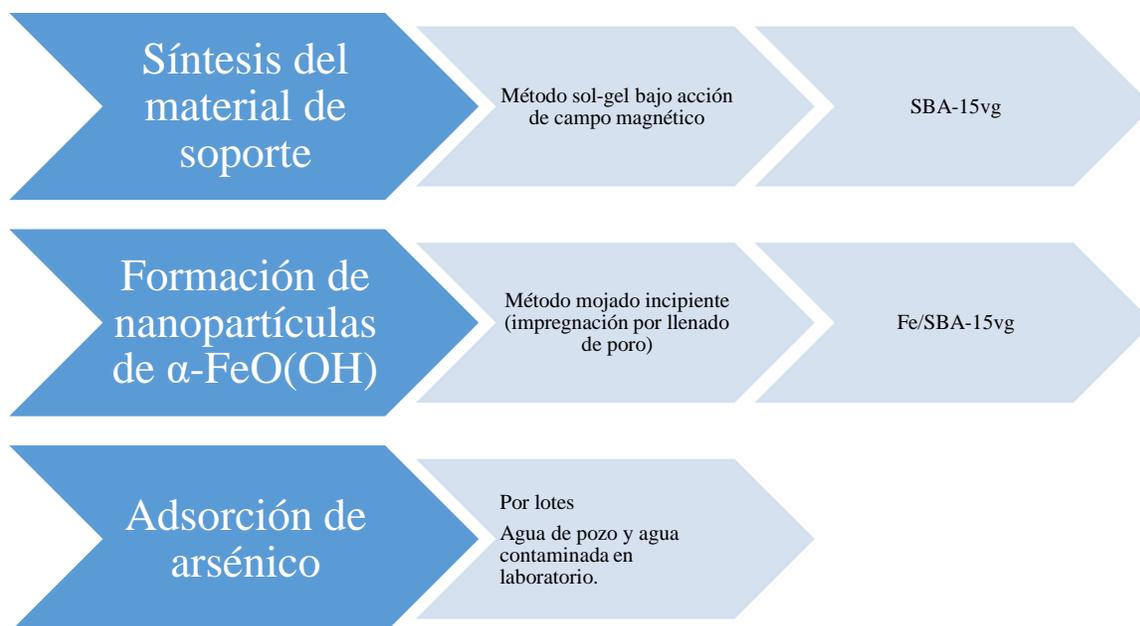


Figura 5-1. Desarrollo de material mesoporoso con nanopartículas de hierro para la remoción de arsénico en agua.

5.1 Síntesis del soporte SBA-15vg y del nanocomposito SBA-15vg/goethita

En la primera etapa del proceso sol-gel, se prepara una solución homogénea coloidal del surfactante poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) (PEO_PPO_PEO) Pluronic P123 (Aldrich, Mn ~5,800) en un medio ácido y acuoso. En un vaso de precipitados se pesaron 1.6 g de Pluronic P123 y se le adicionaron 38 ml de agua desionizada y 25 ml de ácido clorhídrico HCl 4M, manteniendo a una temperatura 35°C y asistiendo con agitación magnética para disolverse. Una vez que esta solución se disolvió totalmente, se pasó a un frasco de vidrio ámbar para ser introducido en el toroide por 1 h. Enseguida, la solución se agitó con un magneto cuyo movimiento es atribuido a la presencia del campo magnético generado por el toroide. A continuación, se agregaron 3.7 ml del precursor de sílice, tetraetil ortosilicato TEOS (Aldrich, 98%) por goteo. Posteriormente el frasco con la solución dentro del toroide permaneció por 5 h mientras se mantuvo una temperatura de 35°C. Concluido este periodo se detiene el campo magnético, la solución se cambia a un contenedor con tapa y se somete a una temperatura de 80°C por 24 h para su madurado. Finalizado este proceso se obtuvo un sólido con una fase líquida, se filtró al vacío y se realizaron lavados con agua desionizada. El material se dejó secar a temperatura ambiente y luego se molió con ayuda de un mortero. Finalmente se llevó a cabo un proceso de secado a 110°C y de calcinado a 550°C en mufla. Para un mejor entendimiento de lo realizado, las etapas se muestran en la **Figura 5-2**.

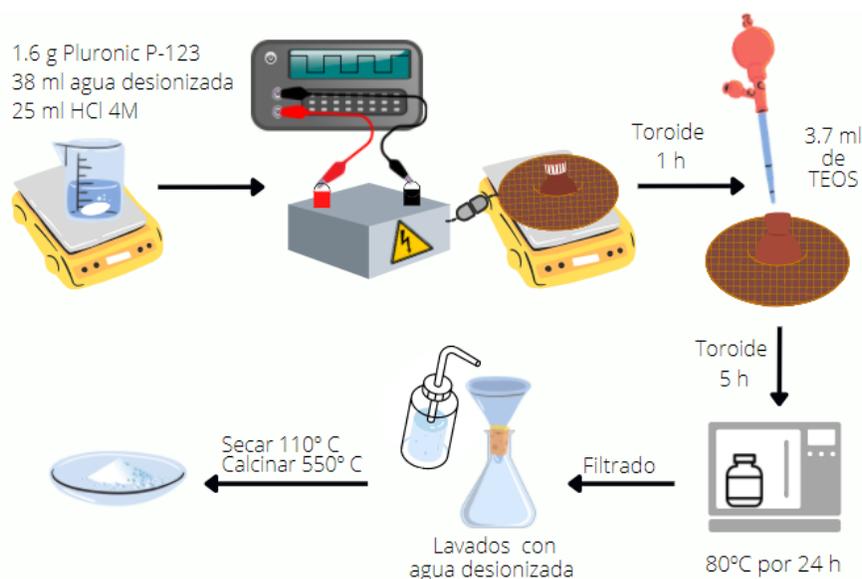


Figura 5-2. Metodología de síntesis del soporte SBA-15vg.

5.1.1 Campo magnético

El campo magnético fue originado por una bobina toroidal que consiste en un dispositivo con trenzado de N vueltas de hilo conductor de cobre como se muestra en la **Figura 5–3**. Este dispositivo fue conectado a un generador de funciones el cual le abasteció de una señal cuadrada, cuyas especificaciones se encuentran en la **Tabla 5–1**.

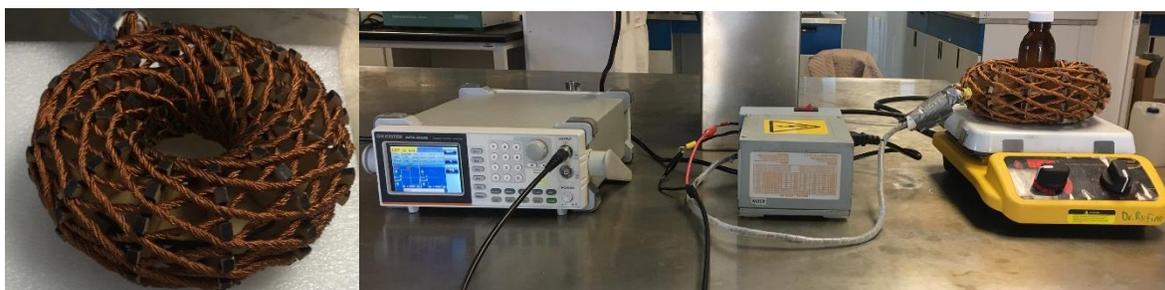


Figura 5–3. Incorporación del campo magnético: a) Bobina toroidal de un pulso, b) Sistema de campo magnético para la síntesis de SBA-15vg.

El voltaje con el que trabajó la bobina fue de 10 voltios pico a pico, por lo que, fue desde -5 a +5 V. La intensidad del campo magnético fue medida por el equipo de trabajo del Dr. Jorge Domingo Mendiola Santibáñez y del Dr. Rufino Nava usando un circuito integrado. El toroide de pulso es llamado así por la señal cuadrada que es introducida por el generador de funciones (GW Instek, AFG-2225), como se puede observar en la **Figura 5–3; Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, en la cual se muestra el sistema completo para la preparación de la síntesis de SBA-15vg. A la izquierda se encuentra el generador de funciones en medio el circuito del dispositivo y a la derecha la bobina toroidal de un pulso con el frasco ámbar dentro de ella.

Tabla 5–1. Especificaciones del toroide de un pulso utilizado durante la síntesis del soporte SBA-15vg en la etapa de reacción posterior a la adición del precursor de sílice.

Especificaciones de la bobina toroidal	
Señal introducida	Cuadrada al 50%
Resistencia	50 Ω
Frecuencia	20 Hz
Amplitud	10 vpp
Duty	50%
Campo magnético	386.4 mG ó 3.864×10^{-5} Tesla

5.1.2 Impregnación por método de mojado incipiente

Para incorporar el hierro a la matriz mesoporosa, se pesó 1 g de SBA-15vg sintetizada bajo acción de campo magnético. Posteriormente este material se colocó y distribuyó en una cápsula de porcelana para después añadir 0.75 ml de una solución de nitrato de hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich, >98%) por medio de goteo con una jeringa. En consecuencia, se formaron pequeñas esferas húmedas del material que se mezclaron con ayuda de una espátula hasta obtener un material homogéneo. Una vez que el material se encontraba mezclado, se volvió a distribuir sobre la cápsula y se le añadieron 0.75 ml de una solución de hidróxido de potasio KOH (Avantor, Macron Fine Chemicals), por goteo con una jeringa. Luego se volvió a mezclar hasta obtener un material homogéneo. Finalmente, se le dio un tratamiento térmico a 110°C por 24. Las ecuaciones 1 y 2 contienen la reacción para la formación del oxihidróxido de hierro, FeOOH (Villacís-García, Ugalde-Arzate, Vaca-Escobar, Villalobos, & Zanella, 2015).



5.2 Caracterización

5.2.1 Fisisorción de nitrógeno (SBET)

Este método es usado para determinar el área superficial y el tamaño de poro en el material mesoporoso sintetizado bajo acción del campo magnético en forma de polvo bajo condiciones de alto vacío y baja temperatura. El equipo usado es Autosorb-IQ2 (Quantachrome Instruments). En esta técnica se determina el volumen del gas nitrógeno, N_2 que es adsorbido por toda la superficie de la nanoestructura. Este método está basado en la teoría de Langmuir para obtener el área superficial a partir de las mediciones de la adsorción de las moléculas de gas formando multicapas en el material, estas capas no poseen una interacción entre ellas. Este método no provee una medida absoluta debido a que es afectada por los sitios en el material al que no acceden los átomos de nitrógeno (Baalousha & R. Lead, 2015).

5.2.2 Microscopía de electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento utilizado para obtener información superficial de sólidos orgánicos e inorgánicos como la observación de la morfología o la caracterización en la composición del material. El equipo usado para las imágenes en este trabajo fue el Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM- 6060LV.

El fundamento de este instrumento se basa en un haz de electrones que se produce por el calentamiento de un filamento metálico en la parte superior del microscopio. Los electrones producidos siguen su trayectoria hasta la muestra y el haz de electrones barre cierta área de la muestra; la interacción entre los electrones y la muestra produce electrones secundarios los cuales son acelerados y dirigidos hasta un detector en donde se convierte en una señal eléctrica. Dependiendo de la energía cinética que poseen se convierte en puntos de mayor y menor luminosidad sobre la imagen en blanco y negro obtenida. (Ribadeneira, 1998).

5.2.3 Difracción de rayos x de polvo (DRX)

La difracción de rayos x se empleó en este trabajo para la identificación cualitativa de los compuestos que forman las nanopartículas y sus fases cristalinas dentro de los poros de la SBA-15vg.

El equipo usado es un difractómetro modelo D8 Advance de Bruker con radiación Cu α con longitud de onda de 1.5406 Å. Esta técnica comienza con un patrón de interferencia de un haz de partículas cargadas que incide sobre la estructura atómica de la muestra, la interferencia es un efecto que se produce cuando la luz incide en una barrera como una rendija o abertura. La muestra en polvo es golpeada por este haz monocromático (con una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espacio entre los átomos del material. Los rayos X son dispersados por los átomos del material en diferentes direcciones algunos son eliminados y solo los rayos difractados que satisfacen las condiciones de la Ley de Bragg son los reforzados y los mismos que golpean ciertos planos cristalográficos. Finalmente, un difractómetro registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz (Askeland, 1998).

El modo de operación usado fue la difracción de incidencia rasante que este modo es utilizado para conocer la información cristalográfica de la superficie de las muestras. Esta técnica también es llamada de difracción electrónica de baja energía que debido a la baja energía

(10-100eV) el haz solo penetra la capa superficial y, por lo tanto, los planos cristalográficos más adentrados en el material serán de menor intensidad en el patrón de difracción (Poole Jr. & J. Owens, 2003).

5.2.4 Dispersión de rayos x a bajo ángulo (SAXS)

Este es un método no destructivo para el análisis estructural y morfológica de una muestra, este permite determinar la distribución de tamaño de nanopartículas o el contraste en la densidad de la muestra, por ejemplo, la porosidad de un material sólido (Álvarez-Láinez, Martínez-Tejada, & Jaramillo Isaza, 2019). El fenómeno físico se produce de la misma forma que el de difracción de rayos x: un haz de rayos x incide sobre una muestra con heterogeneidades y este haz es dispersado en ángulos pequeños de 2θ (normalmente de $0 - 10^\circ$). Las intensidades a las que se difractan los rayos x se debe a diferencias de densidad en la nanoescala encontradas en la superficie o entre dos superficies como en una lámina delgada (Albella J. M., 2003).

5.2.5 Espectrometría de fluorescencia de rayos x

La espectroscopía de fluorescencia de rayos x es una técnica no destructiva de carácter semicuantitativo que permite determinar la composición elemental de variedad de tipos de muestras en estado sólido o líquido, al igual que su concentración (Albella, Cintas, Miranda, & Serratos, 1993). El principio básico de esta técnica consiste en la generación de rayos x (rayos primarios) que irradian sobre una muestra, la cual emitirá radiaciones de longitud de onda mayor (secundarios). Esto ocurre cuando los rayos x primarios ionizan los átomos de los elementos en la muestra, sacando electrones de capas interna (Matteini & Moles, 2001). Como consecuencia se producen radiaciones características de estos elementos que son detectados para conocer su composición elemental, y al conocer la intensidad de estas radiaciones se determina su concentración.

5.2.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica de análisis térmico proporciona información de composición química y también puede medir alguna propiedad física en función de la temperatura. El equipo usado para realizar termogramas es el modelo Q500 de TA Instruments, con él se obtuvo información sobre el porcentaje del adsorbente soportado en el material de sílice mesoporoso. La muestra impregnada se colocó en una atmosfera controlada sobre una termobalanza la cual nos

proporciona información cuantitativa ya que detecta los cambios en la masa mientras la temperatura aumenta. Un termopar que está situado cerca del porta-muestras registra la temperatura y un sistema computarizado procesa y almacena los datos (A. Skoog, Holler, & R. Crouch, 2008).

5.2.7 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Esta técnica cuantitativa permite obtener información sobre el grado de cristalinidad, también es útil para clasificar cualitativamente los materiales por su temperatura de transición vítrea y los puntos de fusión. El equipo usado para caracterizar el material es el modelo Q2000 de TA Instruments. En el instrumento se mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y una referencia. Es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía ya sean procesos endotérmicos o exotérmicos (A. Skoog, Holler, & R. Crouch, 2008).

5.2.8 Espectroscopía micro-Raman

Es posible obtener información química e identificar la estructura orgánica u inorgánica de un material. Con esta técnica de análisis se identificó la especie y la fase del material obtenido en las nanopartículas. Al incidir un haz monocromático sobre la muestra se produce la dispersión de luz, la dispersión del tipo Raman el del tipo inelástica en la que un fotón excita a la molécula a un estado virtual (más bajo que una transición electrónica real) con una desexcitación y un cambio en la energía vibratoria propia de cada tipo de enlace y por lo tanto característica del material analizado (Kulkarni & Sulabha, 2014).

5.2.9 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La espectroscopía de absorción atómica (AAS, atomic absorption spectroscopy) es una técnica sensible para la identificación cuantitativa de elementos metaloides y metales. Esta técnica es utilizada para la cuantificación de arsénico en agua y así obtener el porcentaje de remoción en los experimentos de adsorción. Esta técnica está fundamentada en la absorción de energía de transición electrónica por parte de los átomos del analito que se encuentran atomizados en una llama, sin embargo, el estado excitado en el que están los átomos es inestable por lo que el átomo regresa a su estado fundamental de baja energía emitiendo una radiación específica. Un monocromador selecciona la longitud de onda del estudio y la señal se amplifica para su posterior lectura. (A. Skoog, Holler, & R. Crouch, 2008).

5.3 Experimento adsorción de arsénico en agua

Los ensayos de adsorción se realizaron con muestras de agua obtenidas de un medio natural del Estado de Guanajuato proporcionadas por Caminos de Agua A.C. y con muestras sintéticas elaboradas en el laboratorio bajo las condiciones experimentales mostradas en la **Tabla 5–2**. Para estas pruebas se pesaron 0.825 gr de la SBA-15vg y SBA-15vg impregnada, y se adicionaron en 150 ml de agua con arsénico en un vaso de precipitados; para los experimentos con agua contaminada en laboratorio se preparó una solución con reactivo estándar de arsénico (V). Se mantuvo en agitación durante 90 minutos y posteriormente se filtró el material sólido del líquido. El líquido filtrado fue almacenado y posteriormente analizado por absorción atómica en el laboratorio CENTRO DE SERVICIOS QUÍMICOS en el estado de Querétaro.

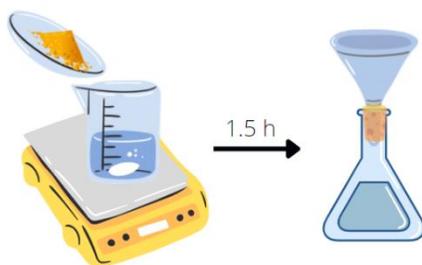


Figura 5–4. Diagrama explicativo de los experimentos de adsorción

El cálculo para obtener el porcentaje de remoción de arsénico del agua se efectuó restando la concentración inicial de arsénico en agua menos la concentración después de realizar el experimento de adsorción entre la concentración inicial. La ecuación se muestra a continuación:

$$\% \text{ remoción de As} = \frac{[As]_i - [As]_f}{[As]_i} \times 100$$

$[As]_i$ = Concentración inicial de arsénico

$[As]_f$ = Concentración final de arsénico

Tabla 5-2. Condiciones experimentales de los experimentos de adsorción de As de agua contaminada.

Condiciones experimentales	
pH	6.5
Tiempo de contacto (agitación)	90 min
Concentración de hierro en el adsorbente	11.3% en peso
Temperatura	25°C

6 Resultados y Discusión

6.1 Preparación de los materiales adsorbentes

El material sintetizado SBA-15vg fue impregnado con soluciones de nitrato de hierro e hidróxido de potasio aproximadamente al 11% en peso dando como resultado especies de hierro soportadas en el material mesoporoso como se ve en la **Figura 6-1**. Después de la primera impregnación con nitrato de hierro el material apenas había cambiado su color a uno ligeramente amarillo, posterior a su segunda impregnación, ahora con hidróxido de potasio el material saturado por las gotas obtenía un tono rojizo. Luego de mezclarse y del tratamiento térmico, el material se tornaba amarillo con algunos puntos de color café. Se determinó que además de la especie de hierro soportada también el producto secundario, nitrato de potasio KNO_3 , de la reacción descrita en la ecuación [1] se encontraba en el nanocompósito denominado Fe/SBA-15vg.



Figura 6-1. Impregnación por llenado de poro de especies de hierro en SBA-15vg

6.2 Caracterización de SBA-15vg y nanocompósito Fe/SBA-15vg

6.2.1 Propiedades texturales del adsorbente

La aplicación de un campo magnético por bobina toroidal fue una de las modificaciones en el método de preparación del material mesoporoso Santa Barbara Amorfa-15 (SBA-15), el material con tal modificación se denominó como **SBA-15vg**. El tiempo dado para la condensación de una SBA-15 reportada en la literatura es de 24 h (Palos-Barba, 2020), mientras que aplicando el campo magnético por 5 h se obtuvieron resultados texturales

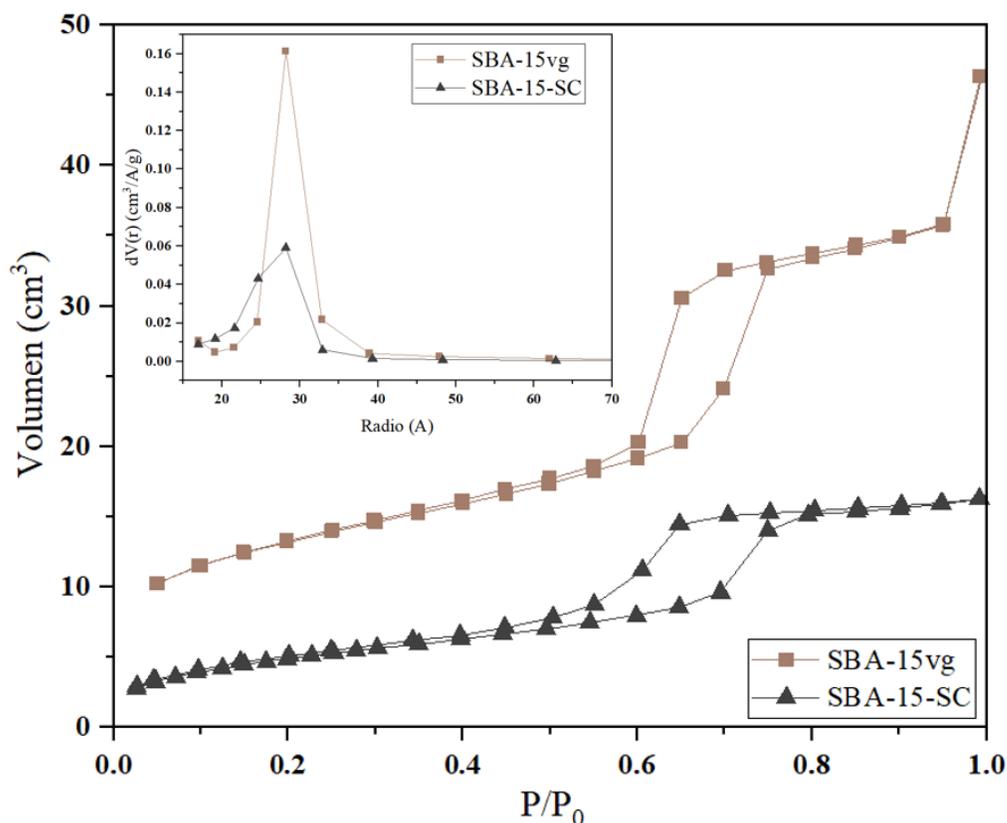


Figura 6–2. Isothermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro de los materiales SBA-15vg y SBA-15-SC.

Por la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM se analizó el nanocompuesto Fe/SBA-15vg con el objetivo de visualizar las nanopartículas de óxidos de hierro soportadas en el material SBA-15vg, las micrografías obtenidas se muestran en la **Figura 6–3**.

La morfología de la SBA-15vg similar a un prisma hexagonal se observa en la **Figura 6–3 a)** está morfología es atribuida al crecimiento del arreglo hexagonal de los poros como se muestra en el inciso c) de la misma figura. En la **Figura 6–3 b)** se pueden observar canales tubulares en el exterior del material, algunos de estos parecen estar formados por distintos fragmentos cilíndricos que varían en tamaño. Las flechas señalan las discontinuidades en los poros que son descritas en la literatura como delgadas paredes de sílice que ocurren porque las micelas recubiertas con el precursor de sílice no llegan a fusionarse con otras micelas debido a cambios en el grado de reticulación de la sílice. Las micelas al no fusionarse generan

poros constituidos por micelas globulares y cilíndricas, separadas por las antes mencionadas paredes delgadas de sílice (Kjellman, y otros, 2013). Se ha mencionado, además, que la reparación de estos defectos en la superficie están vinculados al tiempo en el proceso de formación, con un aumento del tiempo de reacción la cantidad de defectos es disminuida (Renchao, Dong, Lin, & Dongyuan , 2011).

En **Figura 6–3 c)** se señala con línea punteada el ordenamiento hexagonal de los poros y se midió el diámetro de algunos poros para lo que se obtuvieron medidas entre 5 y 6 nm lo cual coincide con el resultado en la **Tabla 6–1** de fisisorción de nitrógeno a 77 K. La **Figura 6–3 d)** muestra que en la superficie del material mesoporoso se encuentran nanopartículas con formas amorfas y de dimensiones entre 8 y 39 nm. Se señalaron con flechas dos interconexiones entre poros resultando en terminaciones curvas. La literatura reporta estas

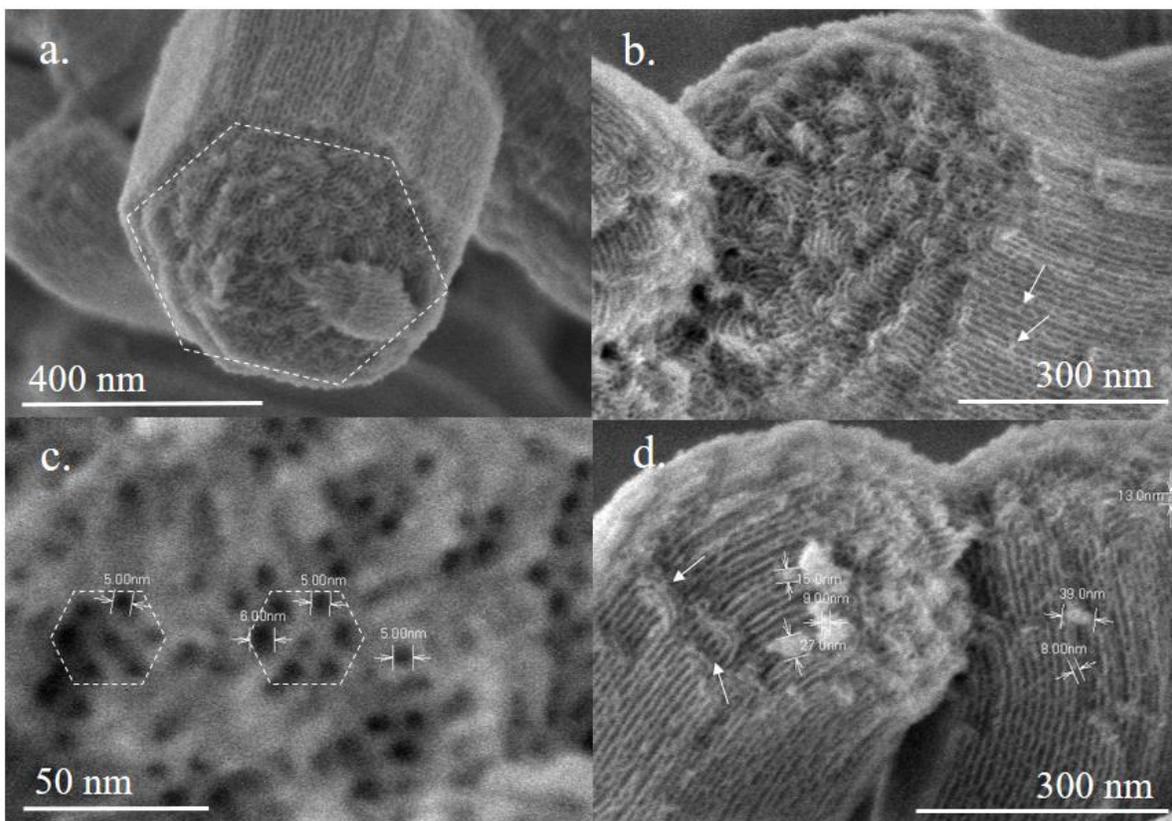


Figura 6–3. Imágenes de SEM del nanocompuesto Fe/SBA-15vg con diferentes aumentos, a) morfología similar a un prisma hexagonal, b) canales tubulares de la SBA-15vg, c) arreglo hexagonal y medida de diámetro de los poros y d) nanopartículas en la superficie del material de soporte.

terminaciones en SBA-15 como el resultado de diferentes velocidades de crecimiento de las micelas. Explican que las micelas que se encuentran en el centro y con menor velocidad de crecimiento que las micelas que las rodean provocan un cambio de dirección en las micelas que las rodean hasta ligarse y cerrar los extremos (Renchao, Dong, Lin, & Dongyuan , 2011) como se observa en la **Figura 6 – 3 d**).

El ordenamiento hexagonal del soporte mesoporoso se confirma con los resultados de difracción de rayos X a bajos ángulos en la **Figura 6-4** donde se aprecian las tres difracciones correspondientes a los índices (100), (110) y (200) de una mesoestructura hexagonal 2-D (p6m) lo que concuerda con lo reportado en la literatura (Renchao, Dong, Lin, & Dongyuan , 2011).

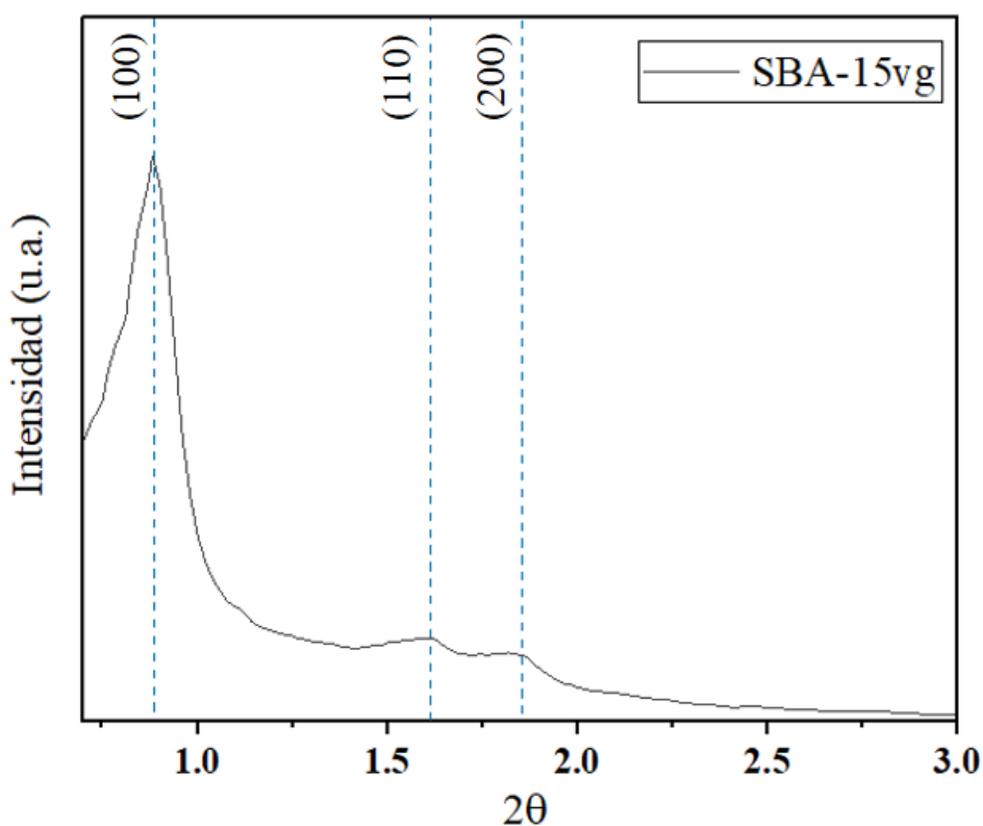


Figura 6–4. Patrón de difracción a bajos ángulos del material de soporte SBA-15vg.

6.2.2 Identificación de especies de hierro soportadas

Para identificar las especies de hierro soportadas, su fase y su cristalinidad en la sílice mesoporosa, se caracterizó por difracción de rayos X de polvos y por espectroscopía Raman.

La **Figura 6–5 a)** muestra el patrón de difracción de rayos x correspondiente al adsorbente Fe/SBA-15vg realizado con el modo de operación incidencia rasante por 30 min. El patrón de difracción es indefinido, típico de la SBA-15, al tratarse de un material amorfo. Además, el adsorbente muestra reflexiones correspondientes al producto secundario, nitrato de potasio KNO_3 (JCPDS 71-1558) las cuales son señaladas con flechas.

Este resultado se confirma con el espectro micro Raman que se muestra en la **Figura 6–5 b)** donde los picos en 710 , 1041 y 1358 cm^{-1} (Malka & Bar, 2016) señalados en el espectro son característicos del KNO_3 .

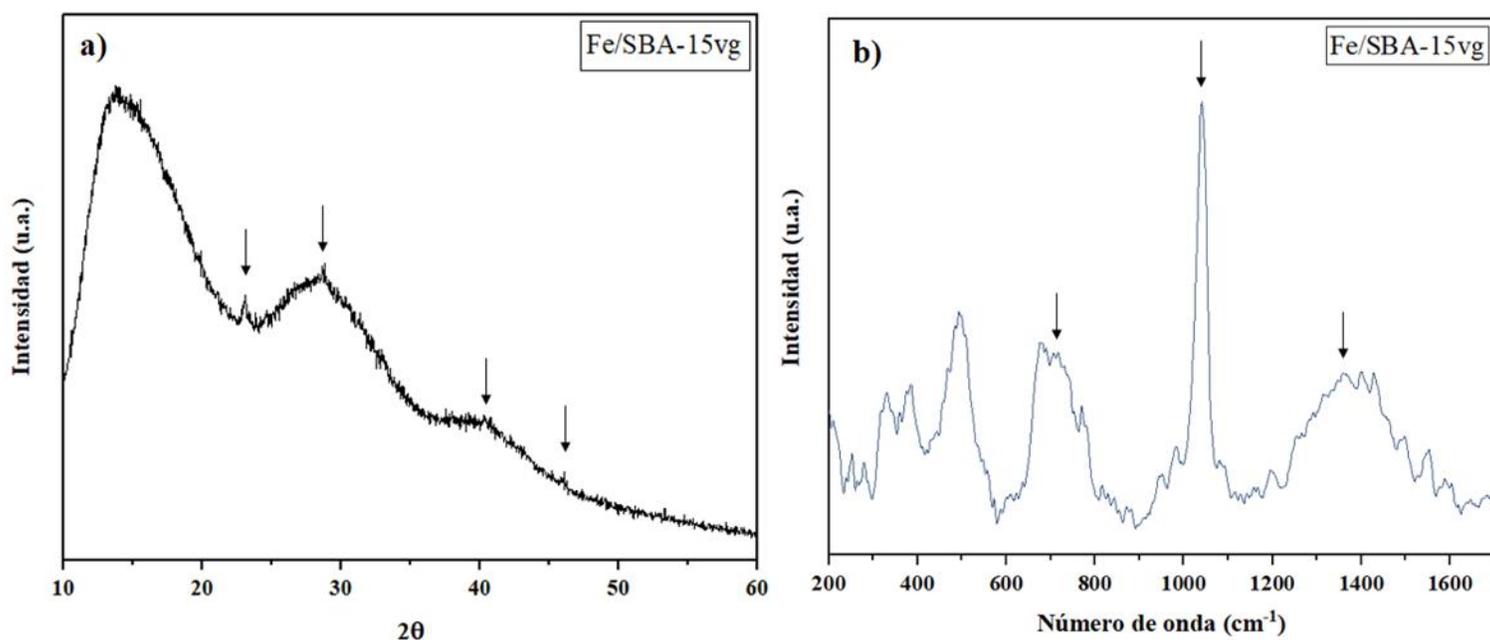


Figura 6–5. Caracterización del nanocompósito Fe/SBA-15vg antes del lavado: **a)** patrón de difracción de rayos X y **b)** espectro micro-Raman.

El adsorbente con carga metálica del 11% en peso muestra picos correspondientes a especies de hierro. En la **Figura 6–6 a)** se muestra el espectro Raman en un rango de 200 a 800 cm^{-1} del adsorbente aún sin ser lavado y se han señalado con flechas picos que identifican a oxihidróxidos de hierro como: goethita $\alpha\text{-FeO(OH)}$, akaganeita $\beta\text{-FeO(OH)}$ y ferrihidrita $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$. La **Figura 6–6 b)** y **c)** muestran la deconvolución de la señal para identificar picos correspondientes a estas fases de hierro y sus resultados se presentan en la **Tabla 6–2**.

Tabla 6–2. Número de onda de los oxihidróxidos identificados en el nanocompósito Fe/SBA-5vg.

Especie de hierro	Número de onda (cm^{-1})	Referencia
α -FeO(OH)	205, 247, 300, 386, 418, 481, 549	(Nieuwoudt, Comins, & Cukrowski, 2010)
β -FeO(OH)	314, 380, 549, 722	(Cornell & Schwertmann, 2006)
Fe ₁₀ O ₁₄ (OH) ₂	370, 510, 710	(Hanesch, 2009)

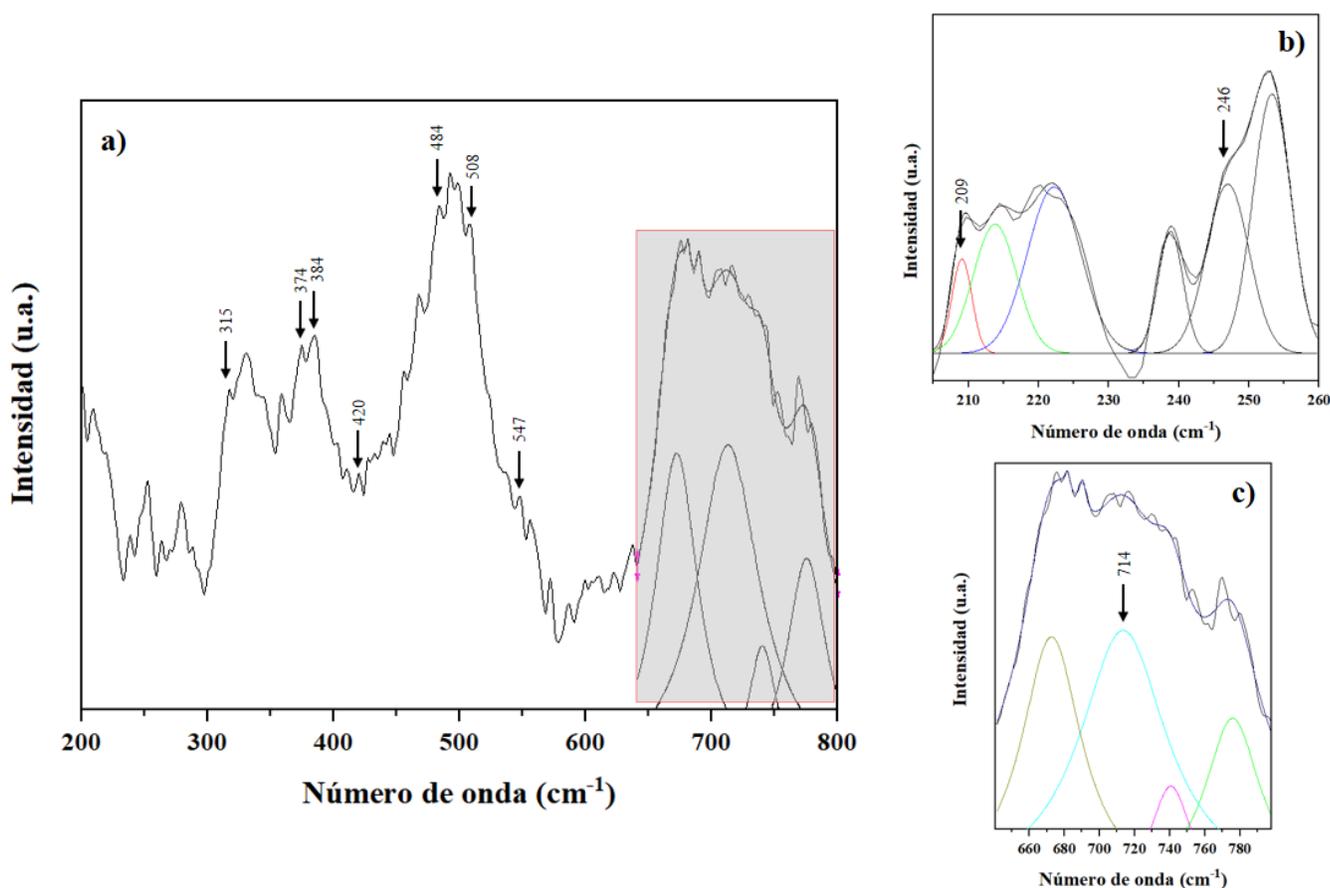


Figura 6–6. Espectro micro-Raman del nanocompósito Fe/SBA-15vg: **a)** acercamiento del espectro, **b)** deconvolución de señales en un rango de 210-260 cm^{-1} y **c)** en un rango de 650-800.

Para obtener mejores resultados, se realizó un lavado con agua desionizada del nanocompósito y posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente antes de su análisis.

En la **Figura 6–7** se presenta el patrón de difracción de rayos x del nanocompósito Fe/SBA-15vg después de ser lavado. En este se observan reflexiones correspondientes al hierro Fe (JCPDS 88-2324) y algunas reflexiones de potasio (JCPDS 01-0500). Las reflexiones en $\sim 63^\circ$ y $\sim 72^\circ$ podrían corresponder a la goethita reportada por Cornell y Schwertmann (Das, Hendry, & Essilfie-Dughan, 2013).

Del patrón de difracción de rayos X en la **Figura 6–7** se puede considerar que los oxihidróxidos de hierro soportados en la SBA-15vg son nanopartículas pequeñas y bastante dispersas por lo que no generan señales intensas.

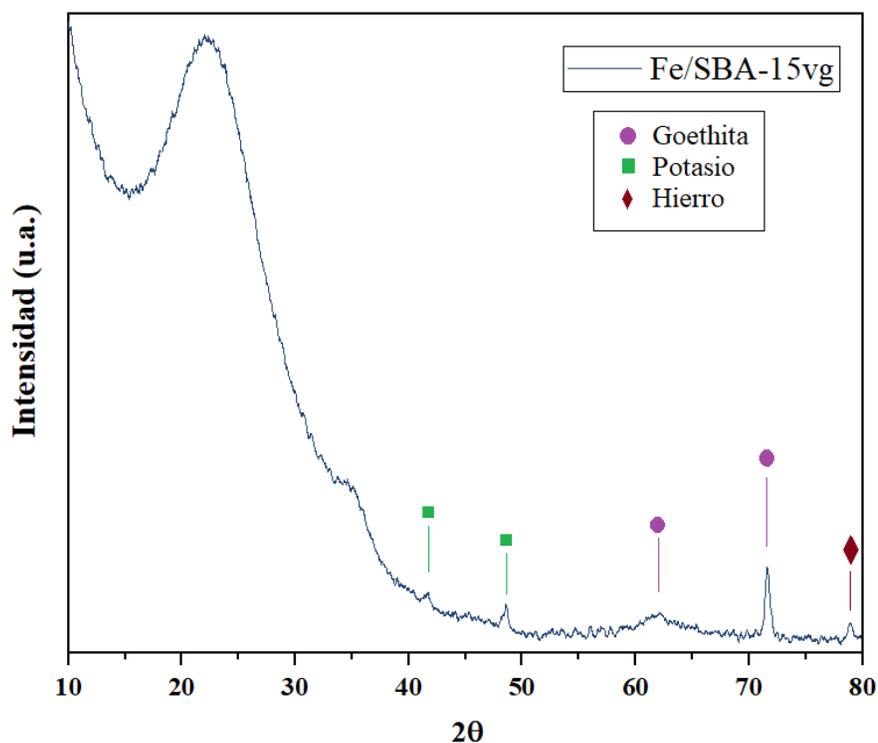


Figura 6 – 7. Patrón de difracción de rayos X del nanocompósito Fe/SBA-15g después del lavado.

La combinación resultante de especies de hierro se atribuye al tratamiento térmico en el envejecimiento del hierro. Se sabe que lo primero en formarse, después de la precipitación por la adición de la solución alcalina, es oxihidróxido férrico amorfo $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y mediante envejecimiento y otros factores se da lugar a diferentes estructuras cristalinas o

mezclas de estas. Algunos de estos factores son el pH y la temperatura (Acevedo-Sandoval, Ortiz-Hernández, Cruz-Sánchez, & Cruz-Chávez, 2004).

El tratamiento térmico al cual se sometió el nanocompósito fue de 110 °C por 24 h. Aunque para la formación de goethita el envejecimiento se ha reportado a 60 °C y con distintos periodos de calentamiento que van desde 24 h hasta 100 h (Villacís-García, Ugalde-Arzate, Vaca-Escobar, Villalobos, & Zanella, 2015). El material de soporte es aislante térmico por esta razón se decidió aumentar la temperatura de envejecimiento, sin embargo, las nanopartículas no solo se formaron al interior de los poros donde el material es aislante, sino que también en el exterior de los canales como se mostró en las imágenes de SEM.

Por lo tanto, el material se sometió a diferentes temperaturas de envejecimiento dependiendo del lugar en donde se formaron las nanopartículas. Las otras especies de hierro que se han identificado en el nanocompósito se les ha reportado su tratamiento térmico a 80° C por 24 h para la formación de la akaganeita (Yue, Jiang, Kaneti, & Yu, 2012) y para la formación de la ferrihidrita a 100°C por 24 h (Smith, y otros, 2012).

6.2.3 Análisis térmico del nanocompósito

Para la determinación del porcentaje en peso de las especies de hierro que están soportadas en el nanocompósito Fe/SBA-15vg se realizó un análisis termogravimétrico a 10°C por min. La **Figura 6–8** muestra una pérdida de peso del 5.6% desde temperatura ambiente hasta 100°C que corresponde a la deshidratación de la muestra. Posteriormente se visualiza una pérdida de peso del 11.6% entre 100°C – 550°C que corresponde a la especie de hierro, goethita en la muestra como se ha reportado anteriormente para este material (Kong & Wilson, 2017). El porcentaje de hierro soportado concuerda con los cálculos realizados de impregnación y con la aproximación cuantitativa de la caracterización con fluorescencia de rayos X en la **Tabla 6 – 3**. Cabe remarcar que el nanocompósito muestra señales de K en el análisis de fluorescencia de rayos X ya que se produce KNO₃ como producto secundario de la reacción [1].

Tabla 6 – 3. Porcentaje en peso de los óxidos en el nanocompósito Fe/SBA-15vg por fluorescencia de rayos X.

	Concentración
SiO₂	78.8%
Fe	11.42%
KNO₃	9.77%

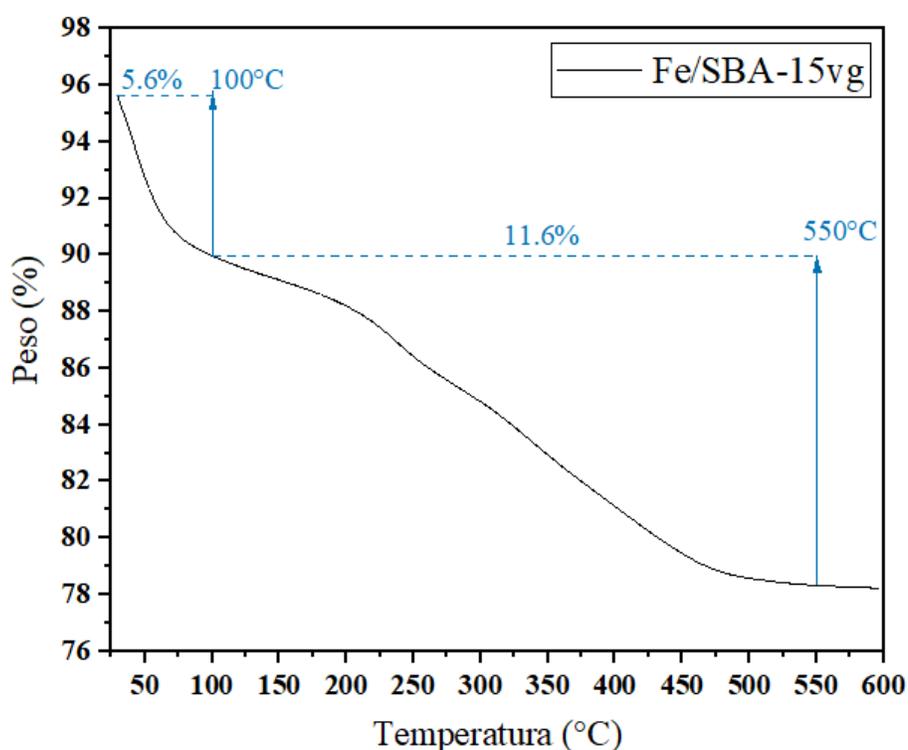


Figura 6 – 8. Análisis termogravimétrico TGA del nanocompósito Fe/SBA-15vg.

El análisis DSC se realizó en una rampa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un rango de temperatura de 30°C a 500°C de la muestra de Fe/SBA-15vg. El termograma en la **Figura 6–9** muestra un pico endotérmico en 78.9°C que corresponde a la evaporación del agua absorbida superficialmente por el material. El pico endotérmico a 175°C se atribuye a la eliminación del agua y a la descomposición térmica del oxihidróxido de hierro, FeOOH para formar hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aunque se ha reportado la deshidroxilación del FeOOH a 160°C (Liu,

Zheng, Shi, Zeng, & Xia, 2015) se considera que está variación en la temperatura puede ser causada por la propiedad de aislante térmico del material de soporte SBA-15vg.

Lo que corresponde al pico exotérmico en 265°C es atribuido a la deshidroxilación de la goethita aunque se ha reportado en temperaturas ligeramente más altas como 273°C (Landers, Gilkes, & Wells, 2009), se ha evaluado que la temperatura de deshidroxilación varía con respecto al tamaño de partícula y otros factores (Cornell & Schwertmann, 2003).

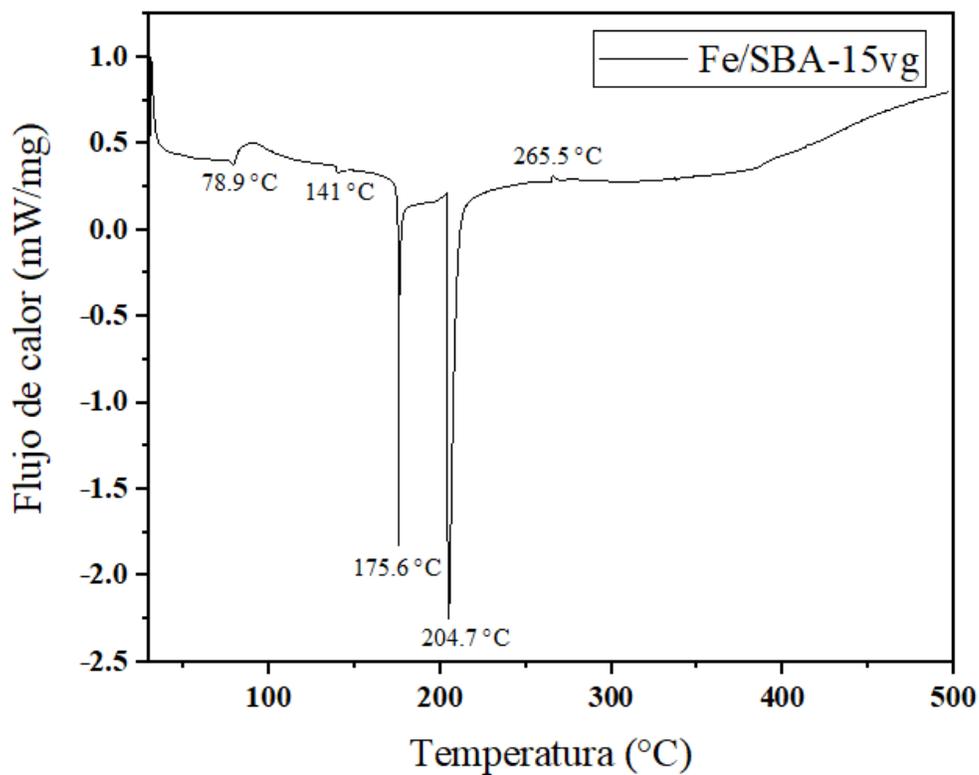


Figura 6 – 9. Curva DSC del nanocompósito Fe/SBA-15vg

6.3 Experimentos de adsorción

Los resultados de la cuantificación de arsénico en las soluciones antes y después del proceso de adsorción por 90 min con los materiales preparados se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** El agua proveniente de un pozo en Guanajuato contenía una concentración inicial de 0.007 mg/L de arsénico (V); se realizó un experimento blanco en donde el material mesoporoso sin impregnar SBA-15vg no adsorbió arsénico. Por otro lado, en los experimentos de adsorción con el nanocompósito Fe/SBA-15vg, se obtuvo una remoción mayor al 70%, cuya estimación se plantea así debido a que el instrumento detectó una concentración <0.002 mg/L lo que indica que el resultado es menor al límite de práctico de cuantificación del equipo utilizado.

A pesar de que la concentración de As(V) en el agua de pozo se encuentra por debajo de la norma mexicana la NOM-127-SSA1-1994 se demuestra que en concentraciones bajas de As(V) en agua el adsorbente Fe/SBA-15vg es capaz de remover más del 70% incluso en la presencia de otros iones. La muestra de agua de pozo contenía otros iones como el Cd, Cu y Pb, tales iones tienen el antecedente de ser adsorbidos por la goethita (Forbes, Posner, & Quirk, 1979).

En cuanto a los experimentos de adsorción de As (V) con agua contaminada en laboratorio la concentración inicial de arsénico fue de 0.701 mg/L aumentando la concentración de arsénico en el experimento con agua de pozo para así determinar la eficiencia del adsorbente en concentraciones más altas aproximadas a 1 ppm. El experimento blanco arrojó resultados positivos en cuanto a la adsorción de arsénico obteniendo un porcentaje de remoción del 37%. El porcentaje de remoción para el material adsorbente Fe/SBA-15vg fue de más del 73% lo cual indica que el adsorbente es eficiente para agua con concentraciones de arsénico 100 veces mayores que las encontradas en agua de pozo, aunque no lo suficiente para cumplir con la norma mexicana la NOM-127-SSA1-1994.

En la **Figura 6–8** se puede comparar los resultados de los experimentos blanco. El experimento blanco realizado con agua de pozo, no adsorbió As del agua mientras que el experimento blanco con agua contaminada en laboratorio adsorbió 37% de As del agua. Esto se atribuye a que el agua contaminada en el laboratorio no contenía otros iones que competían con el arsénico para su adsorción como los que se encontraban en el agua de pozo.

Tabla 6–4. Concentraciones finales de As en las muestras de agua posterior al proceso de adsorción en 90 minutos. Resultados obtenidos mediante absorción atómica.

Experimento	Concentración inicial (mg/L)	Muestra	Concentración final (mg/L)	% Remoción de As
Agua contaminada de pozo	0.007	SBA-15vg	0.007	0
		Fe/SBA-15vg	<0.002*	>71.42
Agua contaminada de laboratorio	0.701	SBA-15vg	0.4375	37.589
		Fe/SBA-15vg	0.1875	73.537

* 0.002 mg/L corresponde al límite de detección del equipo utilizado para analizar las muestras.

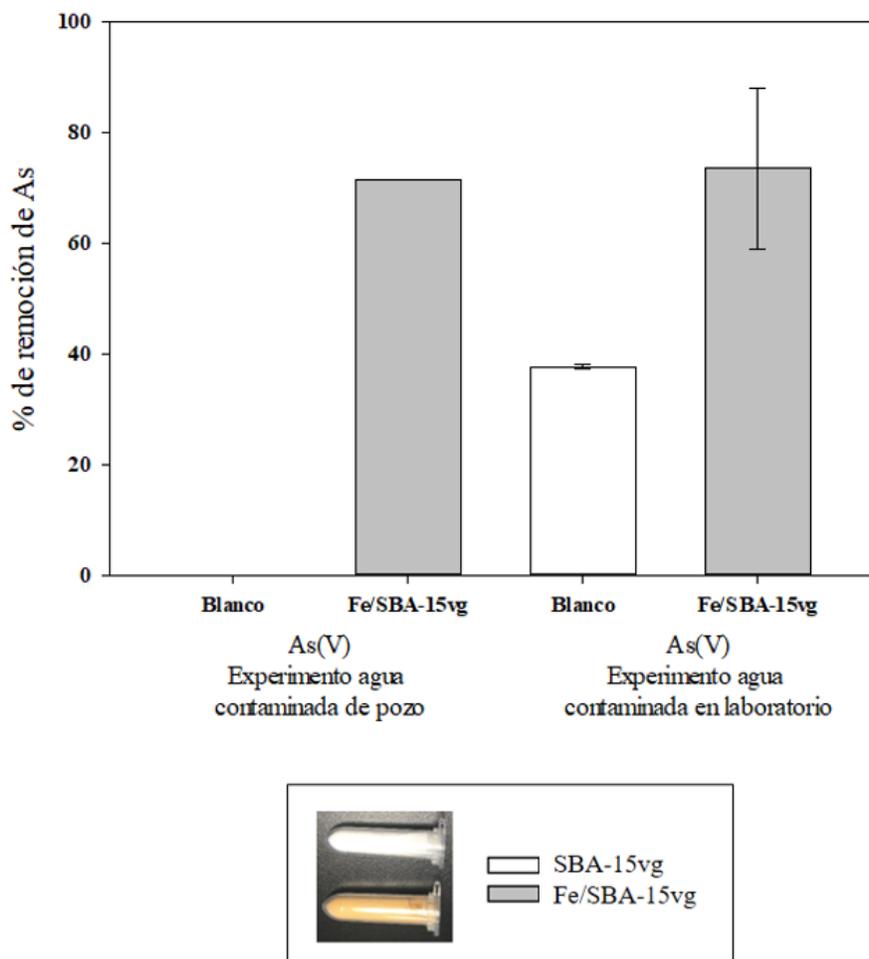


Figura 6–10. Eficiencia de adsorción de SBA-15vg y del nanocompósito Fe/SBA-15vg para concentración de As(V) de 0.007 mg/L y 0.7 mg/L

7 Conclusiones

Se incorporó exitosamente un campo magnético en la síntesis sol-gel, 1 h después de la formación del sol y 5 h después de la adición del precursor de sílica TEOS, de un material tipo SBA-15. Este material se denominó SBA-15vg y sus propiedades texturales se compararon con un material sintetizado con la misma metodología, pero sin campo magnético. El área superficial del material mesoporoso SBA-15vg, se incrementó con la incorporación del campo magnético y tiene una distribución uniforme del tamaño de poro a comparación con el material sintetizado sin campo magnético.

Se conservaron propiedades típicas del material de soporte, como su diámetro de poro, la distribución hexagonal de poros y una considerable área superficial, con una reducción del 16% en el tiempo de síntesis del material de soporte.

Las micrografías de SEM exponen un material con ordenamiento hexagonal de poros y canales tubulares con discontinuidades. Aparecen, además interconexiones entre poros que se observan como terminaciones curvas. Estos defectos en los poros del material SBA-15vg son resultado de cambios en el grado de reticulación de la sílice como se ha explicado en la literatura.

Se obtuvo una mezcla de oxihidróxidos de hierro soportados, entre ellos se encontraba la fase de mayor interés para esta investigación, goethita α -FeOOH identificada por medio de difracción de rayos X y espectroscopía micro-Raman. La formación de distintas especies se atribuye a la propiedad aislante de la SBA-15, por lo que, en el tratamiento térmico la temperatura era distinta dentro de los poros y fuera del material. En conclusión, el envejecimiento de las especies de hierro soportadas fueron resultado del envejecimiento a distintas temperaturas sobre el soporte.

Como resultado el adsorbente obtuvo porcentajes de remoción mayores al 70% para el arsénico (V) con concentraciones iniciales de 0.007mg/L en agua de pozo y 0.701 mg/L en agua preparada en laboratorio. Por lo que la eficiencia del adsorbente a concentraciones bajas y altas, sin modificar el pH se mantuvo. Por sí mismo el material de soporte sin las nanopartículas de las especies de hierro puede remover As(V) con un porcentaje mayor al 30% en agua contaminada en laboratorio. Cabe resaltar que, aunque la muestra recolectada de agua de un pozo en Guanajuato tenía una concentración de arsénico por debajo de la norma

mexicana NOM-127-SSA1-1994 el porcentaje de adsorción fue de más del 70% aún en presencia de otros iones.

8 Bibliografía

- Castro de Esparza , M. (2006). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública. *International Congress. Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*, 20-24.
- A. Skoog, D., Holler, F., & R. Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning Editores S.A. de C.V.
- Acevedo-Sandoval, O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., & Cruz-Chávez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Lationoamericana*, 485-497.
- Albella, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Albella, J., Cintas, A., Miranda, T., & Serratos, J. (1993). *Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Álvarez-Láinez, M. L., Martínez-Tejada, H. V., & Jaramillo Isaza, F. (2019). *Nanotecnología. Fundamentos y aplicaciones*. Medellín, Colombia: Editorial Universidad de Antioquia.
- Arreguín Cortés, F., Chávez Guillén, R., Soto Navarro, P., & Smedley, P. (2010). Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México. *Revista Tlaloc AMH*, 1-11.
- Askeland, D. R. (1998). *CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES*. International Thomson Editores.
- Attinti, R., Sarkar, D., Barrett, K., & Datta, R. (2015). Adsorption of arsenic(V) from aqueous solutions by goethite/silica nanocomposite. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 3905 - 3914.

- Basu, A., Saha, R., Saha, T., Ghosh, & Saha, B. (2014). A review on n sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Research on Chemical Intermediates*, 447-485.
- Budimirović, D. (2017). Efficient As(V) removal by A-FeOOH and A-FeOOH/A-MnO₂ embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 75-86.
- Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., & Litter, M. (2008). *Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana*. Buenos Aires, Argentina: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo.
- Calvo, G. (2021). *Historia del arsénico. Mineralogía, física, química e historia del elemento más mortal y literario de la tabla periódica*. Guadalmazán.
- Castro de Esparza, M. (2006). Estudio, caracterización y diseño de biorreactor para su incorporación en planta de abatimiento de arsénico y antimonio de ecometales. *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*.
- Chen, M.-L., Sun, Y., Huo, C.-B., Liu, C., & Wang, J.-H. (2015). Akaganeite decorated graphene oxide composite for arsenic adsorption/removal and its preconcentration at ultra-trace level. *Chemosphere*, 52-58.
- Chuang, Y.-H., Chen, T.-Y., Tian, Y., Li, H., & Wang, M.-K. (2015). Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies. *Environmental Science and Technology*, 7726-7734.
- Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. (31 de Diciembre de 2017). *Gobierno de México*. Obtenido de Principales Factores de Riesgo para la Salud Humana: <https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/salud-ambiental>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2006). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley.
- Cornell, R., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron -Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.

- Das, S., Hendry, M. J., & Essilfie-Dughan, J. (2013). Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions. *Applied Geochemistry*, 185-193.
- Dipankar, C., Sushant K. , S., Rashid, M., & Mahmudur Rahman, M. (2018). *Arsenic: Occurrence in Groundwater*. In book. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.10634-7
- Dixit, S., & Hering, J. (2003). Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals. *Environmental science & technology*, 4182-4189.
- Dzombak, D., & Morel, M. (1990). *Surface complexation modeling*. New York: Wiley & Sons.
- Esparza, M. L. (2006). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública. *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*.
- Fang, Q.-R., Makal, T., Young, M., & Zhou, H.-C. (2010). Recent advances in the study of mesoporous metal-organic frameworks. *Comments on Inorganic Chemistry*.
- Fonseca-Correa, R. A., Murillo-Acevedo, Y. S., Giraldo-Gutierrez, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2016). Microporous and Mesoporous Materials in Decontamination of Water Process. *Intech*, 143-163.
- Forbes, E., Posner, A., & Quirk, J. (1979). THE SPECIFIC ADSORPTION OF DIVALENT Cd, Co, Pb AND Zn ON GOETHITE. *European Journal of Soil Science*.
- Frederick, P., Kenneth, B., & Chien-Jen, C. (1994). Health implications of arsenic in drinking water. *Journal AWWA.*, 52-63.
- Gallegos-Garcia, M., Ramírez-Muñiz, K., & Song, S. (2011). Arsenic Removal from Water by Adsorption Using Iron Oxide Minerals as Adsorbents: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 301-315.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., & Rovira, M. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 575-580.

- Hanesch, M. (2009). Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 941–948. doi:10.1111/j.1365-246x.2009.04122.x
- Hernández-Flores, H., Pariona, N., Herrera-Trejo, M., Hdz-García, M. H., & Mtz-Enriquez, A. I. (2018). Concrete/maghemite nanocomposites as novel adsorbents for arsenic removal. *Journal of Molecular Structure*, 9-16.
- Huang, J., Voegelin, A., Pombo, S., & Lazzaro, A. (2011). Influence of arsenate adsorption to ferrihydrite, goethite, and boehmite on the kinetics of arsenate reduction by *Shewanella putrefaciens* strain CN-32. *Environmental Science and Technology*, 7701-7709.
- Iliná, A., Martínez-Hernández, J., Segura-Ceniceros, E., Villareal-Sánchez, J., & Gregorio-Jáuregui, K. (2009). Biosorción de Arsénico en materiales derivados de Maracuyá. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 201-216.
- Kjellman, T., Asahina, S., Schmitt, J., Impéror-Clerc, M., Terasaki, O., & Alfredsson, V. (2013). Direct Observation of Plugs and Intrawall Pores in SBA-15 Using Low Voltage High Resolution Scanning Electron Microscopy and the Influence of Solvent Properties on Plug-Formation. *Chemistry of Materials*, 4105-4112.
- Kong, D., & Wilson, L. (2017). Synthesis and Characterization of Cellulose Goethite Composites and their Adsorption Properties with Roxarsone. *Carbohydrate Polymers*, 282-294.
- Krumova, K., Nikolovska, M., & Groudeva, V. (2008). Isolation and Identification of Arsenic-Transforming Bacteria from Arsenic Contaminated Sites in Bulgaria. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 721-728.
- Kulkarni, & Sulabha, K. (2014). *Nanotechnology : Principles and Practices*. New York: Springer International Publishing.
- Kumar Raul, P., Rekha Devi, R., Umlong, I. M., Jyoti Thakur, A., Banerjee, S., & Veer, V. (2014). Iron oxide hydroxide nanoflower assisted removal of arsenic from water. *Materials Reserch Bulletin*, 360-368.

- Landers, M., Gilkes, R., & Wells, M. A. (2009). Rapid dehydroxylation of nickeliferous goethite in lateritic nickel ore: X-ray diffraction and TEM investigation. *Clays and Clay Minerals*, 751-770.
- Liu, J., Zheng, M., Shi, X., Zeng, H., & Xia, H. (2015). Amorphous FeOOH Quantum Dots Assembled Mesoporous Film Anchored on Graphene Nanosheets with Superior Electrochemical Performance for Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, 919–930.
- Malka, I., & Bar, I. (2016). Line-scan Raman spectroscopy for detection and imaging of explosives traces by a compact Raman spectrometer. *Applied Physics B*.
- Mamindy-Pajany, Hurel, Y., Marmier, C., & Rómeo, N. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 876-881.
- Mamindy-Pajany, Y. (2011). Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 93-99.
- Matteini, M., & Moles, A. (2001). *Ciencia y restauración . Método de investigación*. Andalucía: Editorial Nerea.
- McCusker, L., Liebau, F., & Englehardt, G. (2003). Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001): Physical chemistry Division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 3-13.
- Monárrez-Cordero, B., Amézaga-Madrid, P., Antúnez-Flores, W., & Leyva-Porras, C. (2014). Highly efficient removal of arsenic metal ions with high superficial area hollow magnetite nanoparticles synthesized by AACVD method. *Journal of Alloys and Compounds*, 520-525.
- Móran Martínez, J., & García Salcedo, J. J. (2016). *Arsénico. Perspectiva epidemiológica ambiental y de salud*. México: Fontamara.

- Nieuwoudt, M. K., Comins, J. D., & Cukrowski, I. (2010). The growth of the passive film on iron in 0.05 M NaOH studied in situ by Raman micro-spectroscopy and electrochemical polarisation. Part I: near-resonance enhancement of the Raman spectra of iron oxide and oxyhydroxide compounds. *Journal of Raman*, 1335-1339.
- Organización Mundial de la Salud. (15 de Febrero de 2018). *Organización Mundial de la Salud*. Obtenido de <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- Palos-Barba, V. (2020). *Adsorción de arsénico en agua por medio de nanopartículas de óxido férrico soportadas en una matriz mesoporosa SBA-15*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, Qro.
- Peacock, C. L., & Sherman, D. M. (2004). Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2623 - 2637.
- Poole Jr., C., & J. Owens, F. (2003). *Introducción a la Nanotecnología*. Barcelona: Editorial REVERTÉ.
- Renchao, C., Dong, G., Lin, S., & Dongyuan , Z. (2011). Direct imaging of the layer-by-layer growth and rod-unit repairing defects of mesoporous silica SBA-15 by cryo-SEM. *Journal of Materials Chemistry*, 17371-17381.
- Ribadeneira, D. E. (1998). *Microscopía electrónica: Fundamentos, Teoría y Aplicaciones*. Tesis de linceiatura, escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería, Quito.
- Santini, J., & vanden Hoven, R. (2004). Molybdenum-Containing Arsenite Oxidase of the Chemolithoautotrophic Arsenite Oxidizer NT-26. *JOURNAL OF BACTERIOLOGY*, 1614–1619.
- Santini, J., Sly, L., Schnagl, R., & Macy, J. (2000). A New Chemolithoautotrophic Arsenite-Oxidizing Bacterium Isolated from a Gold Mine: Phylogenetic, Physiological, and Preliminary Biochemical Studies. *Applied and Enviromental Microbiology*, 92-97.
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2008). *Principios de análisis instrumental*. México, D.F.: Cengage Learning Editores.

- Smith, S., Page, K., Kim, H., Campbell, B., Boerio-Goates, J., & Woodfield, B. (2012). Novel Synthesis and Structural Analysis of Ferrihydrite. *Inorganic Chemistry*, 6421-6424.
- Solozhenkin, P., & Deliyanni, E. (2003). Removal of As(V) ions from solution by akaganeite B-FeOOH nanocrystals. *Journal of Mining Science*, 287 - 296.
- Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press.
- Tapia, J., Murray, J., Ormachea, M., Tirado, N., & Nordstrom, D. (2019). Origin, distribution and geochemistry of arsenic in the Altiplano-Puna plateau of Argentina, Bolivia, Chile, and Perú. *Sci. Total Environ.*, 309-325.
- Tsai, S.-L., Singh, S., & Chen, W. (2009). Arsenic metabolism by microbes in nature and the impact. *ELSEVIER*, 659–667.
- Tuutujärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., & Chen, G. (2009). As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 1415 - 1420.
- Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., & Zanella, R. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 433-446.
- Yue, J., Jiang, X., Kaneti, Y., & Yu, A. (2012). Deposition of gold nanoparticles on B-FeOOH nanorods for detecting melamine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204-212.
- Zanella, R. (2005). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano* , 2039-2039.
- Zhang, X., Fang, X., Li, J., Pan, S., Sun, X., Shen, J., . . . Zhao, S. (2018). Developing new adsorptive membrane by modification of support layer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 760-768.
- Zhiqing, L., Lianbin, W., Jianxiong, J., & Qiu, C. (2010). *Periodic mesoporous organosilicas (PMOs)*. Singapore: Springer Series in Materials Science .

