



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS
DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL
MESOPOROSO MULTIFUNCIONAL A BASE DE SÍLICE
PARA ADSORBER IONES DE METALES PESADOS EN
SOLUCIONES ACUOSAS

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestra en Ingeniería Química

PRESENTA:

Jaret Wendolyn Varela Pérez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis

Octubre, 2024



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: Jaret Wendolyn Varela Pérez

Matrícula: 222470214

Nombre del director: DR. HERIBERTO HERNÁNDEZ COCOLETZI

Nombre del codirector: DR. JENARO LEOCADIO VARELA CASELIS

Título de la Tesis:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL MESOPOROSO MULTIFUNCIONAL A BASE DE SÍLICE
PARA ADSORBER IONES DE METALES PESADOS EN SOLUCIONES ACUOSAS"**

Comisión Revisora:

Presidente: Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Firma: 

Secretario: Dr. Efraín Rubio Rosas

Firma: 

Vocal (1): Dr. Lidia Esmeralda García Díaz

Firma: 

Vocal (2): Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi

Firma: 

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.**

Fecha de examen: 8 de noviembre de 2024

Hora: 11 am

Día de la semana: Viernes

Lugar: FIQ7 - 302





Oficio: FIQ/SIEP/055/2024

Mtro. Ricardo Valderrama Valdez
Director de la Dirección de Administración Escolar
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
PRESENTE

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química sustentará la:

I.Q. Jaret Wendolyn Varela Pérez

perteneciente a la generación 2022 con número de matrícula 222470214 y cuyo tema de tesis es: "Síntesis y caracterización de un material mesoporoso funcional a base de sílice para adsorber iones de metales pesados en soluciones acuosas".

Dicho jurado está integrado por:

JURADO

| | |
|------------|----------------------------------|
| Presidente | Dr. José Alberto Galicia Aguilar |
| Secretario | Dr. Efraín Rubio Rosas |
| Vocal | Dra. Lidia Esmeralda García Díaz |
| Vocal | Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi |

Asimismo, comunico a usted que la alumna cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado, y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN: 8 de noviembre de 2024
HORA: 11:00 horas
LUGAR: Edificio FIQ7/301
DÍA: Viernes

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,
"Pensar bien, para vivir mejor"
H. Puebla de Z. a 18 de octubre de 2024

Dra. Esmeralda Vidal Robles
Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. Archivo
E-mail: esmeralda.vidal@correo.buap.mx

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

RESUMEN

Los materiales mesoporosos tienen el potencial de ser utilizados en diversas áreas, como catálisis, adsorción de agentes contaminantes, liberación controlada de fármacos, entre otras. En este trabajo se reporta la síntesis de sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol y grupos amina. La sílice mesoporosa se sintetizó empleando el método sol-gel; se utilizó como precursor tetraetil ortosilicato (TEOS) y como agente tensioactivo pluronic P123 a concentraciones de 1, 2 y 4%. El material obtenido se funcionalizó por el método de injerto; usando (3-mercaptopropil)trimetoxisilano y (3-aminopropil)trimetoxisilano, como precursores de grupos tiol y amina, respectivamente. Mediante difracción de rayos X se confirmó la síntesis de una sílice amorfa en $2\theta = 23.57$. Mediante análisis de BET se determinaron áreas superficiales de hasta $694.81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier se mostró que los grupos funcionales tiol y amina están presentes en la sílice mesoporosa funcionalizada, con bandas de absorción en 2565 cm^{-1} y 1567 cm^{-1} , respectivamente. El análisis EDS reveló la presencia de azufre y nitrógeno correspondiente a la presencia de grupos funcionales tiol y amina, respectivamente. Mediante SEM se observó el cambio en la morfología de la sílice mesoporosa antes y después de la funcionalización; se hallaron estructuras en forma de tubos corrugados cuya longitud promedio aumentó de 4.64 a $4.95 \mu\text{m}$ con la funcionalización con grupos tiol, mientras que se observó la formación de esferas de $4.69 \mu\text{m}$ de diámetro al funcionalizar con grupos amina. Por último, en el análisis de TGA se observó la pérdida de masa debido a la degradación de la cadena orgánica de los agentes acoplantes.

La sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol y amina se usó como adsorbente de Cu^{2+} , la cuantificación se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica. Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos lineales de Langmuir y de Freundlich; se encontró que la sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol se ajustó a los dos modelos, mientras que la funcionalizada con grupos amina se ajustó únicamente al modelo de Langmuir. Se halló que la sílice mesoporosa funcionalizada con grupos amina tiene mayor capacidad de adsorción, ya que removió hasta el 99.7% de Cu^{2+} ; el mayor porcentaje de adsorción ocurre dentro de los primeros 15 minutos. La cinética del proceso de adsorción reveló que las muestras SMPT1 y SMPA1, se ajustan mejor a un modelo cinético de pseudo-segundo orden. Los resultados obtenidos permiten proponer a los adsorbentes sintetizados para la remoción de Cu^{2+} de soluciones acuosas.

DEDICATORIAS

A Dios. Me amas y me abrazas aun cuando no lo busco, Tu gracia en mi vida es tan abundante que nunca lo entenderé. Me has permitido ver la creatividad con la que creaste el universo, eso hace darme cuenta cuan detallista fuiste el día de la creación y al momento de pensar en mí.

A mis papás. Nunca me van a alcanzar las palabras para agradecerles todo lo que han hecho por mí, el hogar que han construido es un bálsamo en tiempos de tribulación. Son el reflejo del amor de Dios a mi vida más palpable que tengo, espero poder ser igual de valiente que ustedes cuando tenga miedo y saber perseverar en los momentos difíciles. Me esforzaré porque mi vida refleje todo lo bueno que son.

A mi hermana Nadi. Tu vida es un ejemplo de excelencia para todos los que te rodean, estas llena de sabiduría, tus consejos son una brújula para todos los que te escuchan, nos ayudan a no perdernos.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi por su asesoría constante a lo largo de este proyecto de tesis, por todo el apoyo y confianza brindada, por estar siempre pendiente y por su dedicación para que culminar este trabajo.

Al Dr. Jenaro Leocadio Varela Caselis, por su guía y paciencia a lo largo de este proceso, por todas las revisiones y correcciones para poder terminar esta tesis, así como su tiempo para concluir satisfactoriamente.

Al Dr. Efraín Rubio Rosas, por sus contribuciones para la elaboración de esta tesis.

A la Dra Lidia Esmeralda García Díaz, por sus conocimientos y sugerencias para el desarrollo de este trabajo, así como su apoyo para el análisis de adsorción física de nitrógeno.

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar, por todas las observaciones y correcciones a lo largo de esta tesis.

A la Dirección de Innovación y Transferencia del Conocimiento (DITCO-BUAP) por brindarme acceso a sus instalaciones y equipos, los cuales fueron imprescindibles para la realización de esta investigación.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y a la Facultad de Ingeniería Química por dejarme ser parte de su comunidad académica, por ser el pilar de mi formación profesional.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada No. 824018.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrados (VIEP-BUAP) por el apoyo otorgado.

ÍNDICE GENERAL

| | <i>Página</i> |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|
| RESUMEN | 2 |
| DEDICATORIAS | 3 |
| AGRADECIMIENTOS | 4 |
| ÍNDICE GENERAL | 5 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 8 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 11 |
| | |
| INTRODUCCIÓN | 12 |
| | |
| CAPÍTULO I. ANTECEDENTES | 14 |
| 1.1. Materiales mesoporosos | 14 |
| 1.1.1. Métodos de síntesis de materiales mesoporosos | 14 |
| 1.2. Surfactantes | 16 |
| 1.3. Método sol-gel para la obtención de sílice mesoporosa | 18 |
| 1.4. Funcionalización de sílice mesoporosa | 20 |
| 1.5. Isotermas de adsorción | 22 |
| 1.6. Técnica de Brunauer, Emmet y Teller | 25 |
| 1.7. Modelos de isoterma y cinética de adsorción | 26 |
| 1.7.1. Modelo de isoterma de adsorción de Langmuir | 26 |
| 1.7.2. Modelo de isoterma de adsorción de Freundlich | 27 |
| 1.7.3. Modelo de pseudo-primer orden | 27 |
| 1.7.4. Modelo de pseudo-segundo orden | 28 |
| 1.8. Estado del arte | 28 |
| | |
| CAPÍTULO II. METODOLOGÍA | 30 |
| 2.1. Síntesis de sílice mesoporosa por el método de sol-gel | 30 |
| 2.2. Funcionalización de la sílice mesoporosa con grupos tiol y amina | 32 |
| 2.3. Experimentos de adsorción de Cu ²⁺ | 34 |

| | | |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.1. | Isotermas de adsorción | 34 |
| 2.3.2. | Cinética de adsorción | 35 |
| 2.4. | Técnicas de Caracterización | 37 |
| 2.4.1. | Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier | 37 |
| 2.4.2. | Difracción de rayos X | 37 |
| 2.4.3. | Adsorción física de nitrógeno | 38 |
| 2.4.4. | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 38 |
| 2.4.5. | TGA y DSC | 39 |
| 2.4.6. | Espectroscopia de absorción atómica | 40 |
| CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | | 41 |
| 3.1 | Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) | 41 |
| 3.2 | Difracción de rayos X (DRX) | 44 |
| 3.3 | Adsorción física de nitrógeno (BET) | 47 |
| 3.4 | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 50 |
| 3.5 | Análisis Químico Elemental (EDS) | 52 |
| 3.6 | Análisis Termogravimétrico/Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC) | 57 |
| 3.7 | Pruebas de adsorción | 62 |
| 3.7.1. | Efecto de la concentración inicial de Cu^{2+} sobre SMPT1, SMPT2 y SMPT4 | 62 |
| 3.7.2. | Efecto de la concentración inicial de Cu^{2+} sobre SMPA1, SMPA2 y SMPA4 | 67 |
| 3.7.3. | Efecto del tiempo de contacto de Cu^{+2} sobre la sílice mesoporosa funcionalizada y cinética de adsorción | 72 |
| CONCLUSIONES | | 78 |
| REFERENCIAS | | 80 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| <i>Figura</i> | | <i>Página</i> |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| CAPÍTULO I | | |
| 1.1 | Esquema de síntesis del método sol-gel. | 16 |
| 1.2 | Esquema de la molécula de un surfactante. | 17 |
| 1.3 | Esquema de formación de micelas como plantilla para la síntesis de un material mesoporoso. | 18 |
| 1.4 | Reacción química en el método sol-gel. | 19 |
| 1.5 | Esquema de síntesis de un material mesoporoso utilizando el método sol-gel. | 20 |
| 1.6 | Funcionalización de un material mesoporoso. | 22 |
| 1.7 | Características de una estructura porosa. | 23 |
| 1.8 | Clasificación de las isothermas de fisisorción propuestos por la IUPAC. | 25 |
| CAPÍTULO II | | |
| 2.1 | Metodología general del proceso de experimentación. | 30 |
| 2.2 | Síntesis de sílice mesoporosa por el método sol-gel. | 32 |
| 2.3 | Proceso de funcionalización de la sílice mesoporosa. | 33 |
| 2.4 | Procedimiento de los experimentos de adsorción de iones Cu^{2+} sobre los adsorbentes SMPT1, SMPT2, SMPT4, SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 35 |
| 2.5 | Procedimiento de los experimentos de la cinética de adsorción de iones Cu^{2+} sobre los adsorbentes SMPT1 y SMPA1. | 36 |
| 2.6 | Espectrofotómetro FTIR (Vertex 70 Bruker). | 37 |
| 2.7 | Difractómetro de rayos X Discover 08. | 38 |
| 2.8 | Microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6610LV. | 39 |
| 2.9 | Denton Vacuum DESK V. | 39 |
| 2.10 | Instrumento de análisis térmicos TGA/DSC (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter). | 40 |
| 2.11 | Instrumento de espectroscopía de absorción atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst 400. | 40 |

CAPÍTULO III

| | | |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1 | Sílice mesoporosa sintetizada con 2% de P123: (a) sin funcionalizar, (b) funcionalizada con grupos tiol, (c) funcionalizada con grupos amina. | 41 |
| 3.2 | Espectros de FTIR de la sílice mesoporosa sintetizada a diferentes concentraciones de P123: (a) 1% de P123, (b) 2% de P123, (c) 4% de P123. | 42 |
| 3.3 | Espectros de FTIR de sílice mesoporosa funcionalizada con MPTMS a) SMPT1, b) SMPT2 y c) SMPT4. | 43 |
| 3.4 | Espectros de FTIR de sílice mesoporosa funcionalizada con APTMS a) SMPA1, b) SMPA2 y c) SMPA4. | 44 |
| 3.5 | Difractogramas de DRX a bajo ángulo (a) sílices mesoporosas SMP1, SMP2, SMP4; (b) Difractograma amplificado de las sílices mesoporosas SMP1, SMP2, SMP4. | 45 |
| 3.6 | Difractograma de DRX de SMP2. | 45 |
| 3.7 | Difractogramas de DRX a bajo ángulo de las sílices mesoporosas antes y después de la funcionalización a) SMP1, SMPT1 y SMPA1, b) SMP2, SMPT2 y SMPA2, c) SMP4, SMPT4 y SMPA4. | 47 |
| 3.8 | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de SMP1, SMP2 y SMP4. | 48 |
| 3.9 | Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de SMP2 y SMPT2. | 50 |
| 3.10 | Imágenes de SEM a x2,000 de las muestras: a) SMP1, b) SMP2, c) SMP4, d) SMPT1, e) SMPT2, f) SMPT4, g) SMPA1, h) SMPA2, i) SMPA4. | 51 |
| 3.11 | Resultados EDS de las muestras de sílice mesoporosa sin funcionalizar a-b) SMP1, c-d) SMP2 y e-f) SMP4. | 53 |
| 3.12 | Resultados EDS de las muestras de sílice mesoporosa funcionalizadas con MPTMS a-b) SMPT1, c-d) SMPT2 y e-f) SMPT4. | 54 |
| 3.13 | Resultados EDS de las muestras de sílice mesoporosa funcionalizadas con APTMS a-b) SMPA1, c-d) SMPA2 y e-f) SMPA4. | 56 |
| 3.14 | Termogramas de las muestras de sílice mesoporosa SMP1, SMP2 y SMP4. | 57 |

| | | |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.15 | Termogramas de las muestras de sílice mesoporosa funcionalizada SMPT1, SMPT2 y SMPT4. | 59 |
| 3.16 | Termogramas de las muestras de sílice mesoporosa funcionalizada SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 61 |
| 3.17 | Porcentaje de adsorción en el equilibrio de iones Cu^{2+} sobre los adsorbentes SMPT1, SMPT2 y SMPT4 a diferentes concentraciones iniciales de cobre. | 64 |
| 3.18 | Isotermas de adsorción de Cu^{2+} experimentales y ajustadas al modelo lineal de Langmuir y de Freundlich; (a) SMPT1, (b) SMPT2, (c) SMPT4 y (d) Isotermas de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 66 |
| 3.19 | Porcentaje de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 69 |
| 3.20 | Isotermas de adsorción de Cu^{2+} en (a) SMPA1, (b) SMPA2, (c) SMPA4 experimentales y ajustadas al modelo lineal de Langmuir y de Freundlich y (d) Isotermas de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 71 |
| 3.21 | Efecto del tiempo de contacto de Cu^{2+} en SMPT1 (a) Porcentaje de adsorción y (b) Concentración de Cu^{2+} en la solución. | 74 |
| 3.22 | Figura 3.22. Efecto del tiempo de contacto de Cu^{2+} en SMPT1 (a) Porcentaje de adsorción y (b) Concentración de Cu^{2+} en la solución. | 75 |
| 3.23 | Cinética de adsorción ajustada a los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden (a) SMPT1 y (b) SMPA1. | 76 |

ÍNDICE DE TABLAS

| <i>Tabla</i> | | <i>Página</i> |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1 | Datos estructurales porosos de SMP1, SMP2, SMP4 y SMPT2 (S_{BET} , superficie específica; D_p , diámetro promedio de poro; V_T , volumen poroso total). | 48 |
| 2 | Resultados del análisis químico elemental de SMP1, SMP2 y SMP4. | 52 |
| 3 | Resultados del análisis químico elemental de SMPT1, SMPT2 y SMPT4. | 55 |
| 4 | Datos del análisis químico elemental de SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 56 |
| 5 | Pérdidas de peso correspondientes a la etapa IV del análisis TGA/DSC de las muestras SMPT1, SMPT2, SMPT4, SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 61 |
| 6 | Datos experimentales de adsorción de Cu^{2+} en SMPT1, SMPT2 y SMPT4. | 62 |
| 7 | Parámetros de los modelos de isothermas de equilibrio de adsorción de Cu^{2+} en SMPT1, SMPT2 y SMPT4. | 67 |
| 8 | Datos experimentales de los experimentos de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 68 |
| 9 | Parámetros de los modelos de isothermas de equilibrio de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4. | 72 |
| 10 | Resultados experimentales del tiempo de contacto de los materiales mesoporosos funcionalizados SMPT1 y SMPA1. | 73 |
| 11 | Parámetros de los modelos de cinética de adsorción de SMPT1 y SMPA1. | 76 |

INTRODUCCIÓN

Los efluentes acuosos se han visto afectados por el crecimiento del sector industrial como la minería, la agricultura, la metalurgia y el sector automotriz, los cuales han provocado grandes problemas de contaminación, debido a que sus aguas residuales mal tratadas contienen iones de metales [1]. En Puebla, México, el río Atoyac recibe aguas residuales de catorce zonas industriales; además, las tres principales plantas de tratamiento vierten sus efluentes en este río, lo que provoca que exista una concentración de metales pesados como As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn, superior a la regulada por la norma mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021 [2]. Las concentraciones elevadas de estos metales causan problemas ambientales, arriesgando la salud humana. Se ha demostrado que afectan al sistema nervioso central, provocando daños renales y hepáticos [3]. Los métodos actuales para el tratamiento de estas aguas son limitados, debido a su baja eficiencia, ambientes laborales tóxicos, generación de residuos tóxicos y el alto costo de capital de materia prima [4]. Por ello es necesario desarrollar nuevas tecnologías para la eliminación de metales pesados, que sean efectivas y amigables con el medio ambiente. La técnica de adsorción por medio de materiales mesoporosos se considera como una de las más simples, eficaces y de bajo costo para el tratamiento de agua contaminada con metales pesados. Las técnicas empleadas para la eliminación de metales pesados en aguas residuales como coagulación, floculación, precipitación química, flotación, ósmosis inversa, etc.[5], han mostrado baja eficiencia, por lo cual, se busca desarrollar tecnología más eficiente y amigable con el medio ambiente, que no generen ambientes de trabajo que dañen la salud, ni generen residuos tóxicos. Por otra parte, los adsorbentes tales como el carbón activado y los materiales naturales como arcillas, zeolitas, quitosano, etc., tienen muchas desventajas debido a que poseen una estructura heterogénea, distribución irregular de tamaño de poro, baja capacidad de absorción y baja selectividad de metales.

Es por ello que es necesario desarrollar un nuevo material adsorbente que cumpla con (1) el tamaño de poro y geometría adecuada para alcanzar una cinética rápida, (2) que los sitios de adsorción tengan las propiedades adecuadas para alcanzar una alta capacidad de adsorción, (3) alta selectividad del metal objetivo en la existencia de otros iones, (4) estabilidad a largo plazo. La adsorción de metales utilizando sílice mesoporosa se considera como una opción viable, ya que su área superficial y tamaño de poro se pueden controlar eficientemente. Adicionalmente, su afinidad con los metales pesados se puede mejorar introduciendo grupos funcionales, lo cual

aumenta su capacidad de adsorción cuando se hallan en soluciones acuosas, lo que la convierte en una gran alternativa [6].

El objetivo de este trabajo fue sintetizar y caracterizar sílice mesoporosa modificada con grupos tiol y amina, para evaluar su capacidad de adsorción de iones de metales pesados presentes en soluciones acuosas. Para alcanzar este objetivo se plantearon los siguientes objetivos específicos: (1) Sintetizar sílice mesoporosa utilizando el método sol-gel, (2) Funcionalizar la superficie de la sílice mesoporosa con grupos tiol y amina utilizando el método de injerto, (3) Caracterizar la sílice mesoporosa sin funcionalizar y funcionalizada por medio de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TGA), y adsorción física de nitrógeno (BET), (4) Evaluar su capacidad de adsorción de iones de Cu^{2+} presentes en soluciones acuosas por espectroscopía de absorción atómica.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1. Materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos son aquellos que contienen poros de entre 2 y 50 nm según la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [7]; pueden encontrarse de forma natural, o bien, ser sintetizados. Estos materiales han generado un tema de interés constante debido a las múltiples aplicaciones que presentan; como la liberación controlada de fármacos, en catálisis, para purificación de reactivos y productos, y adsorción de contaminantes gaseosos y sólidos [8]. Su estructura de mesoporos permite que haya una transferencia de moléculas objetivo, aumentando su selectividad, en comparación con los cuellos de botella que llegan a formarse en los materiales amorfos, que resisten la difusión molecular a los sitios de adsorción.

Los sólidos inorgánicos mesoporosos y microporosos ordenados atrajeron una inmensa atención después de ser sintetizados por primera vez en 1992 mediante la adición de diferentes moléculas de surfactantes a geles de aluminosilicatos [9]; desde entonces se han sintetizado diferentes sílices mesoporosas que se caracterizan por tener una distribución uniforme del tamaño de poros [10]. Entre los materiales mesoporosos de sílice más representativos se encuentran el MCM-41 (Mobil Composition of Matter), formado por el empaquetamiento de canales unidireccionales en geometría hexagonal; el SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) con interconexión entre los canales; el KIT-6 (Korean Institute of Technology), constituida por una red tridimensional cubica bicontinua; la sílice mesocelular MCF (Mesocellular Foam), con estructuras tridimensionales en forma de espuma, compuesta por celdas esféricas de gran tamaño interconectadas por ventanas [11]; también existe la M41S desarrollada en 1992 [12]. Estos hallazgos han permitido asumir que las sílices son candidatas a ser utilizadas en los procesos de separación por adsorción; en la adsorción de metales pesados, se requiere que los materiales posean sitios de adsorción para los iones objetivo; sin embargo, las sílices no cuentan con ellos [13].

1.1.1. Métodos de síntesis de materiales mesoporosos

La síntesis de sílice mesoporosa se realiza mediante la condensación de una fuente de sílice en presencia de un agente molde adecuado, seguido de la eliminación del molde y por último el anclaje de grupos funcionales especiales en la superficie [13]. Éste último se puede realizar

mediante (1) la utilización de un silano funcionalizado, (2) co-condensación de silano con sílice, y (3) post injerto de sílice [14].

Los diferentes métodos de síntesis de materiales mesoporosos conducen a características variables de cada material entre las que se encuentran, morfología, estructura mesoscópica, tamaño de poro, dopaje y cristalización de materiales mesoporosos. Los diferentes tipos de estructuras de poros, incluidos los poros esféricos, cilíndricos y bicontinuos, conducen a diferentes patrones de transporte de masa dentro del material, que afectan el área de superficie específica y el volumen de poros. Los métodos de síntesis comúnmente utilizados son: hidrotérmico, por microondas, de transición de fase, de plantillas y el sol-gel. Este último es denominado como técnica de deposición de solución química; se ha utilizado ampliamente en la síntesis de materiales mesoporosos con diferentes morfologías. El proceso se inicia con la preparación de una suspensión coloidal (sol), en la que se utiliza a un precursor que generalmente consiste de un elemento de metal o metaloide rodeado por diversos ligandos reactivos; la suspensión pasa por un proceso de gelificación (gel). Primero, las partículas sólidas en la suspensión coloidal forman un gel. El soluto se polimeriza para formar una red de gel 3D, y la polimerización del soluto hace que la red pierda su fluidez y forme un gel; el tamaño y la forma de la partícula están controlados por la transición sol-gel. Finalmente, se seca y calcina para obtener materiales porosos.

Las reacciones implicadas en la química del sol-gel son la hidrólisis y la condensación de los grupos silanol [5]. La característica más importante de esta técnica es que se puede agregar más de un precursor metálico a la solución coloidal. La Figura 1.1 muestra el proceso de síntesis sol-gel. Este método utiliza varias plantillas que incluyen copolímeros, surfactantes y moléculas orgánicas [15].

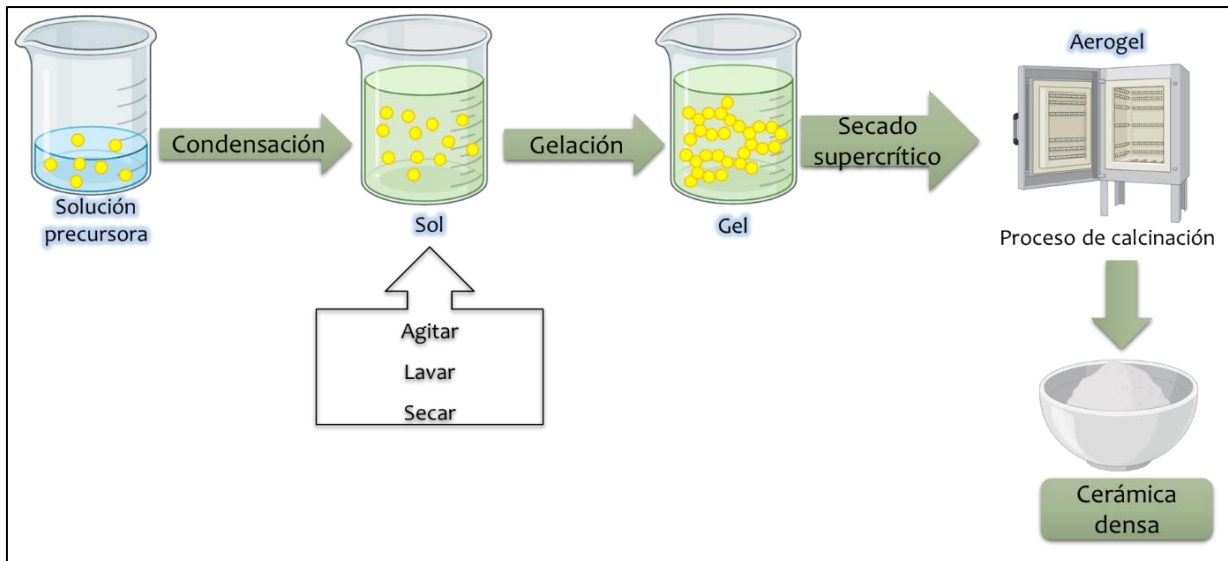


Figura 1.1. Esquema de síntesis del método sol-gel.

La técnica asistida por plantilla es bien conocida y es la más barata para sintetizar materiales mesoporosos ordenados. Se puede clasificar en dos categorías: el método exotemplate (plantilla de materia dura) y el endotemplate (plantilla de materia blanda). En el endotemplate se usa un surfactante que funciona como plantilla blanda que usualmente están formados por moléculas orgánicas flexibles con alta variabilidad estructural, micelas surfactantes y microemulsiones [15]. En el exotemplate, se usa una estructura de agente de plantilla relativamente dura, es decir, la estructura de sustancias rígidas como materiales de carbono o partículas inorgánicas y otros materiales sólidos, en lugar del surfactante. Un agente de plantillas duras se utiliza como relleno de espacio, que luego se elimina para producir mesoporos en condiciones adecuadas. Las plantillas duras utilizan enlaces covalentes para mantener la forma designada de la plantilla; por ejemplo, polímeros, nanotubos de carbono, metales y minerales con diferentes estructuras espaciales permiten obtener materiales con un área de superficie específica grande [16].

1.2. Surfactantes

El uso de surfactantes es la materia básica para la formación de los materiales mesoporosos. Los surfactantes también llamados tensoactivos son moléculas anfifílicas, es decir, están formadas por un grupo polar o cabeza hidrófila y un grupo apolar o cola hidrófoba, estando ambos bien diferenciados. La primera parte presenta una gran afinidad por las sustancias polares como el agua, mientras que la segunda parte se ve atraída por sustancias apolares como el aceite (Figura

1.2). La actividad superficial de estas moléculas depende tanto de la longitud de la cadena de hidrocarburos, como de la naturaleza del grupo o grupos principales. Los anfifílicos con cadenas de hidrocarburos más largas son más activos en la superficie, en comparación con aquellos que tienen una cola de hidrocarburos más corta [17].

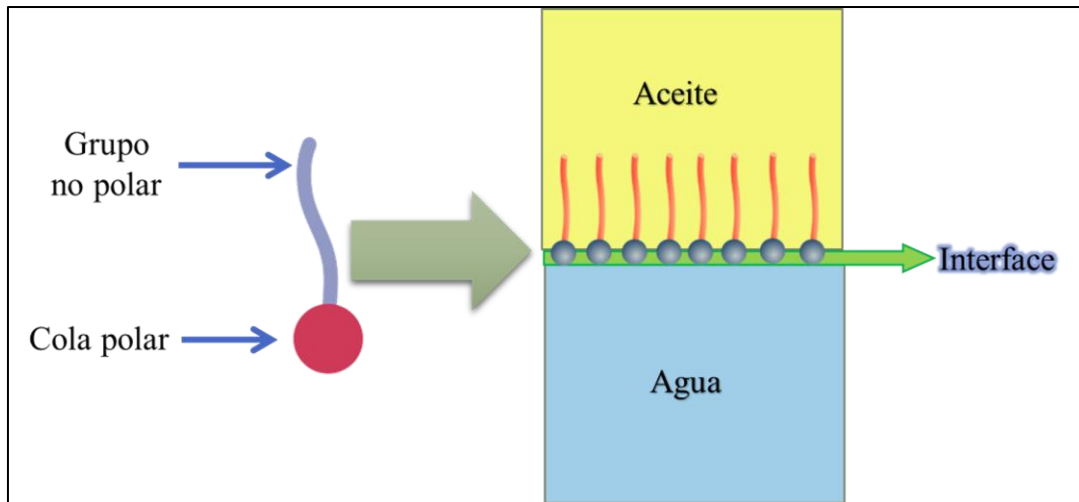


Figura 1.2. Esquema de la molécula de un surfactante.

Debido a su estructura, los surfactantes tienden a concentrarse en la interfase, ya que de esta forma se reduce la energía libre interfacial de los sistemas en los que se encuentran; esta concentración, a la cual se comienzan a formar agregados moleculares de surfactante o micelas, se le conoce como concentración micelar crítica [18].

Los agregados micelares se pueden utilizar para obtener varios tipos de mesoestructuras (irregulares, hexagonales, cúbicas y laminares), morfologías (esféricas, esferas huecas, fibras y tubos) y dimensiones (nm a cm) diferentes, las cuales se dan a condiciones de reacción controladas. Las estructuras obtenidas funcionan como molde, para dar lugar a los tipos de materiales mesoporosos (SBA-16, MCM-41, MCM-48, etc) [19] [20] [21]. En la Figura 1.3 se muestra la estructura de una micela en la formación de un material mesoporoso.

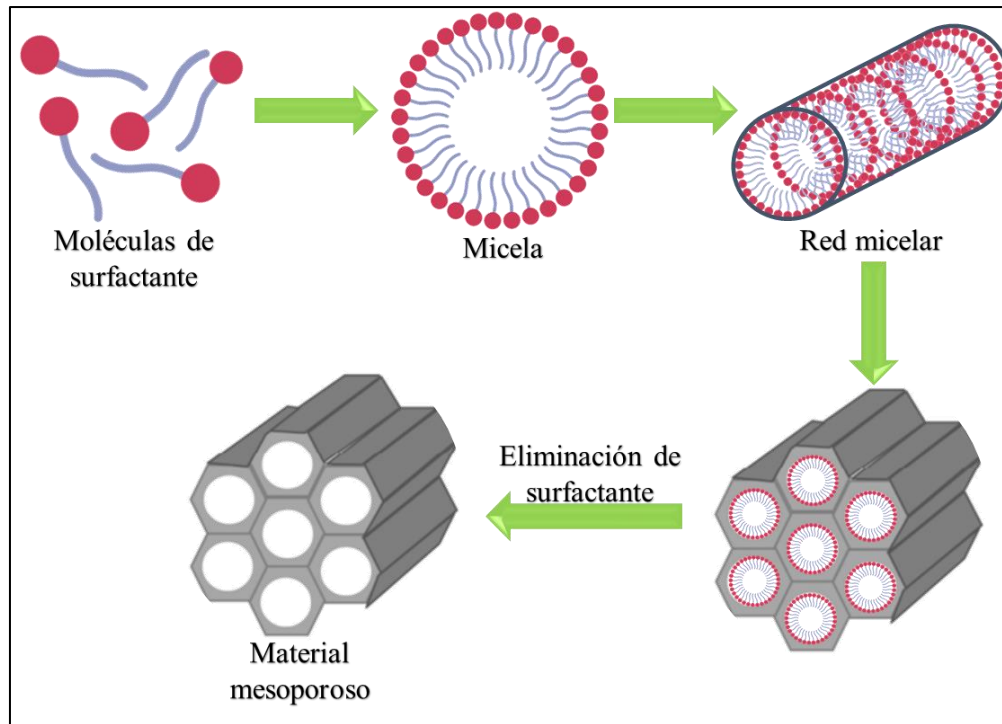


Figura 1.3. Esquema de formación de micelas como plantilla para la síntesis de un material mesoporoso.

Li y colaboradores [15] han propuesto dos principales rutas posibles para la síntesis de ordenamientos mesoestructurados bifásicos entre el surfactante y la parte inorgánica; están basadas en el tipo de interacción específica entre un precursor inorgánico y la cabeza polar del surfactante. Se han identificado tres criterios para la formación de las estructuras mesoporosas inorgánicas; para ello, el precursor inorgánico debe ser capaz de formar especies poliónicas flexibles y de llevar a cabo la polimerización en gran extensión.

Los surfactantes de uso convencional son de naturaleza diversa: iónicos, aniónicos, aminas, entre otros; su selección depende de las características morfológicas logradas por las micelas formadas durante la reacción para una estructura porosa deseada [20]. Además de la composición del surfactante de sílice, la morfología y el tamaño de los materiales adyuvantes también están relacionados con la química del sol-gel [21].

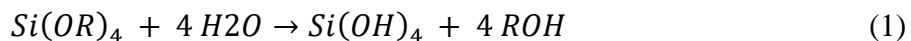
1.3. Método sol-gel para la obtención de sílice mesoporosa

El método sol-gel consiste de varias etapas que involucran procesos físicos y químicos tales como hidrólisis, polimerización, envejecimiento, secado y densificación. El proceso se puede iniciar a partir de la gelificación de soluciones coloidales o a partir de la hidrólisis y

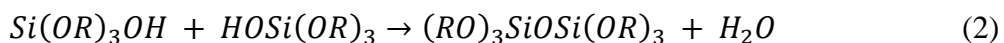
condensación de sales inorgánicas o precursores organometálicos en agua o disolventes orgánicos.

Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, donde M es un átomo metálico y R es por lo general una cadena carbonada, son precursores ampliamente utilizados para la síntesis de sílice; comúnmente se utiliza el tetraetil ortosilicato (TEOS), el cual normalmente se disuelve en un disolvente orgánico que se mezcla con una solución acuosa de un catalizador ácido o base. Posteriormente se producen reacciones de hidrólisis y condensación para formar la red de sílice de gel. Las reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio se muestran a continuación, donde R representa un alquilo [22].

Hidrólisis:



Condensación:



Estas reacciones se producen simultáneamente al mezclar los reactivos y se pueden ver más detalladamente en la Figura 1.4. Cuando en una región se forman suficientes enlaces O-Si-O, responden cooperativamente como partículas coloidales nanométricas dando lugar a un sol.

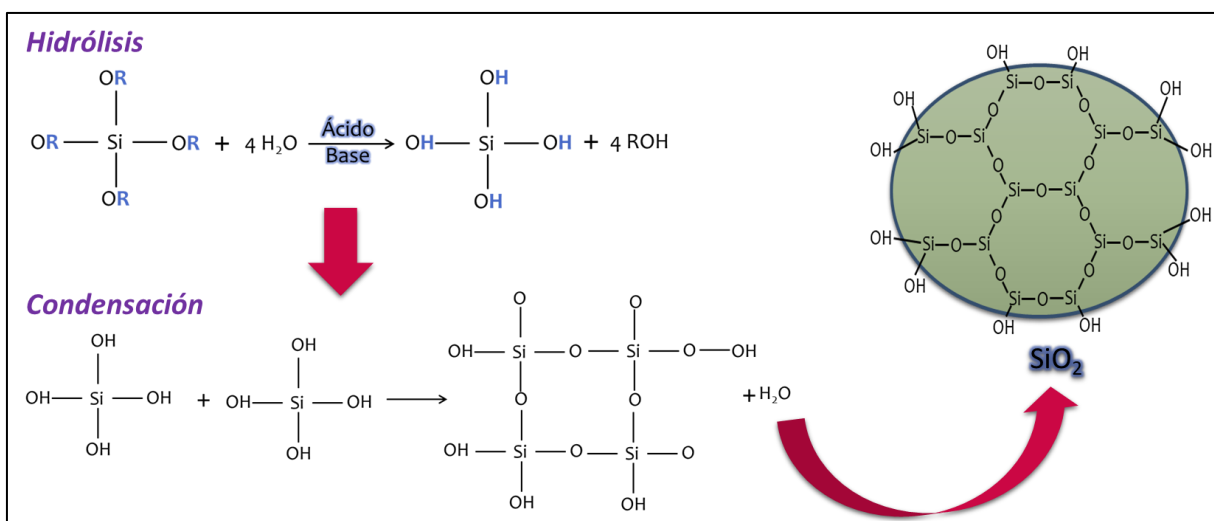


Figura 1.4. Reacción química en el método sol-gel.

El tamaño de las partículas del sol y el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en su interior dependen del pH y de la relación $(R) = (\text{mol H}_2\text{O} / \text{mol Si}(\text{OR})_4)$. Una vez formada la sílice, es necesario eliminar las plantillas del surfactante que forman los poros para obtener sílice mesoporosa. La calcinación térmica es un método común para la eliminación de plantillas debido a su alta eficiencia, fácil operación y equipo simple requerido [23]. En la Figura 1.5 se muestra el proceso de síntesis de sílice mesoporosa.

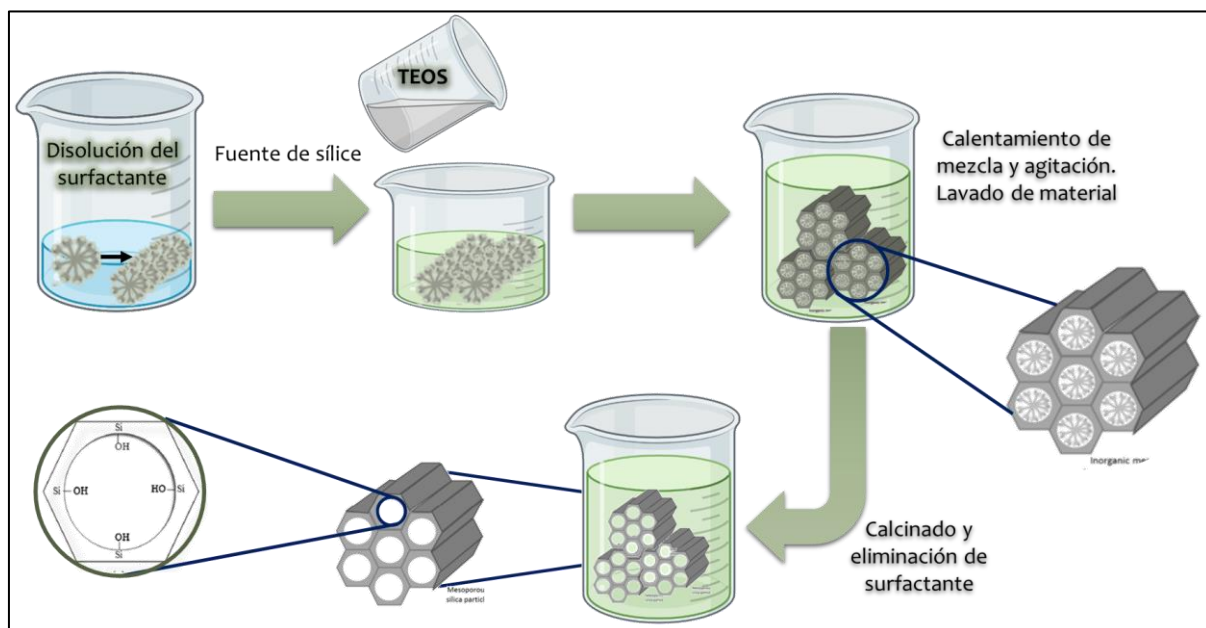


Figura 1.5. Esquema de síntesis de un material mesoporoso utilizando el método sol-gel.

1.4. Funcionalización de sílice mesoporosa

La funcionalización superficial de la sílice se lleva a cabo generalmente para aumentar la estabilidad coloidal en el entorno fisiológico, mejorar la biocompatibilidad y proporcionar una entrega específica del objetivo.

Un grupo funcional es un átomo o grupo de átomos que identifica a una clase de compuestos orgánicos [24]; por lo general, se encuentran en alcoxisilanos. En diferentes macromoléculas hay diferentes tipos de grupos funcionales; el conjunto particular de grupos en una macromolécula afectará muchas de sus propiedades, como la forma que adopta, las moléculas con las que interactúa y el tipo de reacciones químicas en las que puede participar [25].

Entre los grupos funcionales se encuentran algunos específicos que pueden interactuar con iones de metales pesados; como los grupos amina y tiol, que se encuentran en moléculas como (3-

aminopropyl)trimetoxisilano y (3-mercaptopropil)trimetoxisilano; estas moléculas son estructuras químicas formadas por el grupo funcional ($\text{NH}_2/\text{S-H}$) unidos a una cadena orgánica (átomos de carbono) [26].

La funcionalización de la superficie de las partículas de sílice se logra mediante la reacción de grupos funcionales contenidos en alcoxisilanos/halosilanos, los cuales se unen formando de 1 a 3 enlaces Si-O; con la superficie del material mesoporoso; esta reacción también es llamada como reacción de condensación con los grupos silanol superficiales de la sílice. [27] [28].

La funcionalización superficial de la sílice mesoporosa se puede llevar a cabo de tres maneras [29]:

- 1) Funcionalización post-síntesis de los materiales silíceos (método de grafting o injerto).
- 2) Condensación simultánea del correspondiente precursor de sílice y el precursor organosilícico (co-condensación)
- 3) Incorporación de grupos orgánicos como componentes puente en las paredes de los poros (organosilícica mesoporosa)

La funcionalización post-síntesis de nanopartículas de sílice, a menudo conocido como injerto, consiste en la interacción de los alcoxisilanos con los grupos silanoles superficiales situados en la pared del material mesoporosos antes o después de la extracción de la plantilla [30]. En este proceso, un organosilano $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ (R = grupo orgánico) unido a la molécula orgánica reacciona con los grupos silanoles libres del material. Los materiales resultantes poseen una estructura silícea con una capa orgánica enlazada a su superficie. Un factor a tener en cuenta en estas reacciones es la policondensación del trialcoxisilano. Para evitar la reacción de este precursor consigo mismo, en lugar de una reacción con los silanoles del material, se deben controlar diferentes parámetros, tales como: disolvente, temperatura de reacción, cantidad de agua adsorbida en la superficie y el tipo de trialcoxisilano [31].

Tras la reacción de anclaje, la estructura silícea suele permanecer inalterada. Normalmente solo se observa una ligera disminución del tamaño de poro debido a la presencia de nuevas especies en el interior del mismo [32]. En la Figura 1.6 se muestra el esquema de la funcionalización de un material mesoporoso.

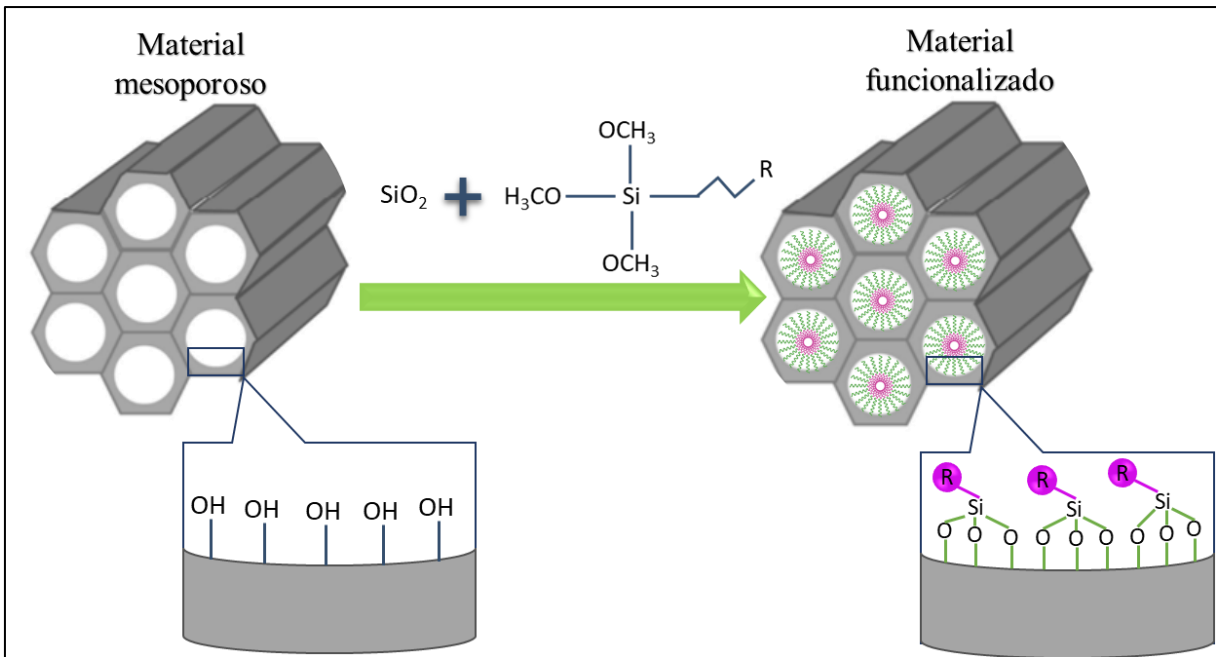


Figura 1.6. Funcionalización de un material mesoporoso.

1.5. Isotermas de adsorción

La adsorción se define como el fenómeno superficial de recolectar partículas extendidas, átomos o iones (adsorbato), sobre la superficie de otra sustancia (adsorbente) debido a la aparición de fuerzas de interacción entre ambos.

Dependiendo del tipo de interacción existente entre las dos especies, puede existir adsorción física y/o adsorción química. En el primer caso, las interacciones son de tipo de Van Der Waals, relativamente débiles y de largo alcance mientras que en el segundo caso se forma un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente.

Las isotermas proporcionan información acerca de la superficie específica del material y de su estructura porosa, independientemente de su composición química. De una isoterma de adsorción se pueden obtener parámetros como: superficie específica, espesor de la pared, volumen de poro, diámetro medio de poro y distribución del tamaño de poro (Figura 1.7). Los valores para estos parámetros se obtienen principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos empleados son principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos. El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la

presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (P = presión de vapor de equilibrio del adsorbato, P_0 = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada.

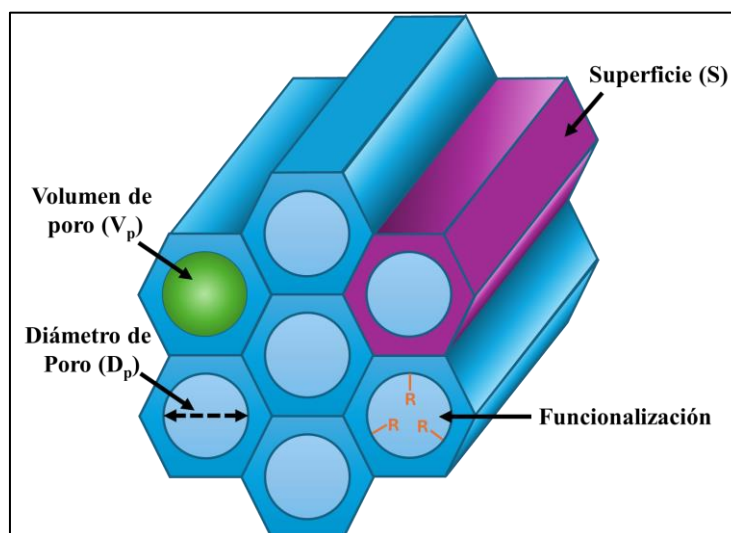


Figura 1.7. Características de una estructura porosa.

Las isothermas de adsorción se representan en gráficas como las de la Figura 1.8. Se habían propuesto seis tipos de isothermas de fisisorción. Sin embargo, en los últimos años se han reclasificado las isothermas de fisisorción originales de la IUPAC (Figura 1.8). La clasificación actualizada se describe a continuación.

- Isoterma I (a): Una isoterma de tipo I es cóncava a la P/P_0 y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor límite. Esta absorción limitante está gobernada por el volumen de microporos accesible en lugar de por el área de superficie interna. Se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y están dadas por materiales microporosos que tienen principalmente microporos estrechos (de ancho $< \sim 1$ nm)
- Isoterma I (b): Se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio, incluidos microporos más anchos y posiblemente mesoporos estrechos ($< \sim 2,5$ nm)
- Isoterma II: Es característica de sólidos macroporosos (diámetros de poro mayores a 50 nm) o no porosos. La forma es el resultado de una adsorción monocapa

y multicapa sin restricciones hasta un alto P/P_0 . Si la rodilla es afilada, el punto B, el comienzo de la sección media casi lineal, suele corresponder a la finalización de la cobertura monocapa

- Isoterma III: No hay un punto B y, por lo tanto, no hay una formación de monocapa identificable. Además, ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente son débiles.
- Isoterma IV (a): Están dadas por adsorbentes mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm). En este caso, la adsorción inicial monocapa-multicapa en las paredes del mesoporoso, que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma de tipo II, es seguida por la condensación de poros. Una característica típica de las isotermas de tipo IV es una meseta de saturación final, de longitud variable (a veces reducida a un mero punto de inflexión). En el caso de una isoterma de tipo IVa, la condensación capilar se acompaña de histéresis. Esto ocurre cuando el ancho de poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura.
- Isoterma IV (b): Con adsorbentes que tienen mesoporos de menor ancho, se observan isotermas de tipo IVb completamente reversibles. En principio, las isotermas de tipo IVb también están dadas por mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo cónico.
- Isoterma V: Al igual que la isoterma tipo III esto puede atribuirse a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles. A un P/P_0 más alto, el agrupamiento molecular es seguido por el relleno de poros.
- Isoterma VI: Esta isoterma es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. La altura del escalón representa ahora la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la nitidez del escalón depende del sistema y de la temperatura.

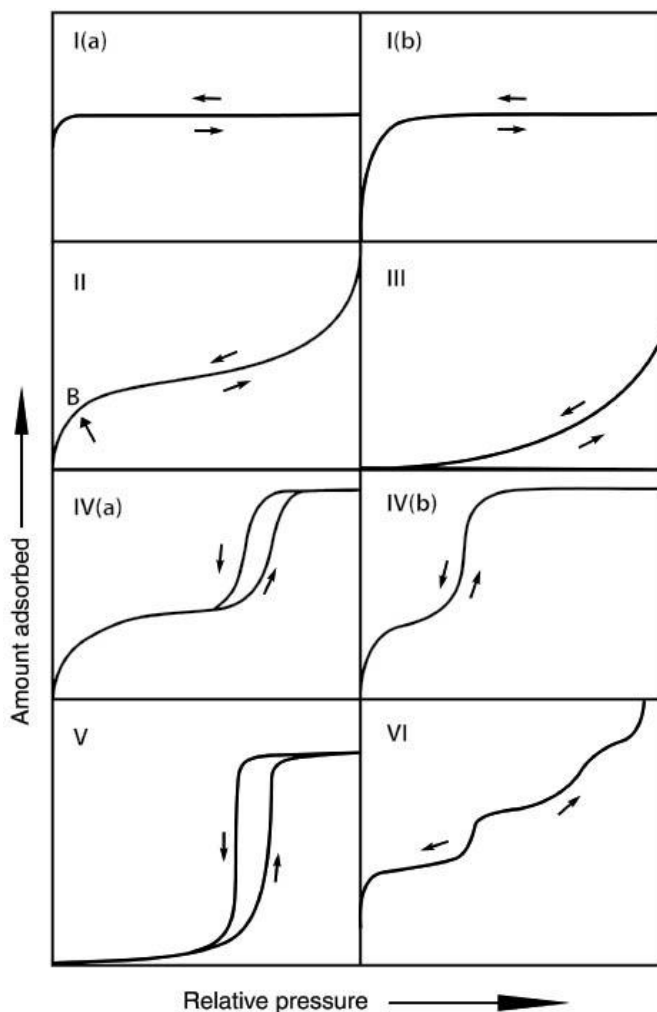


Figura 1.8. Clasificación de las isothermas de fisisorción propuestos por la IUPAC. [33]

1.6. Técnica de Brunauer, Emmet y Teller

La técnica de BET desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller es reconocida mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas [34]. Es una técnica que permite adsorción de gas nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido, en modo de flujo dinámico. Se puede determinar el área de superficie real de una muestra y su distribución de tamaño de porosidad; en esta técnica se presenta el fenómeno de fisisorción, el cual se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo. Al ponerse en contacto el gas con la superficie del sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y

la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, que proporcionan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión, permiten calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución [35].

1.7. Modelos de isoterma y cinética de adsorción

Para tener una comprensión completa de las interacciones adsorbato-adsorbente se estudian diferentes factores que incluyen los modelos termodinámicos y cinéticos para comprender la viabilidad, el alcance y la velocidad de adsorción, junto con los factores de control. La ec. (3) se utiliza para calcular la capacidad de adsorción de equilibrio (q_e , mg g^{-1}) [36].

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} V \quad (3)$$

El porcentaje de adsorción de contaminantes se calcula utilizando la ec. (4).

$$\%ads = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g^{-1}), C_0 es la concentración inicial (mg L^{-1}), C_e es la concentración en el equilibrio (mg L^{-1}), V es el volumen de la solución (L) y W es la masa de material adsorbente (g) [37].

1.7.1. Modelo de isoterma de adsorción de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir asume al adsorbato y al adsorbente de manera ideal. Este modelo se despliega para superficies homogéneas. Otro supuesto de este modelo de isoterma es la reversibilidad del proceso de adsorción-desorción [38]. La isoterma de Langmuir se puede obtener a partir de estos supuestos, lo que implica que:

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Para el ajuste de isotermas de adsorción elaboradas a partir de datos experimentales se utiliza por practicidad su forma linealizada:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_L} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e \quad (6)$$

donde $q_{m\acute{a}x}$ es la capacidad máxima de adsorción de la isoterma de Langmuir (mg g^{-1}), K_L es la constante de isoterma de Langmuir o la constante de afinidad (L mg^{-1}) [35].

1.7.2. Modelo de isoterma de adsorción de Freundlich

La isoterma de Freundlich es el primer modelo de isoterma propuesto por Herber Freundlich basado en resultados experimentales. Este modelo es aplicable en los estudios de adsorción en superficies rugosas y multisitio (heterogéneas) (Freundlich, 1906). La isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

donde K_F y n_F son el potencial de adsorción y las constantes de fuerza del modelo de isoterma de Freundlich, respectivamente. Al tener el (n_F), la isoterma de Freundlich puede describir la heterogeneidad de la superficie, es decir, las superficies homogéneas tienen $n_F=1$, que representa que la adsorción es proporcional al porcentaje de sitios ocupados [35].

Para el ajuste de isotermas de adsorción elaboradas a partir de datos experimentales se utiliza por practicidad su forma linealizada:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (8)$$

1.7.3. Modelo de pseudo-primer orden

El modelo cinético de pseudo-primer orden se usa en los estudios de adsorción. El modelo cinético se puede presentar en a través de la ec. (9) y su forma linealizada con la ec. (10) [39].

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (10)$$

donde q_e y q_t son la cantidad adsorbida en equilibrio y en el tiempo t ; K_1 es la constante de velocidad de equilibrio. Los valores de K_1 se calculan a partir de la gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ frente a t [40].

1.7.4. Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo asume que la tasa de sorción es proporcional al cuadrado del número de sitios desocupados, a saber [41].

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (11)$$

Integrando la ec. (11) ($t=0, q=0$, y $t=t, q=q_t$) se obtienen las siguientes expresiones.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

donde K_2 es la constante de velocidad en equilibrio del modelo de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) y se calcula a partir de la gráfica t/q_t frente a t/q_e .

1.8. Objetivos generales y específicos

1.9. Estado del arte

En 2011 Najafi y colaboradores [42] sintetizaron sílice funcionalizada con grupos mercaptopropilo demostraron que la sílice gel funcionalizada con el grupo tiol (S-H) es un material adsorbente eficaz para iones tóxicos de metales como Hg^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} , que se unen de forma eficaz a los ligandos tiol.

En 2019 Gupta y colaboradores [43] estudiaron la eliminación de iones metálicos tóxicos Pb^{2+} , Hg^{2+} y Cd^{2+} de soluciones acuosas utilizando SBA-16 funcionalizado con guanina. Los grupos funcionales $-\text{NH}$, $-\text{C}=\text{O}$ en la superficie, demostraron gran capacidad de absorción de los iones metálicos Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} en medio acuoso.

En 2020 Liu y colaboradores [44] funcionalizaron sílice mesoporosa comercial con grupos funcionales (N-H₂) usando 4 tipos de agentes de acoplantes (3-aminopropil)trimetoxisilano, trimetoxi[3-(metilamino)propil]silano, N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina y 3-

[(trimetoxisilil)propil]dietilentriamina, utilizando el método de injerto para adsorber ácidos aromáticos (ácido gálico, ácido clorogénico, ácido cafeico, ácido p-cumárico y ácido rosmarínico). Las cantidades adsorbidas cambiaron para cada caso dependiendo de las condiciones de temperatura y relación adsorbato/adsorbente.

En 2020 Chen y colaboradores [25] usaron sílice-gel modificada con 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) y se utilizó como adsorbente para la recuperación de oro(I) de una solución de tiosulfato. Se observó que el grupo mercapto estaba inmovilizado en la superficie del SG por adsorción química, acompañada por la liberación de metanol.

En 2021 Radha y colaboradores [45] sintetizaron SBA-16 funcionalizado con maltodextrina para la adsorción selectiva de iones de metales pesados Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} de una solución acuosa. El SBA-16 mostró altos valores de capacidad de adsorción para Cd^{2+} , Zn^{2+} y Cu^{2+} a pH 6.

En 2023 Andriyani y colaboradores [46] sintetizaron sílice mesoporosa utilizando éster metílico ricinoleico (*Ricinus communis*) como plantilla para adsorber iones de Cu^{2+} ; hallaron que las mejores condiciones de adsorción fueron a un pH de 7.22, una concentración de Cu^{2+} de 57.08 ppm, una dosis de adsorbente de 0.10 g y un tiempo de 53.95 min. La eficiencia de adsorción de Cu^{2+} en estas condiciones fue del 82,36%.

En 2024 Denoyel y colaboradores [26] sintetizaron sílice mesoporosa de tipo SBA-15 funcionalizada con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) mediante un método de post-injerto para la remoción de adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} de soluciones acuosas. El porcentaje de adsorción de Pb^{2+} fue de 28,5, 71,3 y 96,8 % para una relación molar SH/SBA-15 de 0,35, 0,7 y 1,4, respectivamente.

Hasta ahora se han realizado investigaciones usando sílice gel funcionalizada con grupos tiol, sílice mesoporosa funcionalizada con guanina y maltodextrina, sílice mesoporosa usando como surfactante éster metílico ricinoleico; sin embargo, aún no se ha encontrado información sobre la síntesis de sílice mesoporosa modificada con grupos funcionales tiol y amina para adsorber iones de metales pesados. Los iones de Hg^{2+} y Cu^{2+} se encuentran dentro de la lista de metales que su concentración en aguas está regulada por las normas mexicanas (NOM-001-SEMARNAT-2001 y NOM-002-SEMARNAT-1996) [2], [47].

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

La metodología utilizada para realizar este trabajo de tesis se resumen en la Figura 2.1, la cual consta de tres etapas: (1) síntesis de la sílice mesoporosa, (2) funcionalización de la sílice mesoporosa con grupos tiol y amina y (3) experimentos de adsorción de iones Cu^{2+} . A continuación se describe la metodología a detalle.

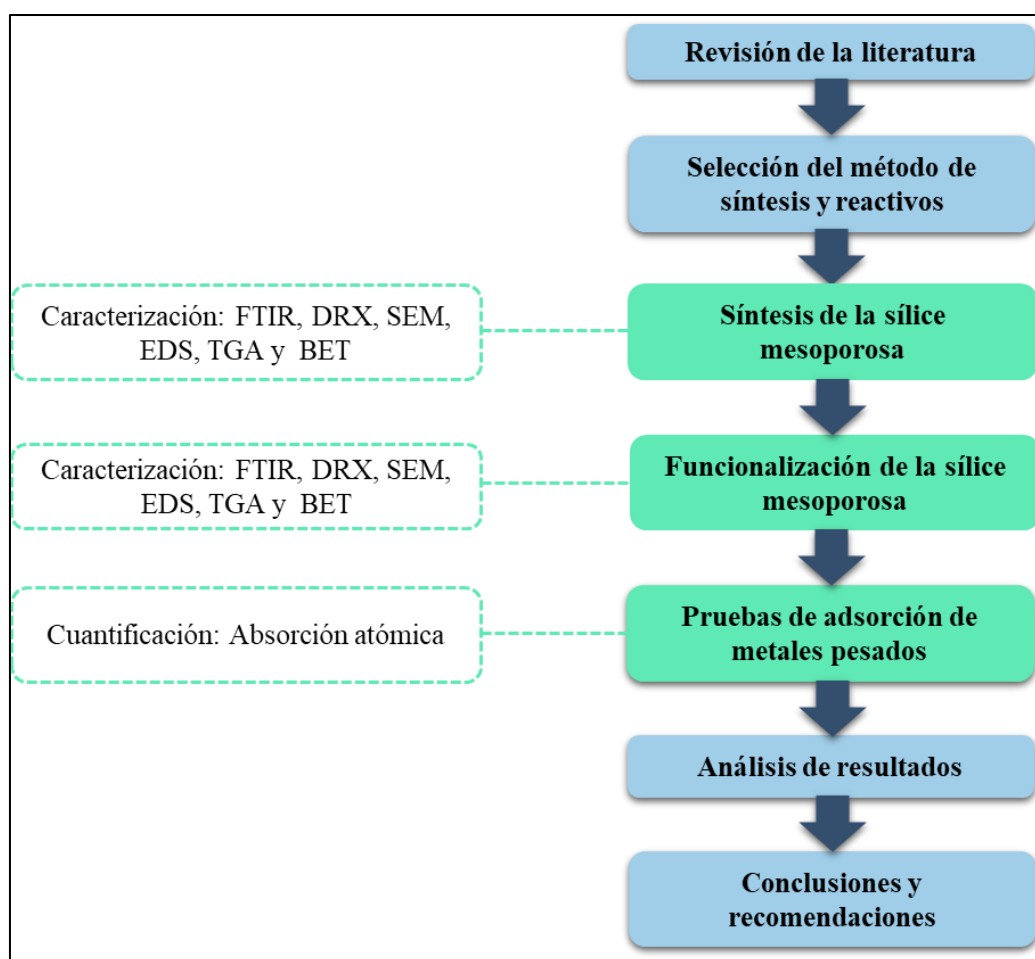


Figura 2.1. Metodología general del proceso de experimentación.

2.1. Síntesis de sílice mesoporosa por el método sol-gel

La síntesis de la sílice mesoporosa tipo SBA-15 se basó en la metodología de Falcon y colaboradores [48]; se utilizó el proceso sol-gel como se ilustra en la Figura 2.2.

Los reactivos utilizados fueron los siguientes: como surfactante se utilizó pluronic P123 en 3 concentraciones diferentes (1%, 2% y 4%); el precursor utilizado fue tetraetil ortosilicato (TEOS), ácido clorhídrico (37%, Karal), (3-Mercaptopropil) trimetoxisilano (MPTMS) (95%,

Aldrich), (3-Aminopropil) trimetoxisilano (APTMS) (97%, Aldrich), Tolueno (99.98%, J. T. Baker), Metanol (99.96%, J. T. Baker) y agua destilada.

La instrumentación y los equipos utilizados para llevar a cabo la síntesis fueron los siguientes: balanza analítica marca OHAUS modelo AR2140, parrilla de agitación/calentamiento marca CIMAREtaC modelo SP131325, mufla Thermolyne marca Barnstead Thermolyne modelo Furnace 6000, bomba de vacío marca MILLIPORE modelo WP6111560 y centrífuga marca SOLBAT modelo C-600.

La metodología empleada para la síntesis del material mesoporoso fue la siguiente: Se preparó en un vaso de precipitado una solución con 520 mL de agua destilada, 80 mL de HCl 2M y 16 g de Pluronic P123; esta solución se mantuvo en agitación constante en una parrilla de calentamiento/agitación hasta obtener una solución homogénea (4 h). Posteriormente se agregaron 36.56 mL de TEOS; esta solución se dejó reaccionar a 45 °C con agitación constante durante 6.5 h, hasta obtener un gel blanco (sílice polimerizada). Inmediatamente después, el gel se secó en un horno a 80 °C (36 horas aproximadamente) para evaporar los aditivos, hasta obtener un polvo blanco. Para eliminar los ácidos y aditivos remanentes, la sílice se lavó con agua destilada y se centrifugó durante 15 min a 3500 rpm (4 repeticiones); después del lavado, la sílice (S2) se secó a temperatura ambiente durante 48 h. Esta S2 se calcinó a 550 °C a 1 °C/min durante 6 h en una mufla, con el fin de eliminar el surfactante, obteniendo así la sílice mesoporosa (SMP2); la SMP2 se enfrió dentro de la mufla hasta temperatura ambiente, este procedimiento se observa en la Figura 2.2. Todo el proceso anterior se repitió utilizando 8 y 32 g de pluronic P123, por separado. De esta forma, se obtuvieron 3 muestras de sílice mesoporosa, SMP1, SMP2 y SMP4, con 8, 16 y 32 g de surfactante utilizado, respectivamente. Las tres muestras de sílice mesoporosa se caracterizaron por medio de FTIR, SEM, EDS, BET, DRX y TGA.

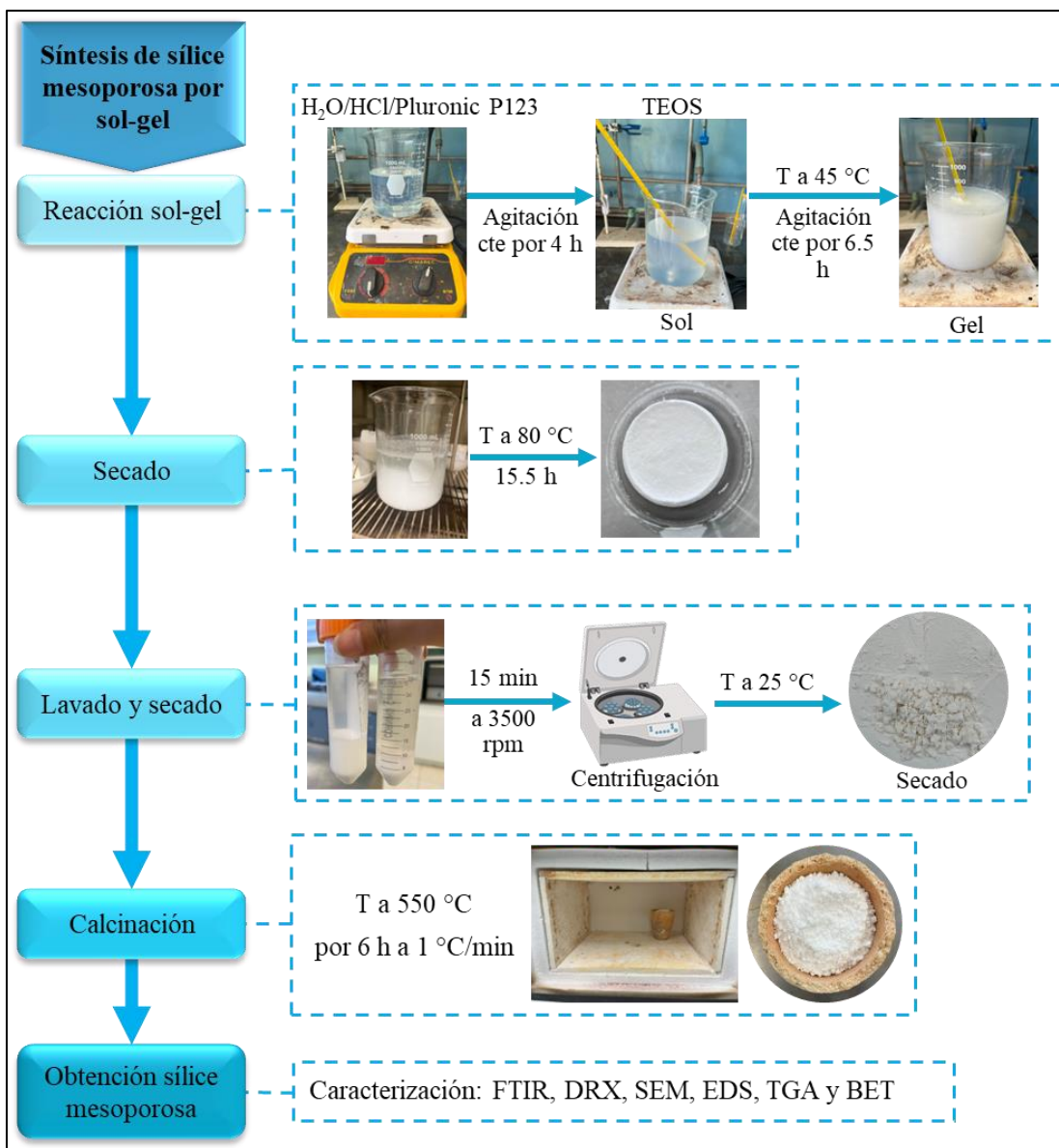


Figura 2.2. Síntesis de sílice mesoporosa por el método sol-gel.

2.2. Funcionalización de la sílice mesoporosa con grupos tiol y amina

La funcionalización de la sílice mesoporosa se llevó a cabo utilizando el método de injerto, propuesto por Najafi [42] y Houmei[44]. Como agentes acoplantes se utilizaron (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane (MPTMS) y (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS).

En un matraz de bola se colocaron 120 mL de tolueno y 2.5 g de SMP1; esta mezcla se mantuvo en agitación durante 1 h hasta llegar a la homogenización. Después se agregaron 2.46 mL de MPTMS; la reacción se llevó a cabo en reflujo, a una temperatura de 103 °C con agitación constante durante 24 h (Figura 2.3). La muestra así obtenida (amarillenta) fue lavada 3 veces,

con tolueno, etanol y metanol por separado; posteriormente fue secada a temperatura ambiente durante 48 h. Este procedimiento se repitió con las muestras SMP2 y SMP4, obteniendo así, SMP funcionalizada con grupos tiol, SMPT1, SMPT2 y SMPT4; la T indica que la SMP ha sido funcionalizada con grupos tiol. La funcionalización con grupos amina se llevó a cabo utilizando APTMS, siguiendo el procedimiento anterior con 4 g de SMP y 50 mL de tolueno, obteniendo así las muestras SMPA1, SMPA2 y SMPA4; la A indica que la muestra fue funcionalizada con grupos amina. Cada muestra fue almacenada en un frasco para posteriormente llevar a cabo su caracterización por las técnicas de FTIR, SEM, EDS, BET, DRX y TGA.

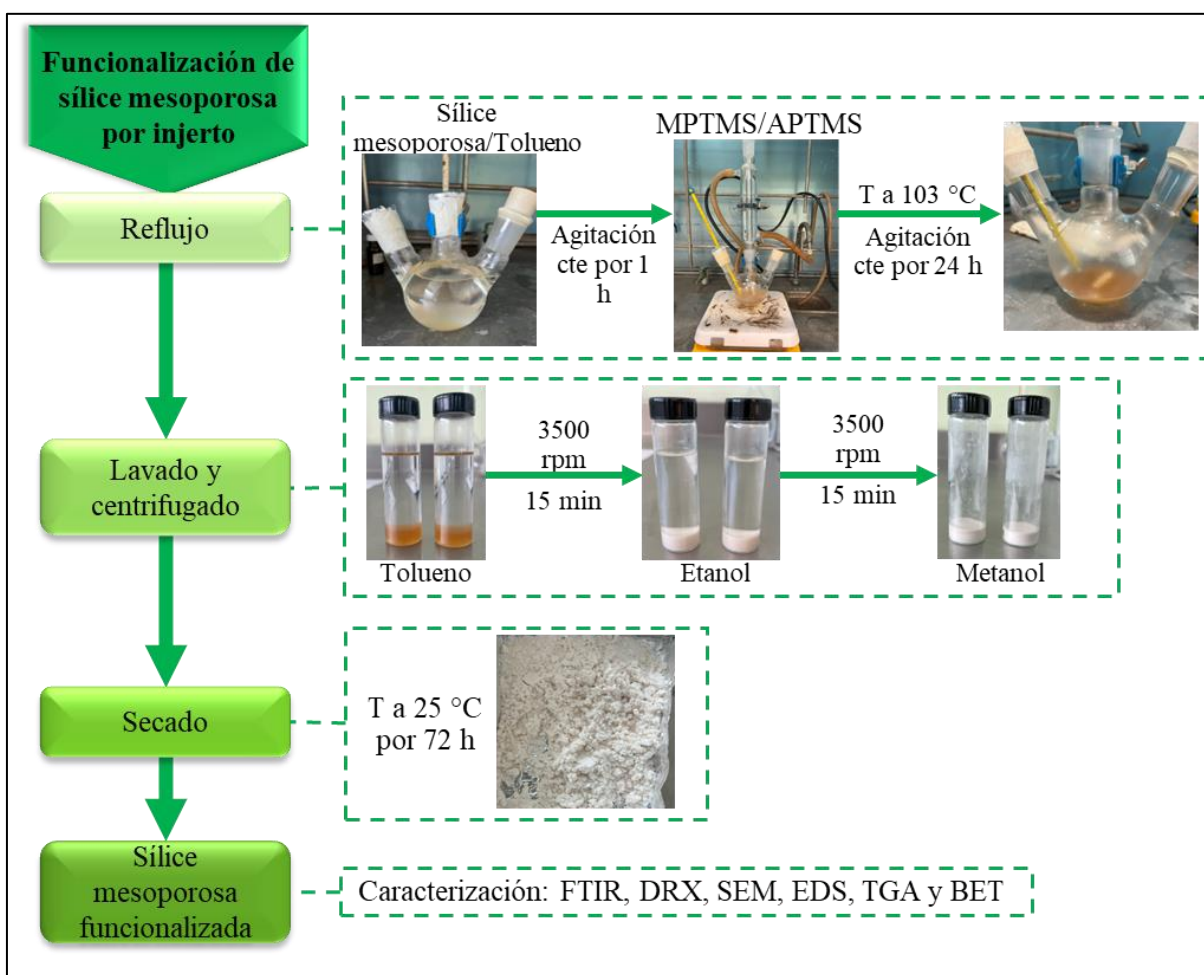


Figura 2.3. Proceso de funcionalización de la sílice mesoporosa.

2.3. Experimentos de adsorción de Cu^{2+}

2.3.1. Isotermas de adsorción

Como precursor de Cu^{2+} se utilizó $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Para ello se preparó una solución stock de 1000 ppm de Cu^{2+} , a partir de la cual se realizaron diluciones a 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 y 50 ppm; estas fueron utilizadas como concentraciones iniciales de Cu^{2+} . Los experimentos de adsorción se desarrollaron utilizando la relación 1 g de adsorbente por litro de solución de Cu^{2+} . Se pesaron 30 mg de sílice mesoporosa modificada en un vaso de precipitados de 50 mL, luego se añadieron 30 mL de solución de 5 ppm de Cu^{2+} ; la solución resultante se mantuvo en agitación constante de 150 rpm durante 24 h, hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, la solución se filtró para separar los sólidos usando doble papel filtro con tamaño de poro de 1 μm . Este procedimiento se repitió con el resto de las soluciones de (Cu^{2+}) y con todas las muestras de sílice mesoporosa funcionalizada (SMPT1, SMPT2, SMPT4, SMPA1, SMPA2 y SMPA4). Posteriormente se procedió a medir las concentraciones finales de Cu^{2+} de todas las soluciones por medio de espectroscopia de absorción atómica. El proceso general se indica en la Figura 2.4.

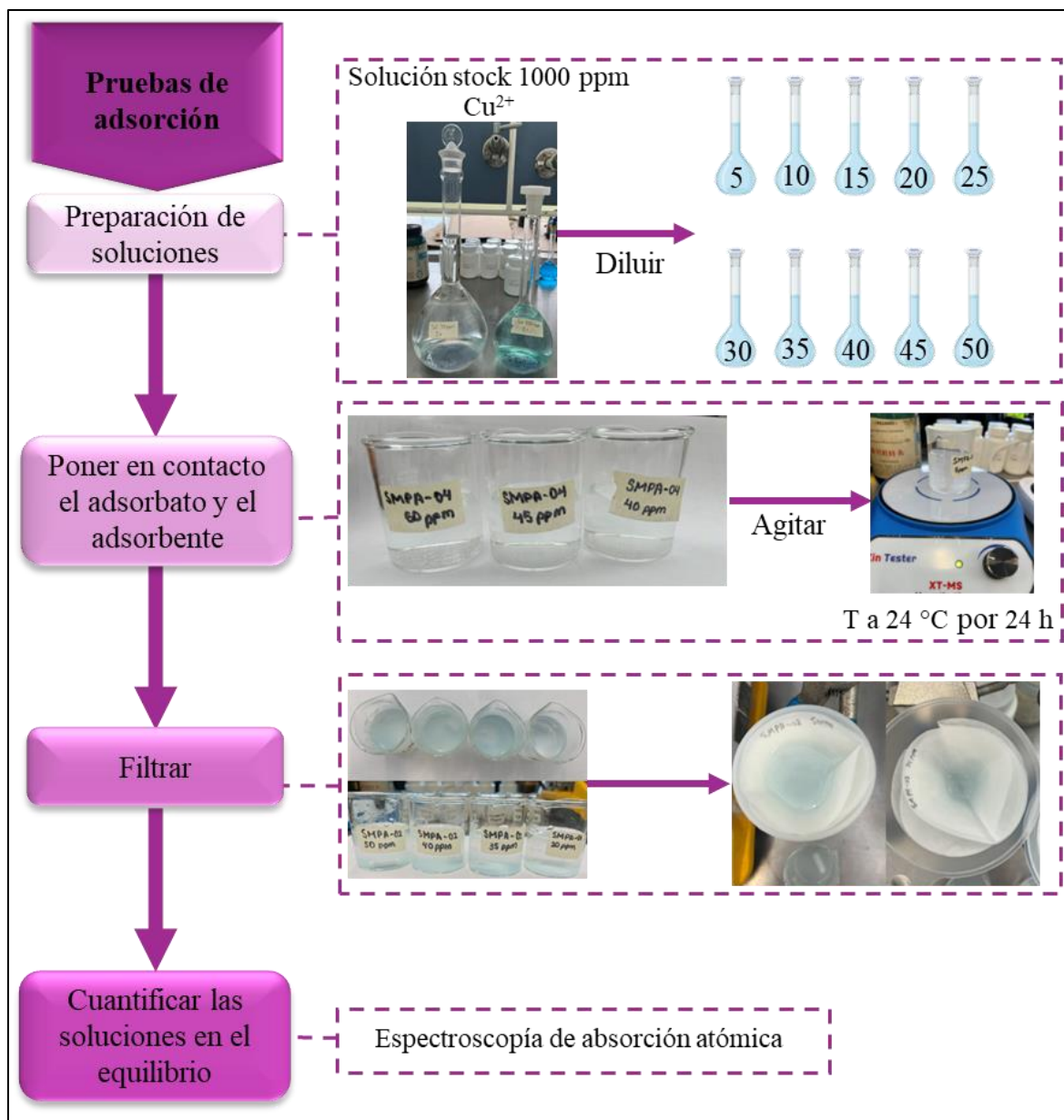


Figura 2.4. Procedimiento de los experimentos de adsorción de iones Cu^{2+} sobre los adsorbentes SMPT1, SMPT2, SMPT4, SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

2.3.2. Cinética de adsorción

Se preparó una solución de Cu^{2+} con concentración de 30 ppm a partir de la solución stock de 1000 ppm preparada anteriormente; esta solución fue utilizada como concentración inicial de Cu^{2+} . Los experimentos de adsorción se desarrollaron utilizando la relación 1 g de adsorbente por litro de solución de Cu^{2+} . Se pesaron 30 mg de sílice mesoporosa funcionalizada en un vaso de precipitados de 50 mL, luego se añadieron 30 mL de la solución de 30 ppm de Cu^{2+} ; la

solución se mantuvo en agitación constante de 150 rpm, los tiempos de contacto fueron de 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 min. Posteriormente, la solución se filtró para separar los sólidos usando doble papel filtro con tamaño de poro de 1 μm . Este procedimiento se realizó para las muestras SMPT1 y SMPA1. Finalmente se procedió a medir las concentraciones finales de Cu^{2+} de todas las soluciones por medio de espectroscopia de absorción atómica. El proceso general se indica en la Figura 2.5.

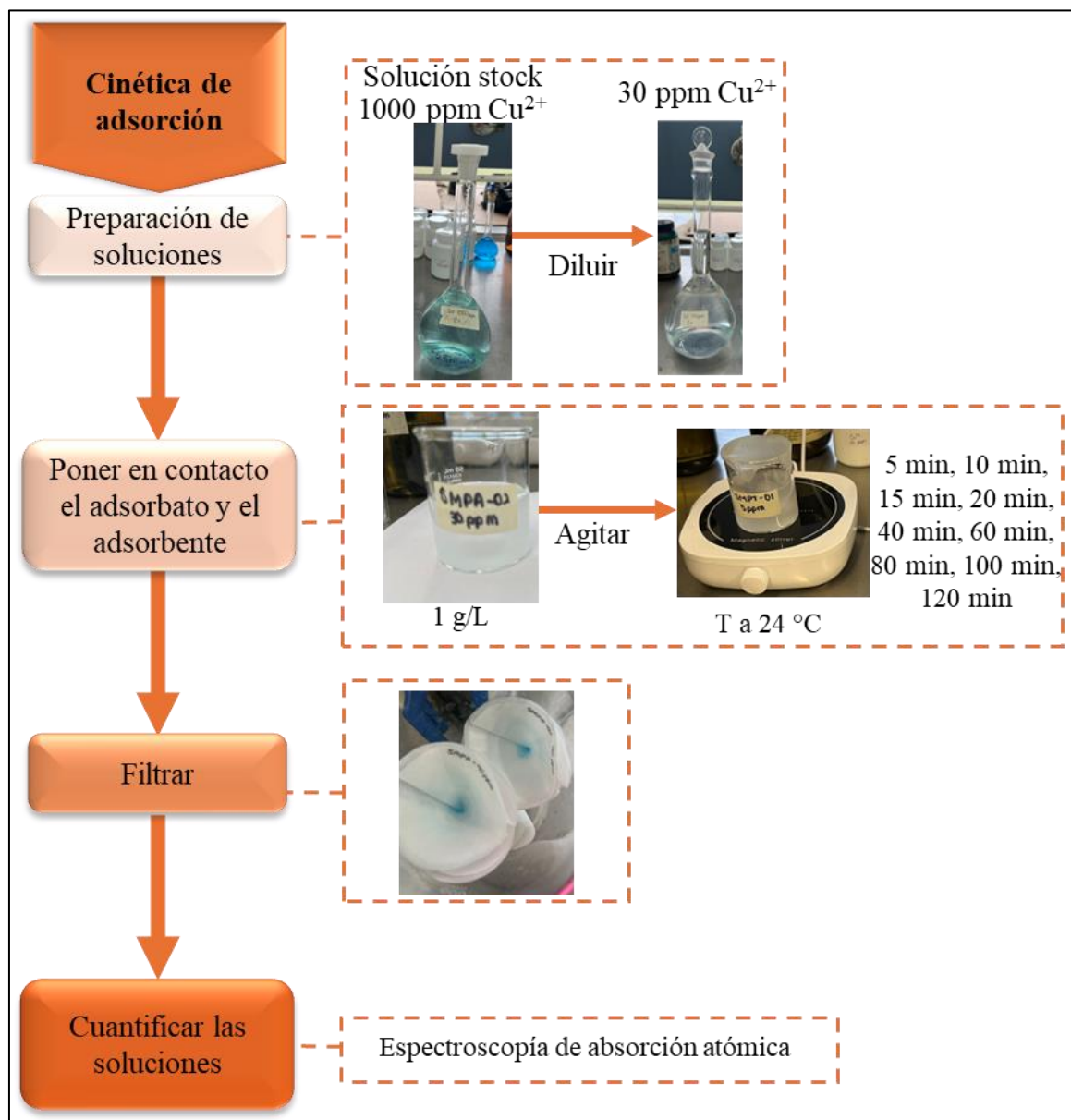


Figura 2.5. Procedimiento de los experimentos de la cinética de adsorción de iones Cu^{2+} sobre los adsorbentes SMPT1 y SMPA1.

2.4. Técnicas de Caracterización

2.4.1. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

Para la caracterización por FTIR del material mesoporoso sin funcionalizar se utilizó un espectrómetro de infrarrojo marca Bruker, modelo Vertex 70, equipado con el accesorio ATR (Figura 2.6). El escaneo se realizó en el intervalo de número de onda de 500 a 4000 cm^{-1} .

Para la caracterización de las muestras mesoporosas funcionalizadas, se utilizó una celda de reflectancia difusa (Praying Mantis) y el escaneo se llevó a cabo en el intervalo de número de onda de 400 - 4000 cm^{-1} ; las muestras se prepararon con KBr en una relación aproximada de 10 partes de KBr por una parte del analito. Se utilizaron 12 escaneos con una resolución de 8 cm^{-1} .



Figura 2.6. Espectrofotómetro FTIR (Vertex 70 Bruker).

2.4.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras en polvo, se obtuvieron utilizando un difractómetro marca Bruker, modelo Discover (Figura 2.7), equipado con radiación $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA). Para determinar si el material mesoporoso era amorfo se realizó la medición en el intervalo $2\theta = 0,96^\circ - 80^\circ$ con un paso de $0,02^\circ$. Para la caracterización de los materiales mesoporosos la medición se realizó en la región de ángulo bajo ($0,3-3^\circ$).

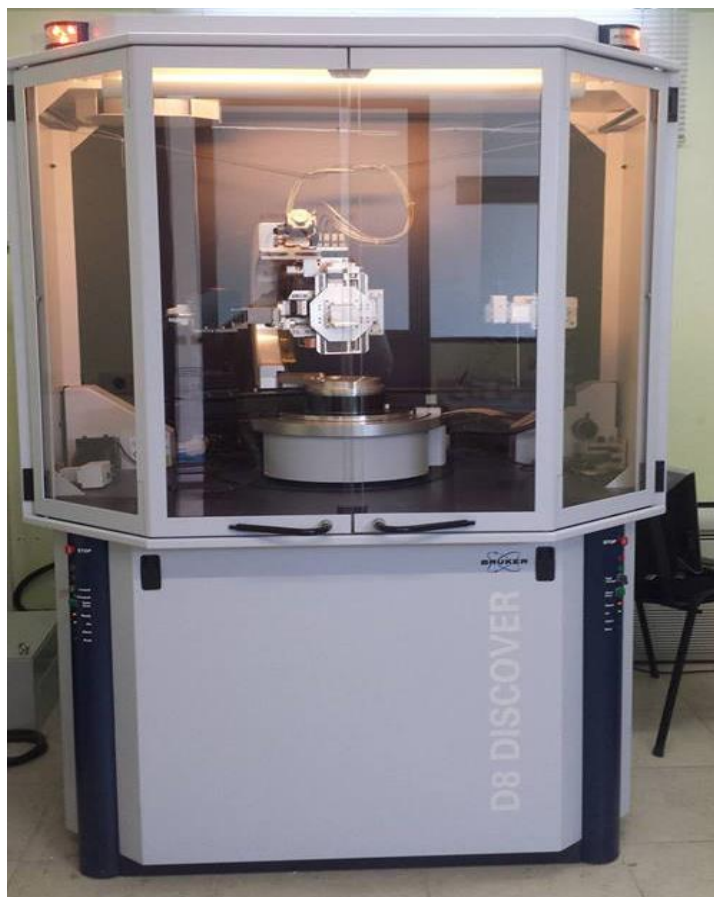


Figura 2.7. Difractómetro de rayos X Discover 08.

2.4.3. Adsorción física de nitrógeno

Las propiedades texturales de cada muestra se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de gas N₂ utilizando un analizador Micro200-C. Cada muestra recibió un tratamiento térmico a 150 °C durante 6 horas para asegurar una superficie limpia y seca, libre de cualquier especie adsorbida débilmente. Se utilizó el procedimiento estándar BET.

2.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para conocer la morfología y la composición elemental de cada muestra se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL, modelo JSM-6610LV (Figura 2.8), equipado con una sonda de dispersión de energía de rayos X, marca Oxford.

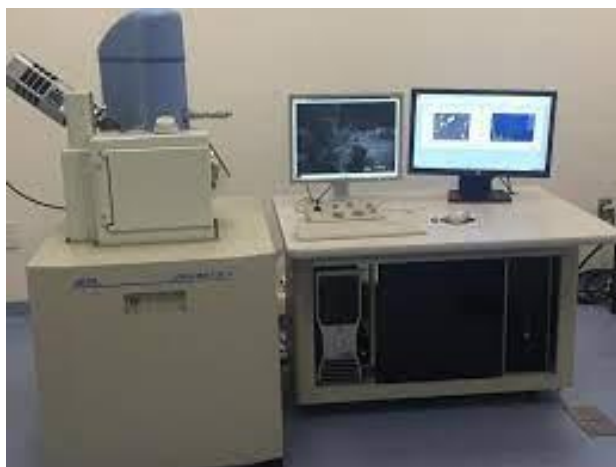


Figura 2.8. Microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-6610LV.

Las muestras se colocaron sobre una cinta adhesiva de carbono de doble cara, montada en el portamuestras de aluminio. A las muestras se les aplicó un recubrimiento de oro, utilizando el instrumento Denton Vacuum DESK V (Figura 2.9). Para la obtención de las imágenes se aplicó un voltaje 20 KV y se usaron electrones secundarios.

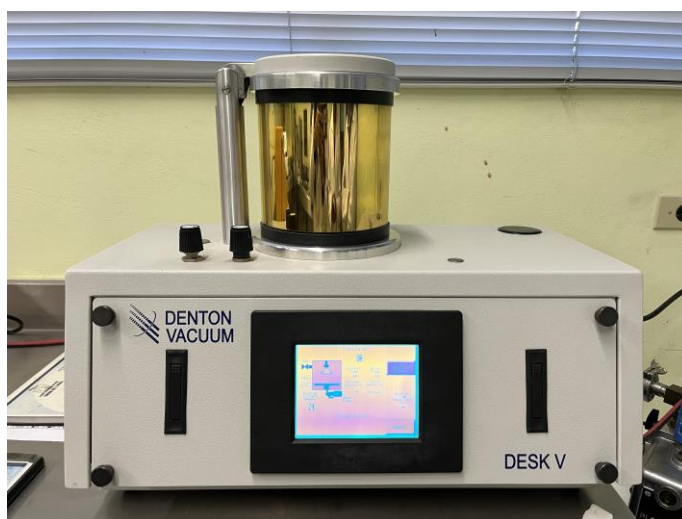


Figura 2.9. Denton Vacuum DESK V.

2.4.5. TGA y DSC

Este análisis se realizó con atmósfera oxidativa, con una temperatura inicial de 20 °C hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto, en un instrumento marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter.



Figura 2.10. Instrumento de análisis térmicos TGA/DSC (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter).

2.4.6. Espectroscopia de absorción atómica

Para la medición de las concentraciones de iones Cu^{2+} en las soluciones se utilizó un espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 400, equipado con una lámpara de cátodo hueco y para la generación de la flama se utilizó una mezcla aire-acetileno. Se utilizó una solución estándar de 10,000 ppm para elaborar la curva de calibración.



Figura 2.11. Instrumento de espectroscopía de absorción atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst 400.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta tesis se sintetizó sílice mesoporosa con diferentes concentraciones de surfactante a 1, 2 y 4% en peso, nombradas como SMP1, SMP2 y SMP4, respectivamente. Cada una de ellas se funcionalizó con grupos tiol y amina, las cuales se etiquetaron como SMPT1, SMPT2 y SMPT4 para tiol y como SMPA1, SMPA2 y SMPA4 para amina. Todas las muestras de sílice mesoporosa funcionalizada y sin funcionalizar se obtuvieron en forma de polvo blanco, similares entre sí. La Figura 3.1 contiene imágenes representativas de las muestras obtenidas.



Figura 3.1. Sílice mesoporosa sintetizada con 2% de P123: (a) sin funcionalizar, (b) funcionalizada con grupos tiol, (c) funcionalizada con grupos amina.

3.1. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La Figura 3.2 contiene los espectros de FTIR de las tres muestras de sílice mesoporosa (SMP1, SMP2 y SMP4); también contiene los espectros de FTIR del surfactante, y de la sílice previo a su calcinación. Se observan en el espectro del surfactante P123 las bandas características de absorción en 2968 y 2871 cm^{-1} correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H, respectivamente; estas bandas de absorción también se hallan en las muestras de sílice S1, S2 y S4, lo que indica la presencia del surfactante. En los espectros de las muestras SMP1, SMP2 y SMP4 (sílice calcinada), se observa la ausencia de las bandas de absorción de los enlaces C-H, lo que indica la eliminación exitosa del surfactante P123, dando lugar a la sílice mesoporosa. En las tres muestras se observa una banda ancha en 1043 cm^{-1} , la cual está asociada a las vibraciones los enlaces O-Si-O; la banda ancha en 3290 cm^{-1} corresponde al enlace Si-OH. Estas bandas son características de la sílice mesoporosa y coinciden con lo reportado por Ellerbrock [49].

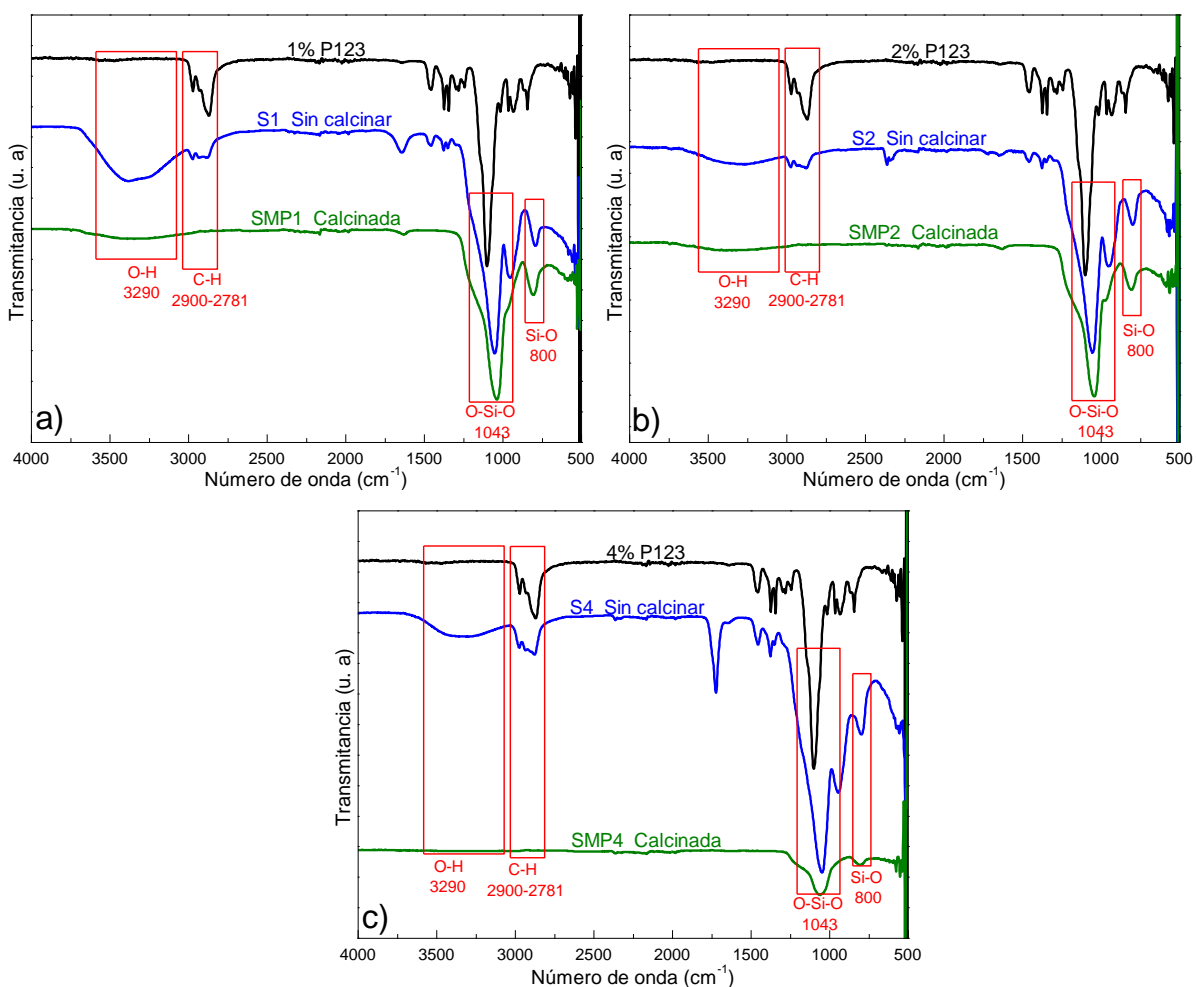


Figura 3.2. Espectros de FTIR de la sílice mesoporosa sintetizada a diferentes concentraciones de P123: (a) 1% de P123, (b) 2% de P123, (c) 4% de P123.

Los espectros FTIR de las muestras funcionalizadas con grupos tiol se hallan en la Figura 3.3. En el espectro del agente acoplante MPTMS se puede encontrar una banda de absorción bien definida en 2565 cm^{-1} , característica del enlace S-H; también se observa la banda de absorción del enlace C-S en 690 cm^{-1} y la de C-H en 2938 y 2840 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente. Resultados similares han sido reportados por Najafi [42]. Los espectros FTIR de las tres muestras funcionalizadas con grupos tiol SMPT1, SMPT2, SMPT4 contienen las bandas características del MPTMS, lo que indica que se realizó la funcionalización con grupos tiol con éxito.

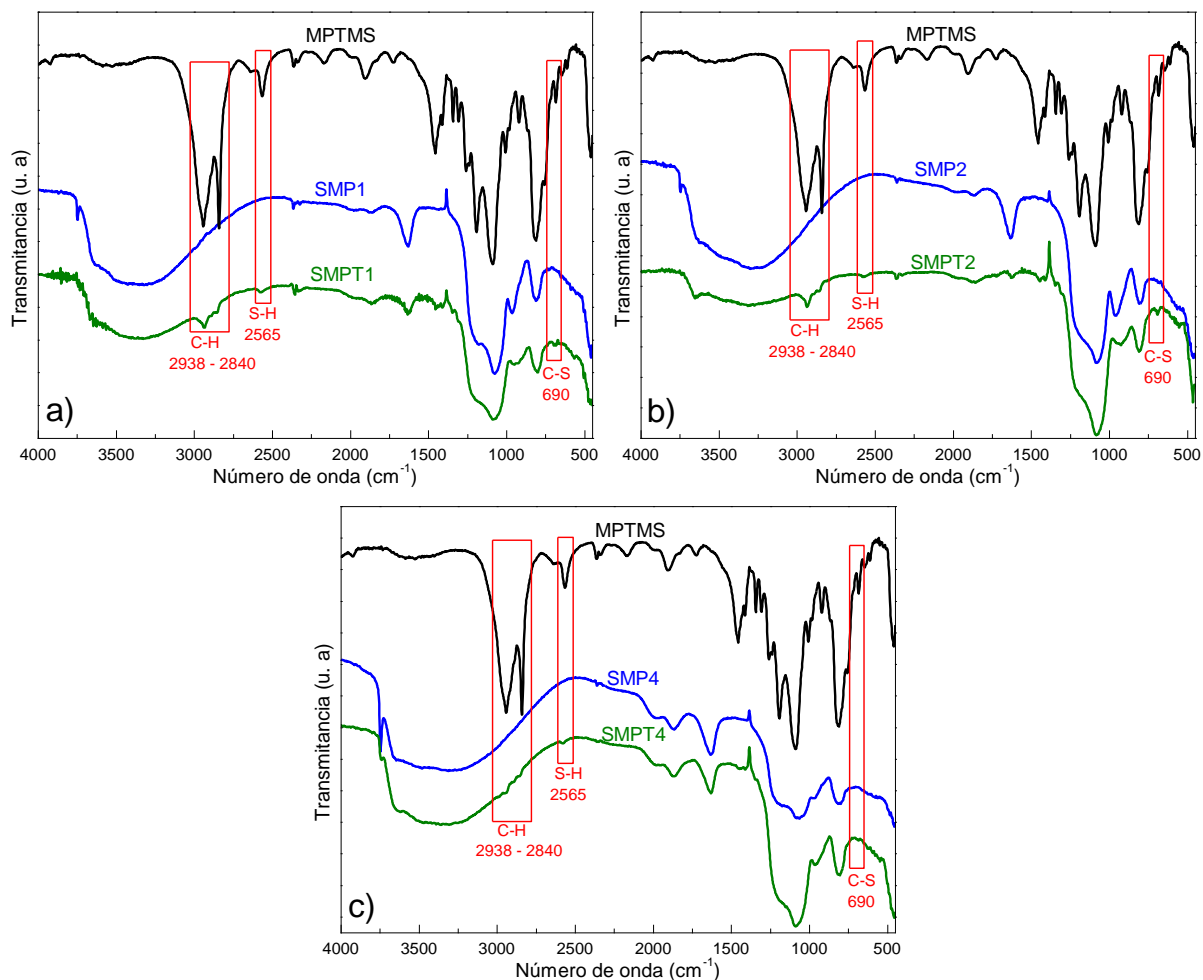


Figura 3.3. Espectros de FTIR de sílice mesoporosa funcionalizada con MPTMS a) SMPT1, b) SMPT2 y c) SMPT4.

Los espectros FTIR de las muestras funcionalizadas con grupos amina y del APTMS se presentan en la Figura 3.4. En el espectro del APTMS se puede encontrar una banda de absorción débil pero clara en 1567 cm^{-1} , característica del enlace N-H. También puede observarse la banda de absorción del enlace C-N en 685 cm^{-1} y la de C-H en 2938 y 2841 cm^{-1} , características del estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente; resultados similares han sido reportados por Liu [44]. Los espectros de FTIR de las tres muestras funcionalizadas con grupos amina contienen las bandas características del APTMS, lo que confirma la funcionalización con grupos amina con éxito.

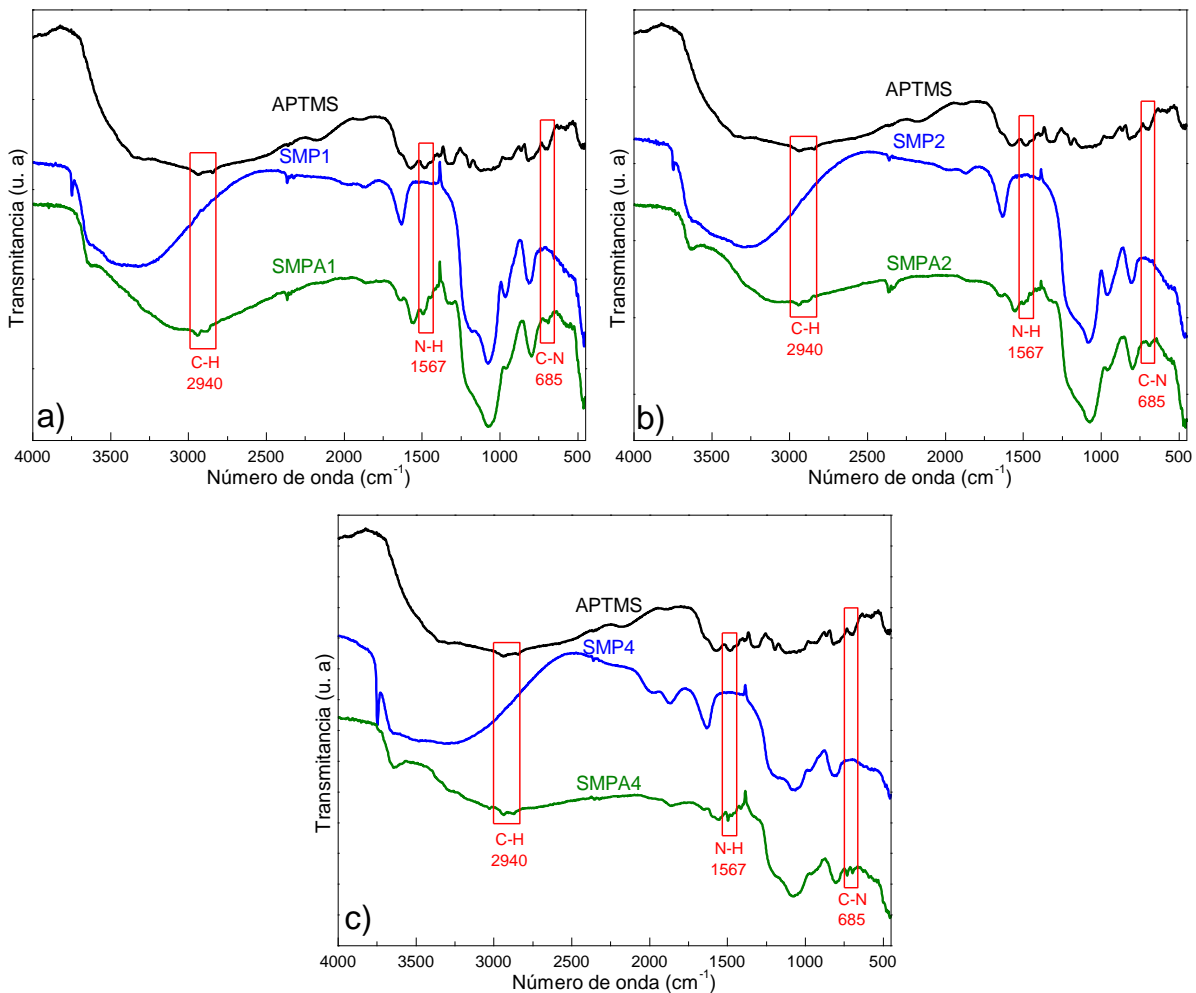


Figura 3.4. Espectros de FTIR de sílice mesoporosa funcionalizada con APTMS a) SMPA1, b) SMPA2 y c) SMPA4.

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX a ángulo bajo de las muestras mesoporosas SMP1, SMP2 y SMP4 se presentan en la Figura 3.5. Pueden observarse con claridad 1 pico de difracción bien definido localizados en 0.52 grados sobre el eje 2θ , en cada una de las muestras (Figura 3.5a) asociado al plano (100), característicos de la sílice mesoporosa. Dos señales de difracción de muy baja intensidad se hallan en cada una de las tres muestras (Figura 3.5b); en la muestra SMP1 se hallan en 0.9 y 1.68 grados, mientras que en las muestras SMP2 y SMP4, se hallan en 0.9 y 1.74 grados y 0.82 y 1.7, respectivamente. El primer pico de difracción de los difractogramas de la Figura 3.5b corresponde al plano (110), mientras que el segundo pico corresponde al plano (200). Resultados similares han sido reportados por Zhao [19], en sílice mesoporosa SBA-15, cuya

simetría es hexagonal bidimensional ($P 6mm$), lo que sugiere un sistema de poros altamente ordenado y dispuestos hexagonalmente.

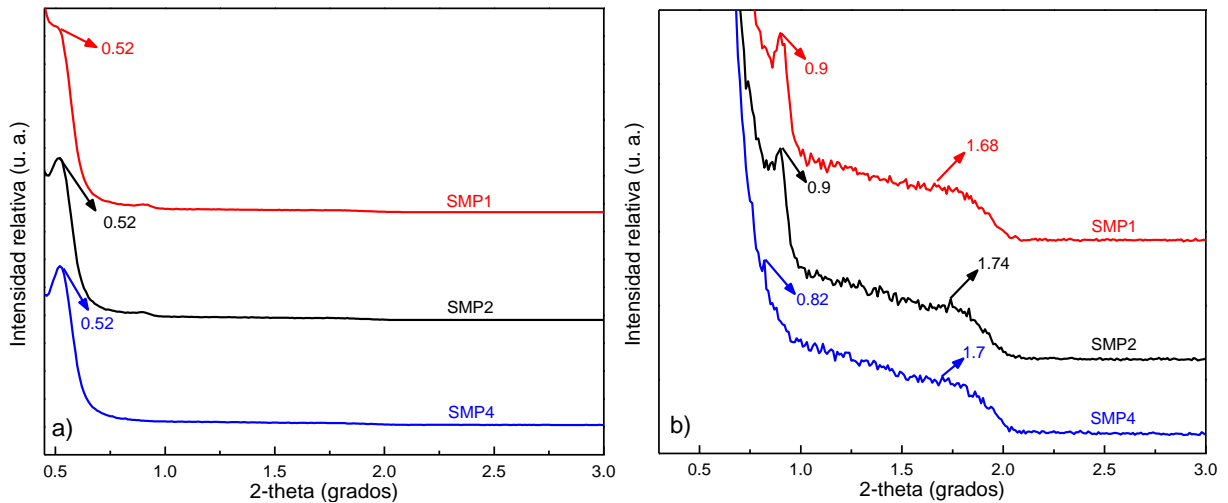


Figura 3.5. Difractogramas a ángulo bajo (a) sílices mesoporosas SMP1, SMP2, SMP4; (b) difractograma amplificado de las sílices mesoporosas SMP1, SMP2, SMP4.

El difractograma de la Figura 3.6, muestra que el material SMP2 presenta una señal ancha única (sin pico) localizada en 23.57 grados sobre el eje 2θ , lo que demuestra la presencia de una estructura amorfa típica de la sílice mesoporosa [50].

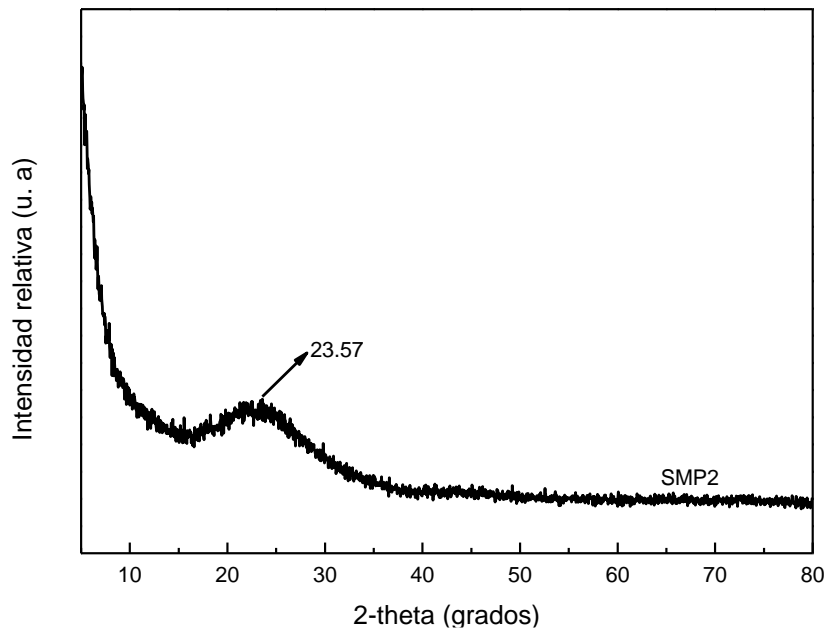


Figura 3.6. Difractograma de DRX de SMP2.

En la Figura 3.7 se encuentran los patrones de DRX a ángulo bajo de las muestras mesoporosas antes de funcionalizar (SMP1, SMP2 y SMP4) y después de la funcionalización con grupos tiol y amina. El pico asociado al plano (100) localizado en 0.52 grados sobre el eje 2θ en cada una de las muestras sin funcionalizar se corre ligeramente hacia la derecha después de la funcionalización. En la Figura 3.7a se observa que el pico de difracción se corre hacia 0.54 y 0.53 grados para SMPT1 y SMPA1. En la Figura 3.7b se observa que el pico de difracción se corre hacia 0.54 y 0.53 grados para SMPT2 y SMPA2. En la Figura 3.7c se observa que el pico de difracción se corre hacia 0.53 y 0.54 grados para SMPT4 y SMPA4. El desplazamiento del pico de difracción del plano (100) ocurre como consecuencia de la disminución de la distancia interplanar ocasionada por la introducción de los grupos funcionales al interior de los poros, asociado al ensanchamiento del grosor de la pared de los poros [51].

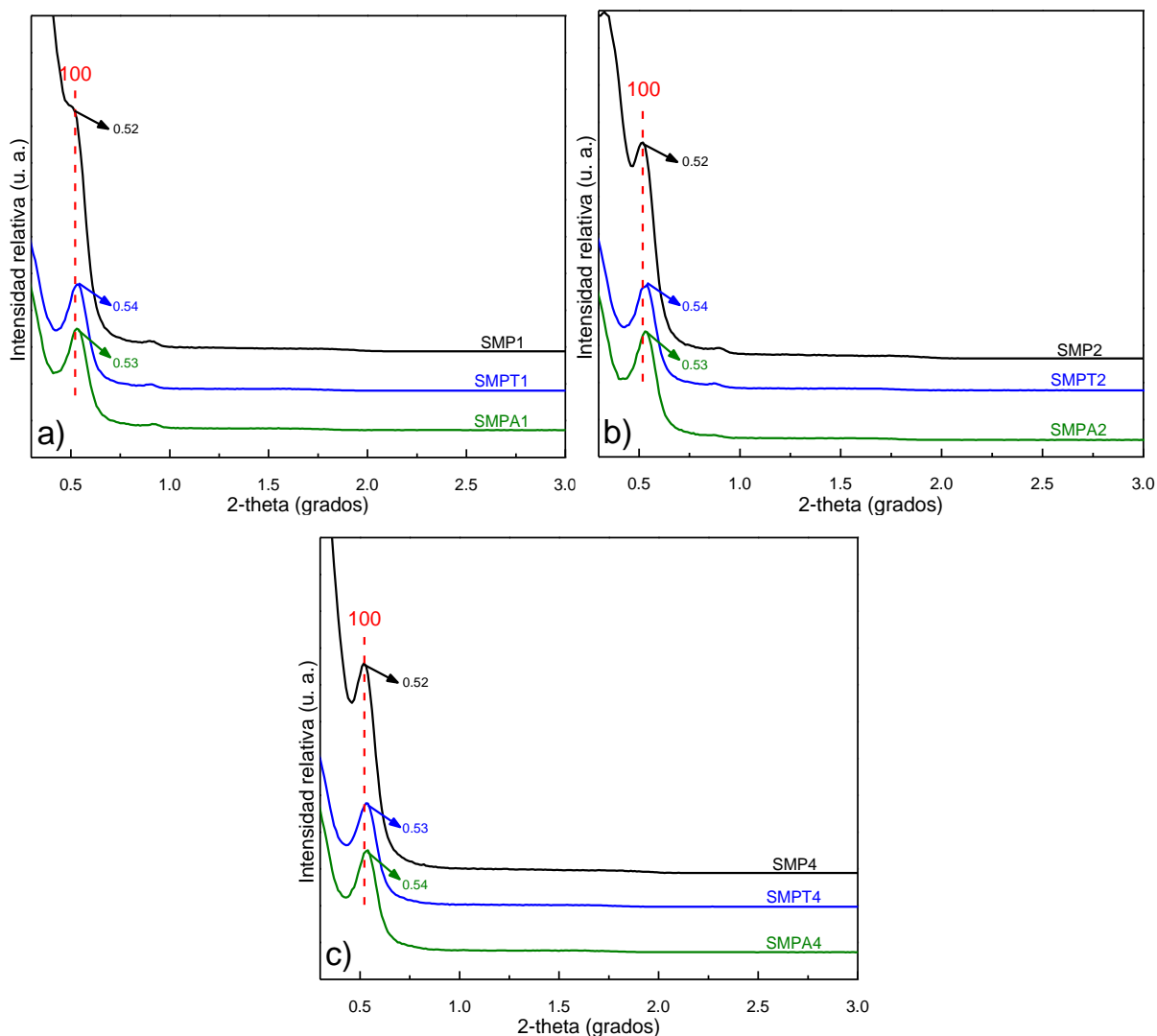


Figura 3.7. Difractogramas de DRX a ángulo bajo de las sílices mesoporosas antes y después de la funcionalización a) SMP1, SMPT1 y SMPA1, b) SMP2, SMPT2 y SMPA2, c) SMP4, SMPT4 y SMPA4.

3.3. Adsorción física de nitrógeno (BET)

La Figura 3.8 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras mesoporosas sin funcionalizar SMP1, SMP2 y SMP4. Las isotermas se identificaron como isotermas de tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC; estas son características de materiales mesoporosos con tamaños de poro entre 2 y 50 nm [52]. Además, SMP1 y SMP2 poseen un bucle de histéresis H1 en el intervalo de P/P_0 de 0.45 – 1; este comportamiento describe a materiales con tamaño de poros estrecho y altamente ordenados; en cambio, la muestra SMP4 posee un bucle de histéresis H2, correspondiente a materiales con poros en formas de cuello de

botella [53]. Los resultados anteriores permiten asegurar la existencia de una estructura mesoporosa posterior a la calcinación, en todas las muestras.

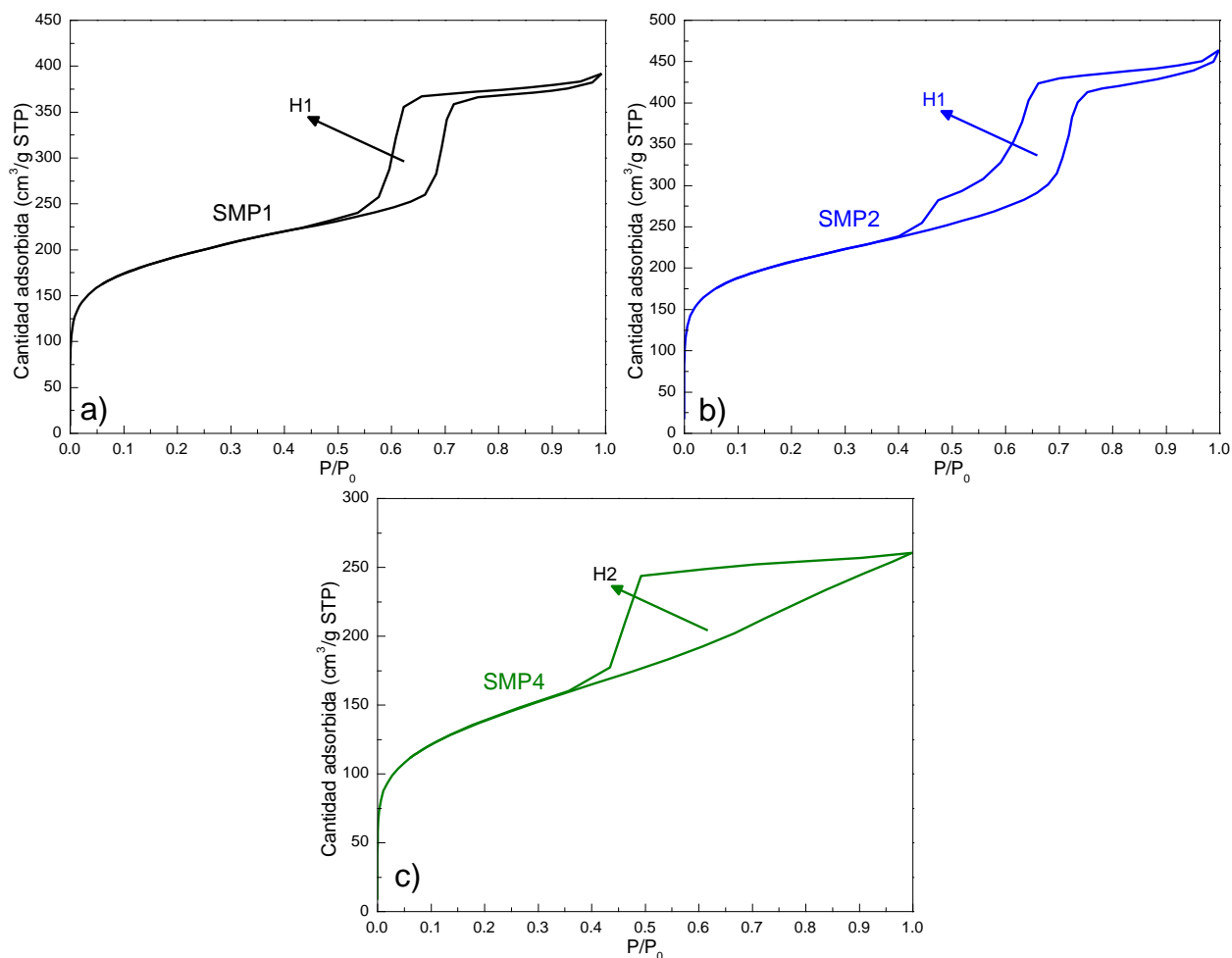


Figura 3.8. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (a) SMP1, (b) SMP2 y (c) SMP4.

Las isothermas se usaron para evaluar el área superficial, el volumen de poros y el diámetro promedio de poro utilizando el método BET. Los resultados de los análisis de las muestras SMP1, SMP2, SMP4 y SMPT2 se encuentran en la Tabla 1; en ella se observa que la muestra con mayor área superficial corresponde a la SMP2 con un valor de $694.813 \text{ m}^2/\text{g}$. Este parámetro en las muestras SMP1 y SMP4, disminuye a $642.48 \text{ m}^2/\text{g}$ y $472.445 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente; cabe resaltar que SMP1 se sintetizó usando 1% de surfactante P123 en comparación con la síntesis realizada por Gupta y colaboradores quienes obtuvieron sílice mesoporosa de tipo SBA16 usando como surfactante pluronic F127 a una concentración de 2.3% que obtuvieron valores de área superficial muy similar [54]. Los valores del diámetro promedio de poro de SMP1, SMP2

y SMP4 fue 3.756, 4.020 y 3.391 nm respectivamente, el volumen poroso total fue de 0.603, 0.698 y 0.400 m³/g respectivamente.

En cambio para la muestra funcionalizada (SMPT2) los valores del área superficial, diámetro promedio de poro y volumen de poro fueron 265.907 m²/g, 5.803 nm, 0.386 m³/g respectivamente. La reducción en el área superficial BET y el volumen de los poros puede ser ocasionada por la incorporación de los grupos funcionales tiol.

Tabla 1. Datos estructurales porosos de SMP1, SMP2, SMP4 y SMPT2 (S_{BET} , superficie específica; D_p , diámetro promedio de poro; V_T , volumen poroso total).

| Muestra | S_{BET} (m² g⁻¹) | D_p (nm) | V_T (cm³ g⁻¹) |
|----------------|------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------|
| SMP1 | 642.480 | 3.756 | 0.603 |
| SMP2 | 694.813 | 4.020 | 0.698 |
| SMP4 | 472.445 | 3.391 | 0.400 |
| SMPT2 | 265.907 | 5.803 | 0.386 |

Como se puede observar en la Figura 3.9, la isoterma de adsorción-desorción de N₂ de la muestra funcionalizada con grupos tiol (SMPT2), tiene el mismo comportamiento que la muestra sin funcionalizar (SMP2). Es decir, la incorporación de grupos tiol no influye en el proceso de adsorción-desorción. Sin embargo, origina una disminución en el área superficial, así como en el volumen de los poros y un aumento en el diámetro promedio de poros (Tabla 1).

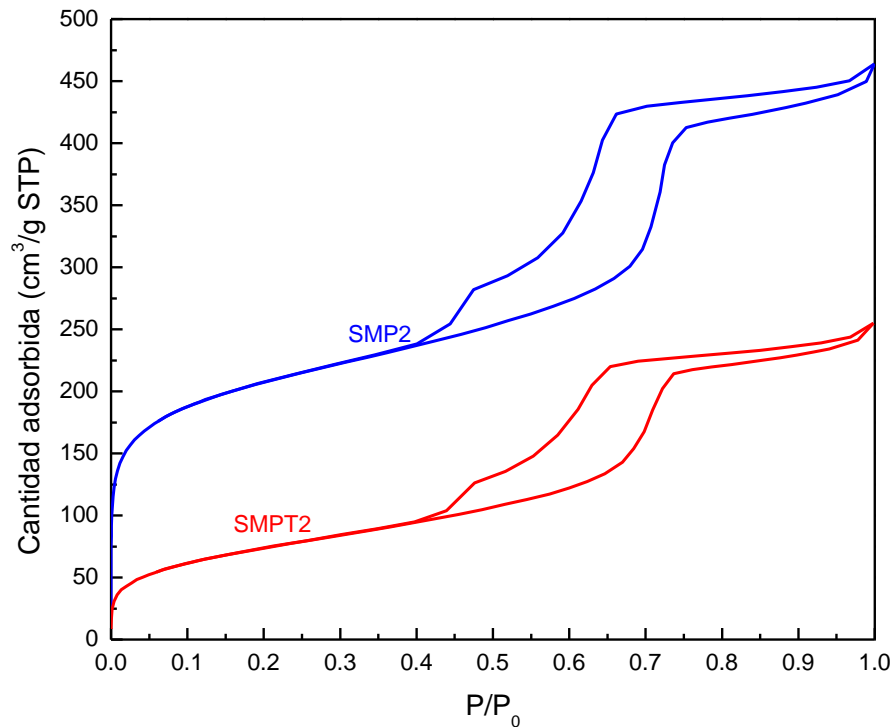


Figura 3.9. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de SMP2 y SMPT2.

3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 3.10 contiene micrográficas de todas las muestras sintetizadas. En las muestras SMP1, SMP2, SMP4 se observan partículas en forma de cilindros corrugados (Figura 3.10a-c), cuya longitud promedio es de 4.64, 3.23 y 3.093 μm , respectivamente; estos resultados son similares a los reportados por Falcón quien sintetizó sílice mesoporosa de tipo SBA15 usando pluronic P123 con tiempo de agitación de 7.5 h [48].

La funcionalización de la sílice mesoporosa con grupos tiol (SMPT1) no modificó su morfología, pero si aumentó la longitud promedio de las partículas desde 4.64 hasta 4.948 μm (Figura 3.10d); el tamaño de partícula en la muestra SMPT2 también se incrementó, aunque en menor proporción (Figura 3.10e) de 3.23 hasta 3.332 μm . Por otra parte, la muestra SMPT4 se nota compacta, sin forma definida hasta 13.38 μm de longitud (Figura 3.10f); también se observa que a la partícula compacta se hallan adheridas partículas más pequeñas en forma de cilindros corrugados. Esto se puede atribuir a la formación de sílice alrededor de las partículas formadas inicialmente, como consecuencia de la reacción de condensación del MPTMS. Esta morfología es similar a la de las partículas de sílice mesoporosa obtenidas utilizando guanina como agente

acoplante, cuya morfología se mantiene ante su funcionalización [54]; en cambio, al usar maltodextrina como agente acoplante se han obtenido partículas sin forma definida [45].

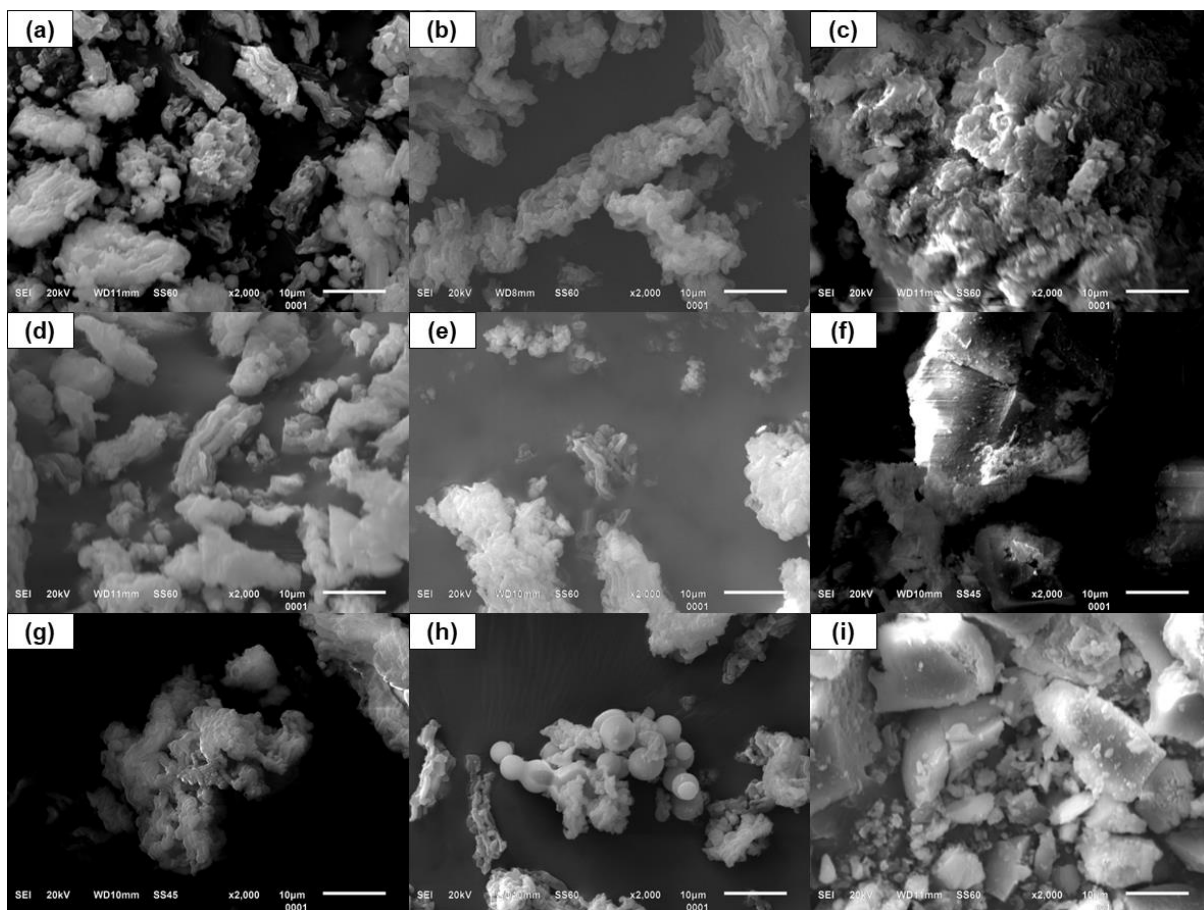


Figura 3.10. Imágenes de SEM a x2,000 de las muestras: a) SMP1, b) SMP2, c) SMP4, d) SMPT1, e) SMPT2, f) SMPT4, g) SMPA1, h) SMPA2, i) SMPA4.

La sílice mesoporosa funcionalizada con grupos amina (SMPA1) consiste de partículas en forma de cilindros corrugados, con longitud promedio de $2.89 \mu\text{m}$ (Figura 3.10g); mientras que las muestras SMPA2 y SMPA4, experimentaron un cambio sustancial en su morfología (Figura 3.10h-i). En la muestra SMPA2 se formaron partículas esféricas, con radio promedio de $4.69 \mu\text{m}$, además de cilindros corrugados con longitud promedio de $3.38 \mu\text{m}$. en cambio, en SMPT4 se formaron partículas compactas, sin geometría bien definida, con longitud de hasta $6.61 \mu\text{m}$. La diferencia en la morfología de las sílices puede atribuirse a factores como la temperatura de la mezcla de reacción. Resultados similares han sido reportados por Dudarko quien sintetizó

sílice mesoporosa tipo SBA15 utilizando como agente precursor metasilicato de sodio y como agente acoplante APTES [55].

3.5. Análisis Químico Elemental (EDS)

Se realizó el análisis químico elemental de las muestras sin funcionalizar (SMP1, SMP2 y SMP4) en tres zonas (Figura 3.11). El análisis indicó que las muestras están formadas por oxígeno y silicio como se esperaba (Tabla 2). La cantidad de moles de O y Si por gramo de sílice mesoporosa en la muestra SMP1 fue de 34 mmol/g y 16.23 mmol/g, respectivamente; en la muestra SMP2 fue de 38.12 y de 13.9 mmol/g, respectivamente; mientras que para la SMP4 fue de 37.39 y 14.3 mmol/g también, respectivamente. Estos resultados confirman la síntesis de dióxido de silicio. El incremento en el número de milimoles de oxígeno puede ser debido a la presencia de humedad en la muestra, lo que permite que se contabilice mayor cantidad de moles de oxígeno.

Tabla 2. Resultados del análisis químico elemental de SMP1, SMP2 y SMP4.

| Muestra | O% | Si% | O (mmol mg⁻¹) | Si (mmol mg⁻¹) |
|----------------|-----------|------------|---------------------------------|----------------------------------|
| SMP1 | 54.41 | 45.59 | 34 | 16.233 |
| SMP2 | 61 | 39 | 38.125 | 13.9 |
| SMP4 | 59.83 | 40.17 | 37.394 | 14.303 |

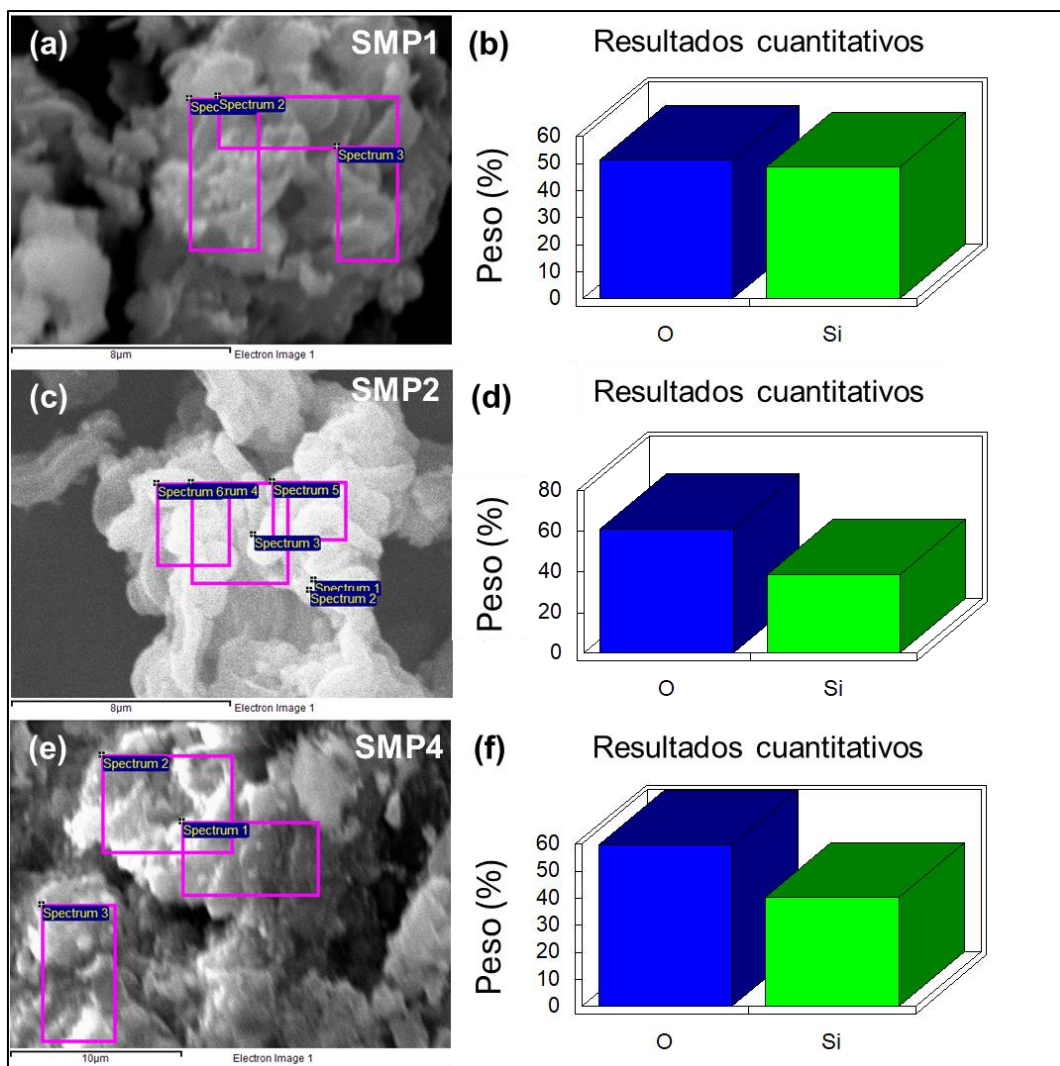


Figura 3.11. Resultados EDS de las muestras de sílice mesoporosa sin funcionalizar a-b) SMP1, c-d) SMP2 y e-f) SMP4.

De igual manera, en las muestras SMPT1, SMPT2 y SMPT4 se encontraron los elementos característicos de la sílice mesoporosa, O y Si, además de los elementos S y C provenientes de la molécula MPTMS (Figura 3.12), los resultados se muestran en la Tabla 3. Utilizando el porcentaje del elemento S presente en la muestra, se obtuvo el número de grupos tiol que se incorporaron en la superficie de la sílice mesoporosa. Las cantidades de enlaces tiol de las muestras SMPT1, SMPT2, y SMPT4 son 0.42, 0.906 y 0.088 mmol/g de S, respectivamente; la muestra SMPT2 contiene la mayor cantidad de grupos tiol. Estos resultados confirman que la funcionalización se realizó de manera exitosa, ya que se encontró el elemento S en todas las muestras funcionalizadas, lo cual coincide con los espectros de FTIR de la sección 3.1; en la

Figura 3.3 se apreció que las bandas de absorción de los enlaces S-H, C-S, C-H, con mayor profundidad pertenecen a SMPT2, seguido de SMPT1 y las de menor profundidad corresponden a SMPT4. La profundidad de las bandas de absorción se debe a la cantidad de grupos tiol que hay en la muestra, con ello se asume que SMPT2 tiene mayor cantidad de grupos tiol que las otras dos muestras; esto se puede relacionar con la cantidad de grupos tiol obtenidos por EDS en dónde se halló que SMPT2 tuvo la mayor cantidad de grupos tiol (0.906 mmol/g de S) seguido de SMPT1 (0.42 mmol/g de S) y SMPT4 (0.088 mmol/g de S) con la menor cantidad de grupos tiol.

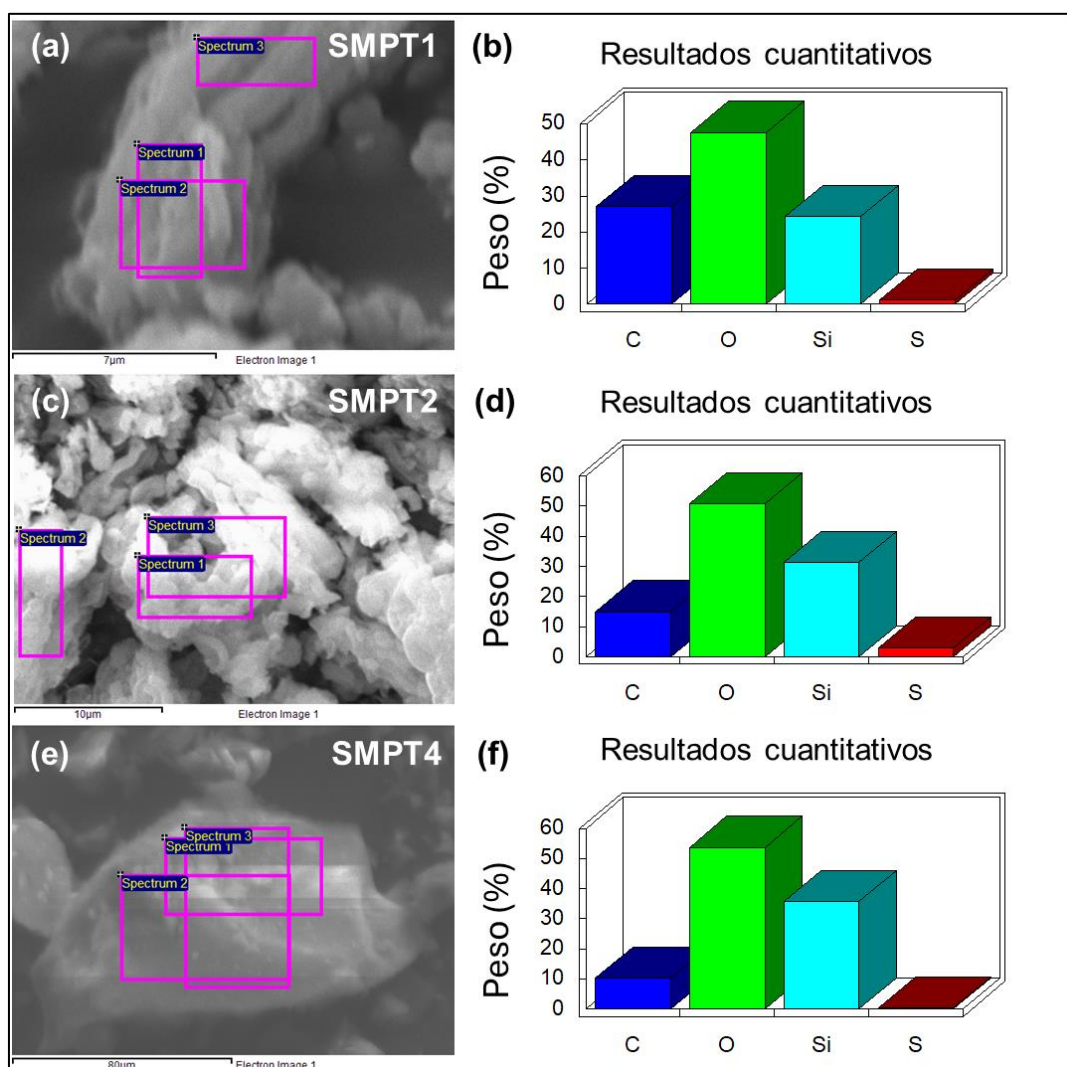


Figura 3.12. Resultados EDS de las muestras de sílice mesoporosa funcionalizadas con MPTMS a-b) SMPT1, c-d) SMPT2 y e-f) SMPT4

Tabla 3. Resultados del análisis químico elemental de SMPT1, SMPT2 y SMPT4.

| Muestra | O% | Si% | C% | S% | S (mmol g⁻¹) | Cadena Orgánica (mmol g⁻¹) |
|----------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| SMPT1 | 47.64 | 26.12 | 24.9 | 1.35 | 0.42 | 0.42 |
| SMPT2 | 51.1 | 30.6 | 15.4 | 2.9 | 0.906 | 0.906 |
| SMPT4 | 53.9 | 34.44 | 11.38 | 0.28 | 0.0875 | 0.0875 |

En la Figura 3.13 se muestran los resultados del análisis químico elemental de las muestras funcionalizadas con grupos amina (SMPA1, SMPA2 y SMPA4). Se encontraron los elementos característicos de la sílice mesoporosa, O y Si; además de los elementos N y C contenidos en la molécula de APTMS (Tabla 4). Con la cantidad obtenida del elemento N, se obtuvo el número de grupos amina que funcionalizaron la superficie de las muestras SMPA1, SMPA2 y SMPA4, el cual es de 2.92, 3.57, y 3.67 mmol/g, respectivamente; la muestra SMPA4 contiene mayor cantidad de grupos amina. Estos resultados están en concordancia con los resultados de los espectros de FTIR, lo cual confirman la funcionalización exitosa con grupos amina.

Estos resultados confirman que la funcionalización se realizó de manera exitosa, ya que se encontró el elemento N en todas las muestras funcionalizadas. Los espectros de FTIR (Figura 3.4) revelaron que las bandas de absorción de los enlaces N-H, C-N, C-H, con mayor profundidad pertenecen a SMPA2 y SMPA1 y las de menor profundidad corresponden a SMPA4; con ello se asume que SMPA2 y SMPA1 tiene mayor cantidad de grupos tiol. Sin embargo, la cantidad de grupos tiol obtenidos por EDS mostraron que SMPA4 tuvo mayor cantidad de grupos tiol (3.67 mmol/g de N) seguido de SMPA2 (3.57 mmol/g de N) y SMPA1 (2.92 mmol/g de N) con la menor cantidad de grupos tiol. La diferencia de los resultados se puede deber a que el EDS se limita a realizar la medición sobre la superficie expuesta de la muestra mientras que la espectroscopía de FTIR mide las vibraciones de los enlaces químicos tanto en la superficie como en el interior de los poros la muestra.

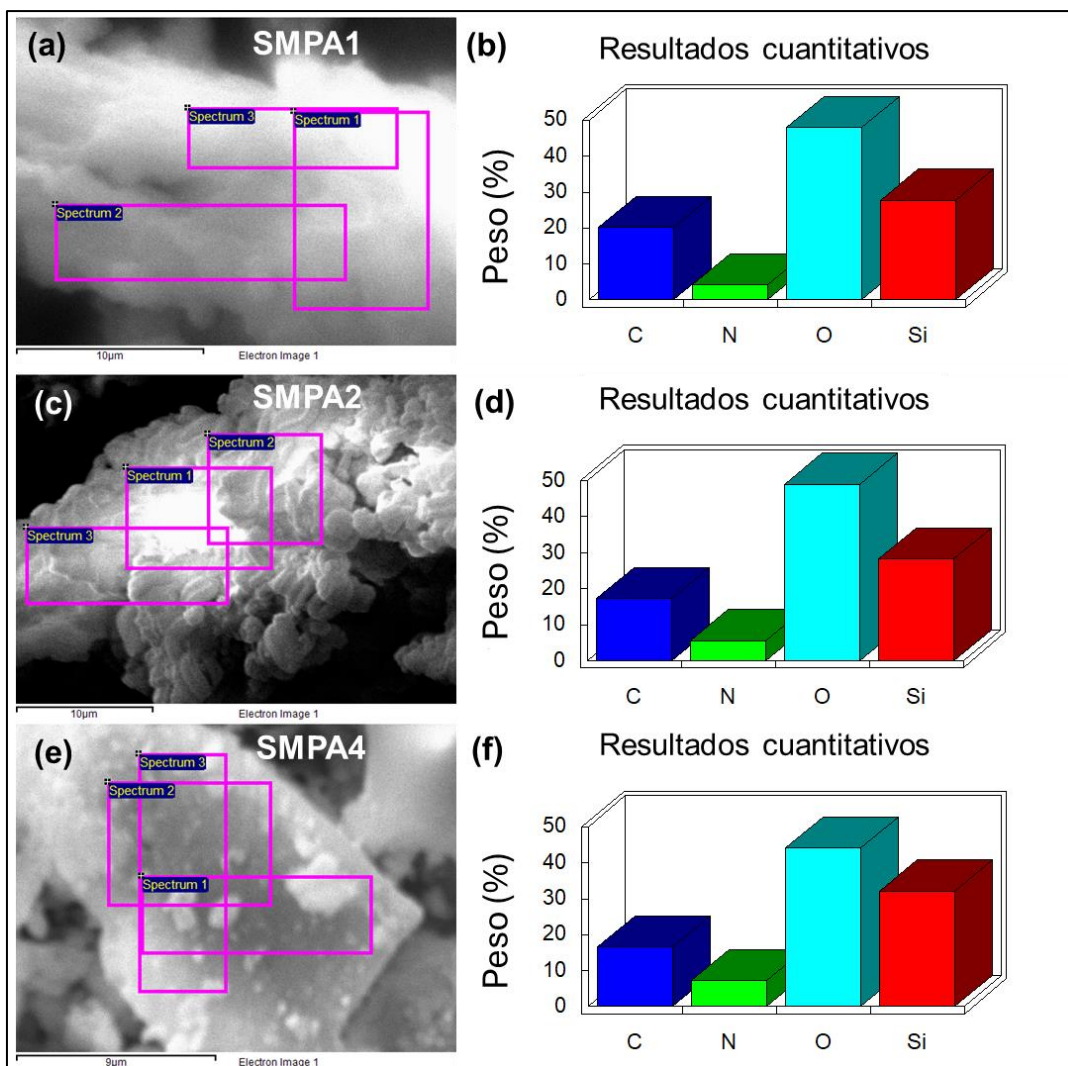


Figura 3.13. Resultados EDS de las muestras de sílice mesoporosa funcionalizadas con APTMS a-b) SMPA1, c-d) SMPA2 y e-f) SMPA4

Tabla 4. Datos del análisis químico elemental de SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

| Muestra | O% | Si% | C% | N% | N (mmol g ⁻¹) | Cadena Orgánica (mmol g ⁻¹) |
|---------|-------|-------|-------|------|------------------------------|--------------------------------------------|
| SMPA1 | 44.65 | 31.55 | 19.7 | 4.1 | 2.92 | 2.92 |
| SMPA2 | 50.06 | 26.89 | 18.05 | 5 | 3.57 | 3.57 |
| SMPA4 | 43.69 | 34.59 | 16.58 | 5.14 | 3.67 | 3.67 |

3.6. Análisis Termogravimétrico/Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC)

En la Figura 3.14 se muestran los termogramas de las muestras de sílice mesoporosa SMP1, SMP2 y SMP4. En las curvas de TGA de las tres muestras, la pérdida de peso se puede dividir en dos etapas. La primera comienza en el inicio de la prueba, hasta una temperatura de aproximadamente 100 °C; de acuerdo con la gráfica de DSC, esta pérdida de peso se atribuye a la eliminación de humedad adquirida del ambiente, la cual corresponde al 9.5% para la muestra SMP4, 12% para la SMP1 y 13.2% para SMP2 del peso total de cada muestra. La segunda etapa se encuentra en el intervalo de 233 °C hasta 800 °C; en esta se observa pérdida de peso del 0.83% para la SMP04, 3.34% para la SMP2 y 2.16% para la SMP1 del peso total de cada muestra. La pérdida de peso en esta etapa se atribuye a la eliminación de humedad ocluida en los poros y a la eliminación de grupos hidroxilos superficiales en las partículas de sílice mesoporosa.

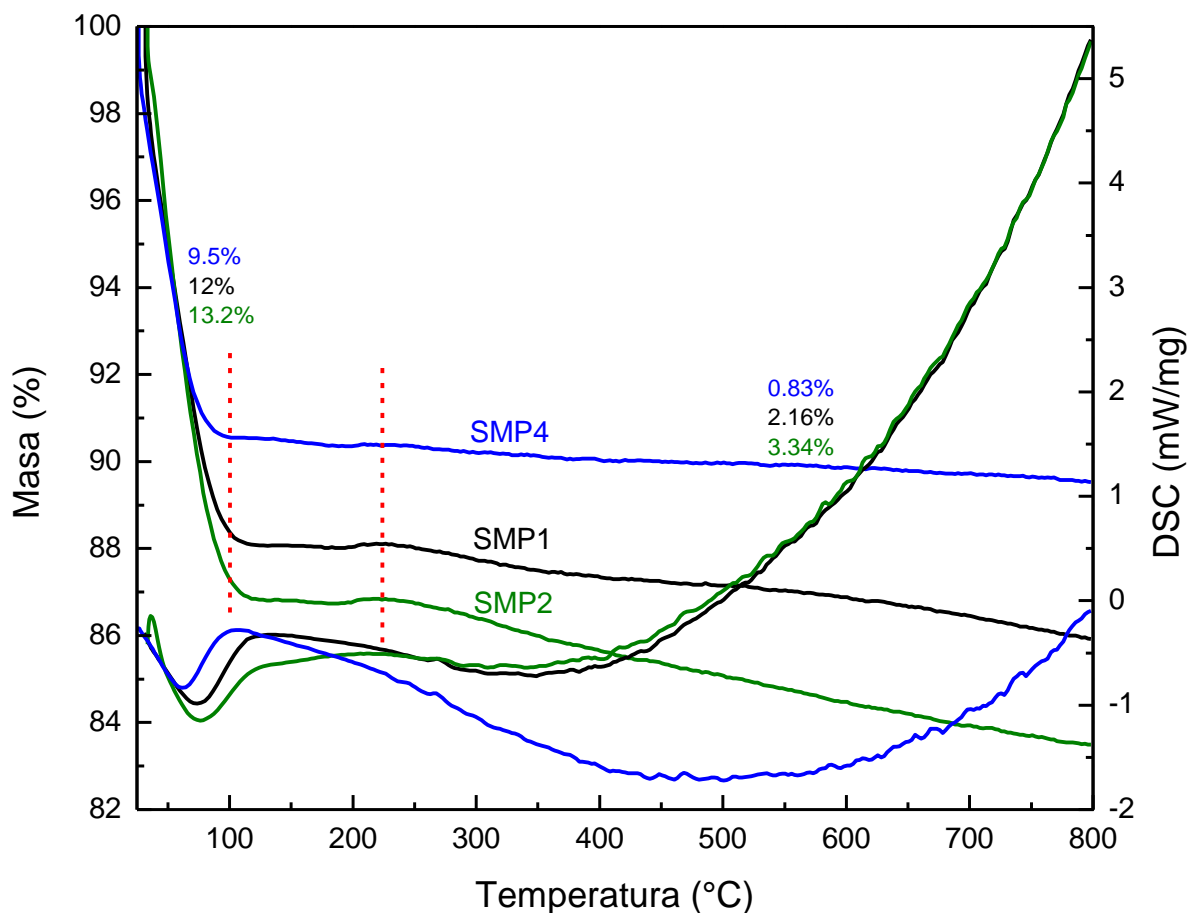


Figura 3.14. Termogramas de las muestras de sílice mesoporosa SMP1, SMP2 y SMP4.

En la Figura 3.15 se muestran los termogramas de las muestras de sílice mesoporosa SMPT1, SMPT2 y SMPT4. La pérdida de peso que se observa en las curvas de TGA de las tres muestras se puede dividir en cuatro etapas. En la primera se observa una pérdida de masa desde el inicio del calentamiento y hasta 96 °C, en las tres muestras, la cual se atribuye a la eliminación de solventes como el metanol presente en la muestra. La pérdida de masa en las muestras SMPT1, SMPT2 y SMPT4 fue de 3.78%, 3.27% y 7.26%, respectivamente. La segunda etapa inicia en 227 °C y termina aproximadamente en 300 °C; la pérdida de masa en este intervalo de temperatura fue de 1.98% en SMPT1, 2.77% en SMPT2 y de 0.73% en SMPT4 de la masa total, la cual se atribuye a la eliminación de silanoles volátiles y grupos hidroxilos superficiales de las partículas de sílice [56]. La tercera etapa de pérdida de masa se da en el intervalo de temperatura 345 – 577 °C; las muestras SMPT1, SMPT2 y SMPT4 perdieron el 8.98, 11.08, y 4.47% de su masa total, respectivamente. La degradación de los grupos funcionales tioles contenidos en la sílice mesoporosa funcionalizada es la responsable de esta pérdida de masa; estos resultados son similares a los obtenidos por Idris [56]. En la cuarta etapa, correspondiente al intervalo de temperatura de 577 a 800°C, todos los modificadores de la sílice mesoporosa están completamente descompuestos, dando como resultado la sílice mesoporosa inorgánica térmicamente estable; la masa final fue de aproximadamente 84, 81 y 86% de las muestras SMPT1, SMPT2 y SMPT4, respectivamente. Estos resultados permiten inferir que la sílice funcionalizada con mayor porcentaje de grupos tiol en la superficie es la SMPT2.

Al comparar los resultados de TGA con los obtenidos en FTIR y EDS se observó que coinciden en que la muestra con mayor cantidad de grupos funcionales en SMPT2, ya que la pérdida de masa de la degradación de la cadena orgánica del agente acoplante (MPTMS) fue del 11.08% seguido de SMPT1 con el 8.98% y SMPT4 con el 4.47%. El EDS midió la composición elemental de las muestras y detectó al elemento azufre; por su parte, los espectros de FTIR mostraron las bandas de absorción de los enlaces S-H y S-C. El TGA respalda la incorporación de grupos tiol al observar cambios en la pérdida de masa debido a la degradación de estos grupos. Con todo lo anterior se confirma que la funcionalización fue exitosa.

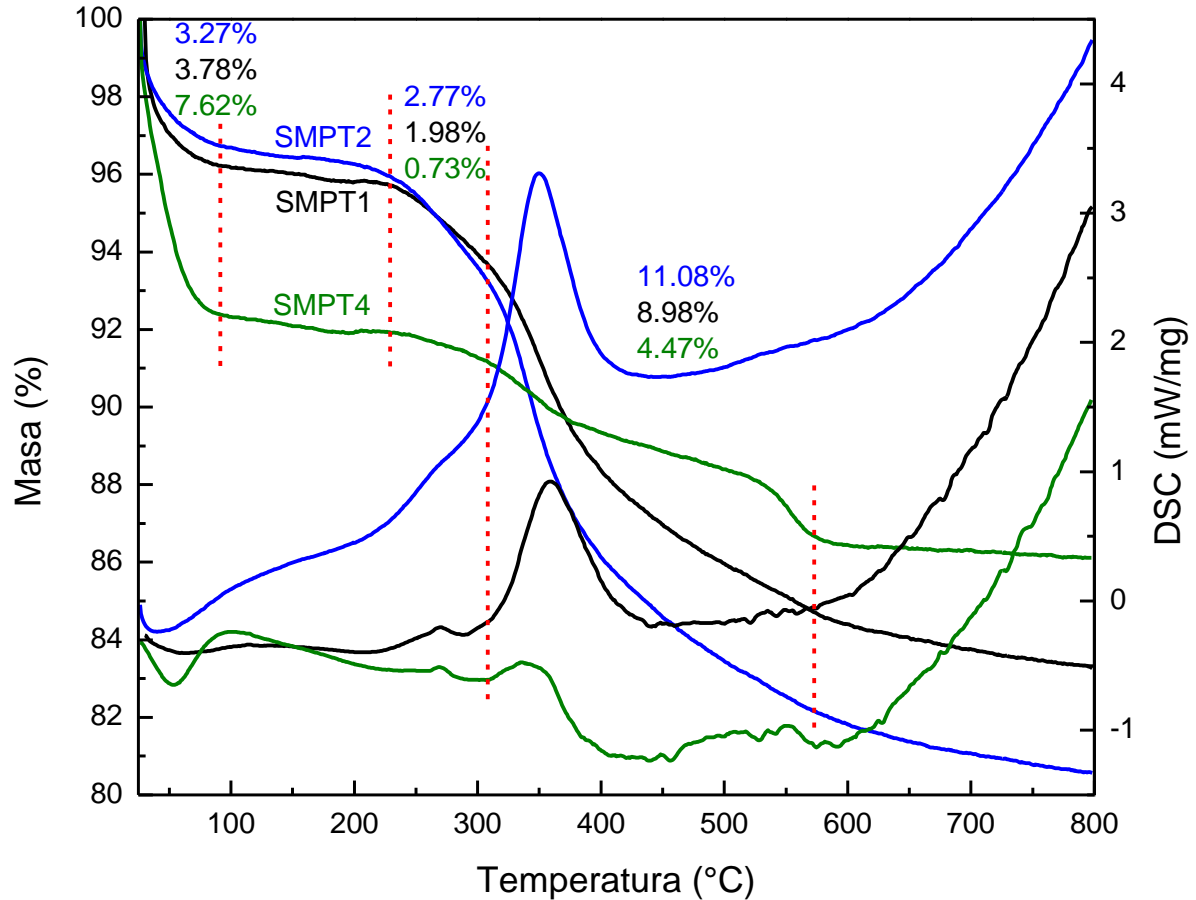


Figura 3.15. Termogramas de las muestras de sílice mesoporosa funcionalizada SMPT1, SMPT2 y SMPT4.

En la Figura 3.16 se muestran los termogramas de las muestras de sílice mesoporosa SMPA1, SMPA2 y SMPA4. En este caso, la pérdida de masa se divide en 5 etapas. La primera corresponde al inicio y hasta 96 °C; en esta etapa se lleva a cabo la eliminación de solventes como el etanol, dando lugar a la pérdida de masa del 5.15, 4.95 y 2.87% en las muestras, SMPA1, SMPA2 y SMPA4, respectivamente. Se observa una segunda etapa en el intervalo de temperatura de 96 - 250°C, en la que las muestras SMPA1, SMPA2 y SMPA4 pierden el 1.88, 2.33 y 8.83% de su masa, respectivamente. Al igual que en los casos anteriores, esta pérdida puede atribuirse a la eliminación de solventes y humedad ocluida en las muestras. Se observa una tercera etapa de pérdida de masa a partir de 250 °C y hasta 320 °C, en la cual se pierde el 1.44% en SMPA1, 1.66% en SMPA2 y de 2.06% en SMPA4 de la masa total. Esta pérdida de masa está asociada a la eliminación de silanoles volátiles y grupos hidroxilos superficiales de las partículas de sílice. La cuarta etapa está entre 300 y 600 °C, en la que se llevó a cabo la

degradación de los grupos funcionales amina presentes en la sílice mesoporosa funcionalizada. La pérdida de masa en este intervalo de temperatura es del 8.80% en SMPA1, 9.89% en SMPA2 y de 7.25% en SMPA4. En la quinta etapa de pérdida de masa, de 600 a 800°C, todos los modificadores de la sílice mesoporosa están completamente descompuestos, quedando únicamente la sílice mesoporosa inorgánica térmicamente estable. Los porcentajes finales de masa fueron de aproximadamente 81.8, 80.2 y 78.52% para SMPA1, SMPA2 y SMPA4, respectivamente. Puede verse que la muestra SMPA2 experimentó la mayor pérdida de masa, lo cual permite inferir que ésta contenía un mayor porcentaje de grupos amina en su superficie, comparada con SMPA1 y SMPA4. Estos resultados se pueden observar en la Tabla 5.

Al comparar los resultados de TGA con los obtenidos por la técnica de FTIR se observó que coinciden en que la muestra con mayor número de grupos amino fue SMPA2, ya que la pérdida de masa correspondiente a la degradación de la cadena orgánica del agente acoplante (APTMS) fue del 9.89%, seguido de SMPT1 con el 8.8% y SMPT4 con el 7.25%. Los espectros de FTIR mostraron las bandas de absorción de los enlaces N-H y N-C; esta incorporación de grupos funcionales amina es respaldada por TGA al observar cambios en la pérdida de masa debido a la degradación de los grupos funcionales. Por otra parte, los resultados de TGA no coinciden con el EDS en que la muestra con mayor cantidad de grupos amina es SMPT2, esto puede deberse a que el EDS mide únicamente la superficie expuesta mientras que el TGA considera la degradación de los grupos amina existentes en toda la muestra. Sin embargo, en las tres técnicas de caracterización FTIR, EDS y TGA se observó la presencia de grupos amina.

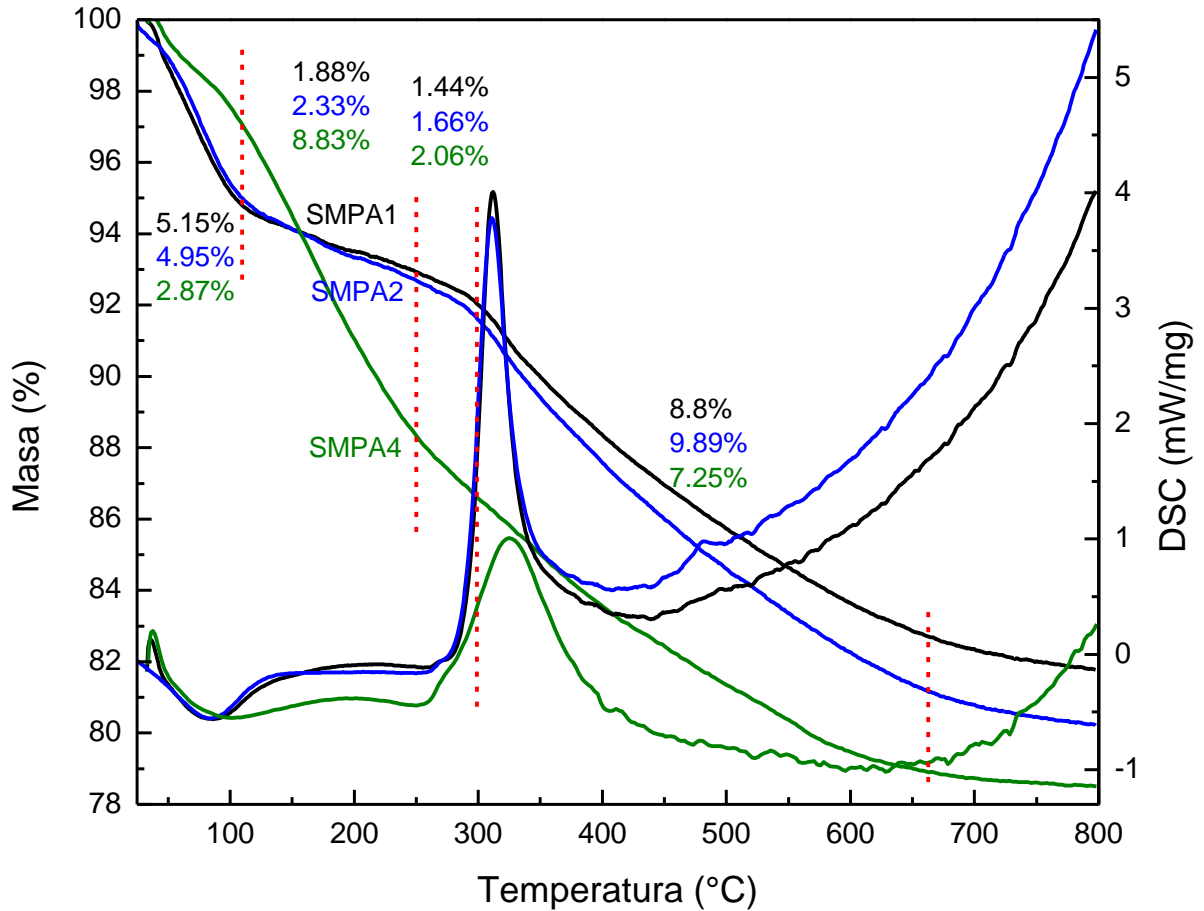


Figura 3.16. Termogramas de las muestras de sílice mesoporosa funcionalizada SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

Tabla 5. Pérdidas de peso correspondientes a la etapa IV del análisis TGA/DSC de las muestras SMPT1, SMPT2, SMPT4, SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

| Muestra | Pérdida de la cadena orgánica MPTMS (%) | Pérdida de la cadena orgánica APTMS (%) |
|---------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| | SMPT1 | 8.98 |
| SMPT2 | 11.08 | - |
| SMPT4 | 4.47 | - |
| SMPA1 | - | 8.80 |
| SMPA2 | - | 9.89 |
| SMPA4 | - | 7.25 |

3.7. Pruebas de adsorción

Se evaluó el impacto de la concentración inicial de iones metálicos de Cu^{2+} en la capacidad de adsorción de las seis muestras de sílice mesoporosa funcionalizada SMPT1, SMPT2, SMPT4, SMPA1, SMPA2 y SMPA4. Las condiciones utilizadas para las pruebas de adsorción fueron: tiempo de contacto 24 h, concentración de adsorbente 1 g/L, y pH de 6. Las concentraciones de Cu^{2+} se midieron mediante espectroscopia de absorción atómica. Con las concentraciones en el equilibrio y con los valores de las concentraciones iniciales se calculó la capacidad de adsorción experimental y el porcentaje de adsorción, de acuerdo con las ecs. (3) y (4) de la sección 1.7, respectivamente.

3.7.1. Efecto de la concentración inicial de Cu^{2+} sobre SMPT1, SMPT2 y SMPT4

Los resultados de las pruebas de adsorción de la sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol, se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Datos experimentales de adsorción de Cu^{2+} en SMPT1, SMPT2 y SMPT4.

| C_0 (ppm) | SMPT1 | | | SMPT2 | | | SMPT4 | | |
|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|
| | C_e (ppm) | q_e (mg/g) | Adsorción (%) | C_e (ppm) | q_e (mg/g) | Adsorción (%) | C_e (ppm) | q_e (mg/g) | Adsorción (%) |
| 3.96 | 0 | 3.960 | 100.00 | 0 | 3.960 | 100.00 | 0 | 3.960 | 100.00 |
| 6.3 | 0 | 6.300 | 100.00 | 0 | 6.3 | 100.00 | 0.042 | 6.258 | 99.33 |
| 9.46 | 0.18 | 9.28 | 98.10 | 0 | 9.46 | 100.00 | 0.363 | 9.097 | 96.16 |
| 12.81 | 0.758 | 12.052 | 94.08 | 0.188 | 12.622 | 98.53 | 0.802 | 12.008 | 93.74 |
| 16.78 | 1.822 | 14.958 | 89.14 | 1.393 | 15.387 | 91.70 | 2.1 | 14.68 | 87.49 |
| 20.19 | 2.31 | 17.88 | 88.56 | 3.24 | 16.95 | 83.95 | 3.79 | 16.4 | 81.23 |
| 23.99 | 3.27 | 20.72 | 86.37 | 5.16 | 18.83 | 78.49 | 4.94 | 19.05 | 79.41 |
| 28.7 | 4.56 | 24.14 | 84.11 | 7.44 | 21.26 | 74.08 | 6.64 | 22.06 | 76.86 |
| 32.39 | 6.24 | 26.15 | 80.73 | 9.74 | 22.65 | 69.93 | 9.77 | 22.62 | 72.92 |
| 36.13 | 8.77 | 27.36 | 75.73 | 13.42 | 22.71 | 60.81 | 13.39 | 22.74 | 65.71 |

En la Tabla 6 se puede observar que para una concentración inicial C_0 de 36.13 ppm la q_e más alta corresponde a la muestra SMPT1 con un valor de 27.36 mg/g; las muestras SMPT2 y SMPT4 tienen valores de q_e muy similares entre sí, 22.71 y 22.74 mg/g, respectivamente.

En la Figura 3.17 se grafica el porcentaje de adsorción de los adsorbentes SMPT1, SMPT2 y SMPT4 con respecto a la variación de la concentración inicial de iones Cu^{2+} en la solución; ésta muestra la tendencia de la capacidad de adsorción de los adsorbentes. Para todas las muestras, se observa que los porcentajes de adsorción disminuyen conforme incrementa la concentración inicial de Cu^{2+} . Al inicio de la gráfica se observa que la remoción de iones Cu^{2+} por el adsorbente SMPT2 es mayor que los demás adsorbentes, ya que se mantiene superior hasta una concentración inicial de 16.78 ppm obteniendo un porcentaje de adsorción de 94.08%, mientras que con SMPT1 y SMPT4 se obtuvo un porcentaje menor al 90%. Sin embargo, a partir de la concentración inicial de 20.19 ppm y hasta 36.13 ppm el porcentaje de adsorción de SMPT1 se mantiene por arriba de SMPT2 y SMPT4; además, se observa que el porcentaje de adsorción de SMPT2 va decayendo significativamente. Con los datos experimentales mostrados en esta gráfica se puede inferir que el material adsorbente que tiene una mayor capacidad de adsorción a concentraciones bajas es SMPT2 y a concentraciones altas es SMPT1.

De acuerdo con los resultados de FTIR, EDS y TGA, el material adsorbente SMPT2 contiene una mayor cantidad de grupos tiol; sin embargo, como se observa en la Figura 3.17, no es el que alcanza el mayor porcentaje de adsorción. Aunque SMPT2 tiene mayor cantidad de grupos tiol, algunos poros del material quedaron ocluidos luego de la funcionalización, dando como resultado una disminución en el número de sitios activos disponibles del área superficial. Por otro lado, SMPT1 alcanzó el mayor porcentaje de adsorción; probablemente, el tener menor número de grupos tiol en la superficie permitió que no existiera obstrucciones en los poros dejando disponible un mayor número de sitios activos. Como era de esperarse, con la muestra SMPT4 se obtuvo el menor porcentaje de adsorción, debido a la menor cantidad de grupos funcionales hallados.

También es necesario elaborar las isotermas de adsorción de los tres adsorbentes para obtener una predicción más certera de las propiedades de estos adsorbentes.

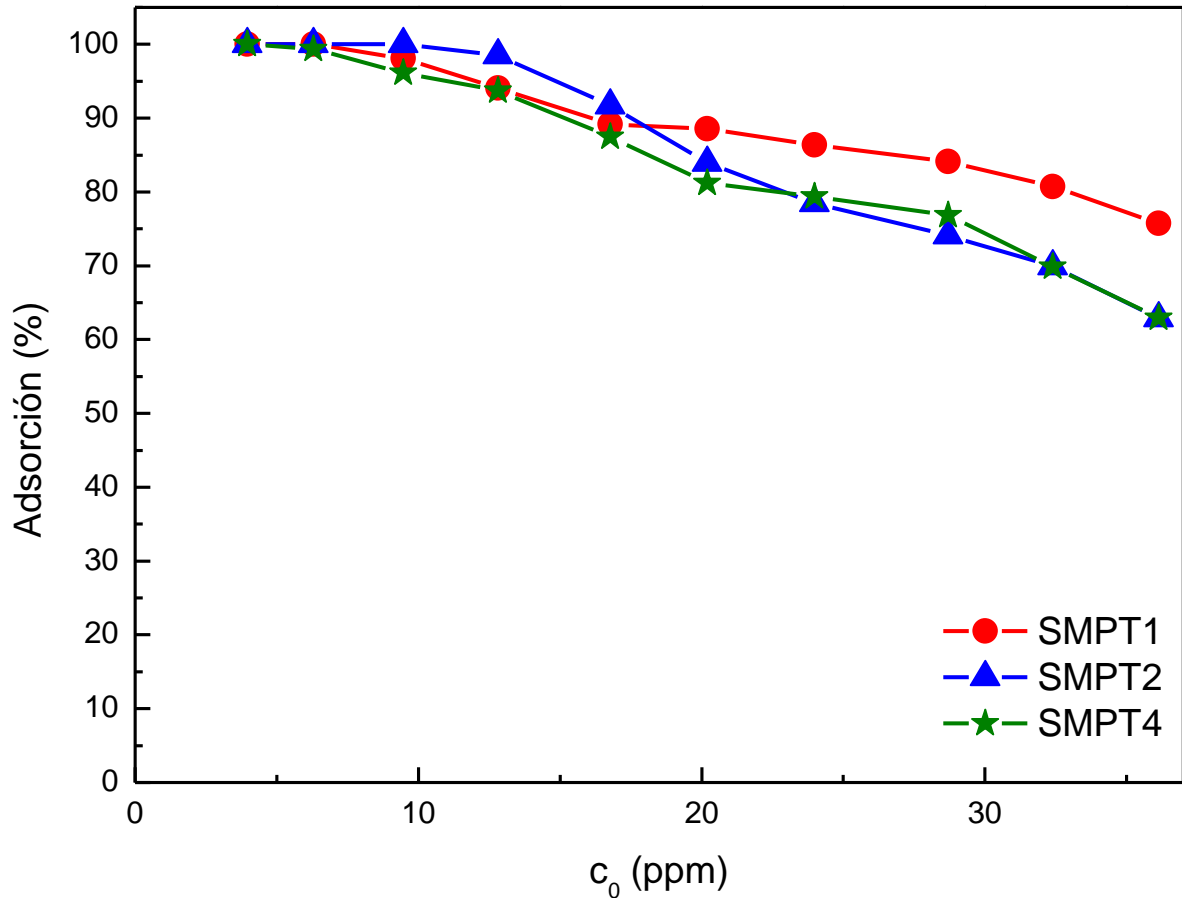


Figura 3.17. Porcentaje de adsorción en el equilibrio de iones Cu^{2+} sobre los adsorbentes SMPT1, SMPT2 y SMPT4 a diferentes concentraciones iniciales de cobre.

En la Figura 3.18 se muestran las isotermas de adsorción que se obtuvieron para los adsorbentes SMPT1, SMPT2 y SMPT4. Para la construcción de las isotermas de adsorción se graficó la capacidad de adsorción del adsorbente en el equilibrio q_e como función de la concentración en el equilibrio C_e ; estos datos experimentales se tomaron de la Tabla 6.

En la Figura 3.18a se muestra la isoterma de adsorción experimental correspondiente al adsorbente SMPT1; se observa que su capacidad máxima de adsorción es de 28 mg/g aproximadamente, con una concentración en el equilibrio de 8.77 ppm. En la isoterma experimental del adsorbente SMPT2 (Figura 3.18b) se observa que la capacidad máxima de adsorción se alcanza en 22 mg/g aproximadamente, con una concentración en el equilibrio de 13.77 ppm. Para el caso de la isoterma de adsorción experimental de SMPT4, que se observa en la Figura 3.18c, la capacidad de adsorción que alcanza el adsorbente es de 22.74 mg/g aproximadamente con una concentración en el equilibrio de 13.39 ppm. En las Figuras 3.18a,

3.18b y 3.18c se puede observar que la capacidad de absorción del Cu^{+2} sobre los tres adsorbentes tiende a un valor constante a medida que se incrementa la C_e . Estos resultados experimentales muestran la misma tendencia que los observados en la gráfica de porcentaje de adsorción frente a la concentración inicial (Figura 3.17), en la que se observó que, así como SMPT1 tuvo un mayor porcentaje de adsorción, tiene la tendencia a ser la muestra con mayor capacidad de adsorción al tener un valor de q_e experimental de 28 mg/g. Para poder analizar mejor esta información, estos datos se ajustaron a las ecuaciones lineales de Langmuir y de Freundlich.

Los datos experimentales de la Tabla 6 de las isothermas de adsorción se ajustaron linealmente al modelo de adsorción de Langmuir y de Freundlich (ecs. (6) y (8) de la sección 1.7) para comprender el mecanismo de adsorción y analizar la capacidad de adsorción de cada uno de los materiales adsorbentes; estos ajustes se muestran en la Figura 3.18 y los resultados de los cálculos de los parámetros del modelo de la isoterma de Langmuir y de Freundlich se resumen en la Tabla 7.

Para el modelo de la isoterma de Langmuir se obtuvieron los valores de R^2 siguientes, 0.96, 0.99 y 0.99 para SMPT1, SMPT2 y SMPT4, respectivamente; los dos últimos comprenden el mejor ajuste lineal del modelo de isoterma de Langmuir en la adsorción de Cu^{2+} sobre la superficie de los adsorbentes. Los valores calculados para K_L son de 1.421, 2.811 y 1.455 (L/g) para SMPT1, SMPT2 y SMPT4, respectivamente, lo cual muestra que existe una fuerte afinidad entre los adsorbatos y el adsorbente. Los valores calculados muestran que SMPT1 es quien posee una mayor capacidad de adsorción con un valor de 28.201 mg Cu^{2+} /g en (ver Figura 3.18a) comparación con SMPT2 y SMPT4 con valores de 22.732 y 23.546 mg Cu^{2+} /g respectivamente (Figuras 3.18b-c). En la Figura 3.18d se muestra una gráfica comparativa de todas las isothermas tanto experimentales como ajustadas, donde se puede observar más claramente el comportamiento de cada isoterma.

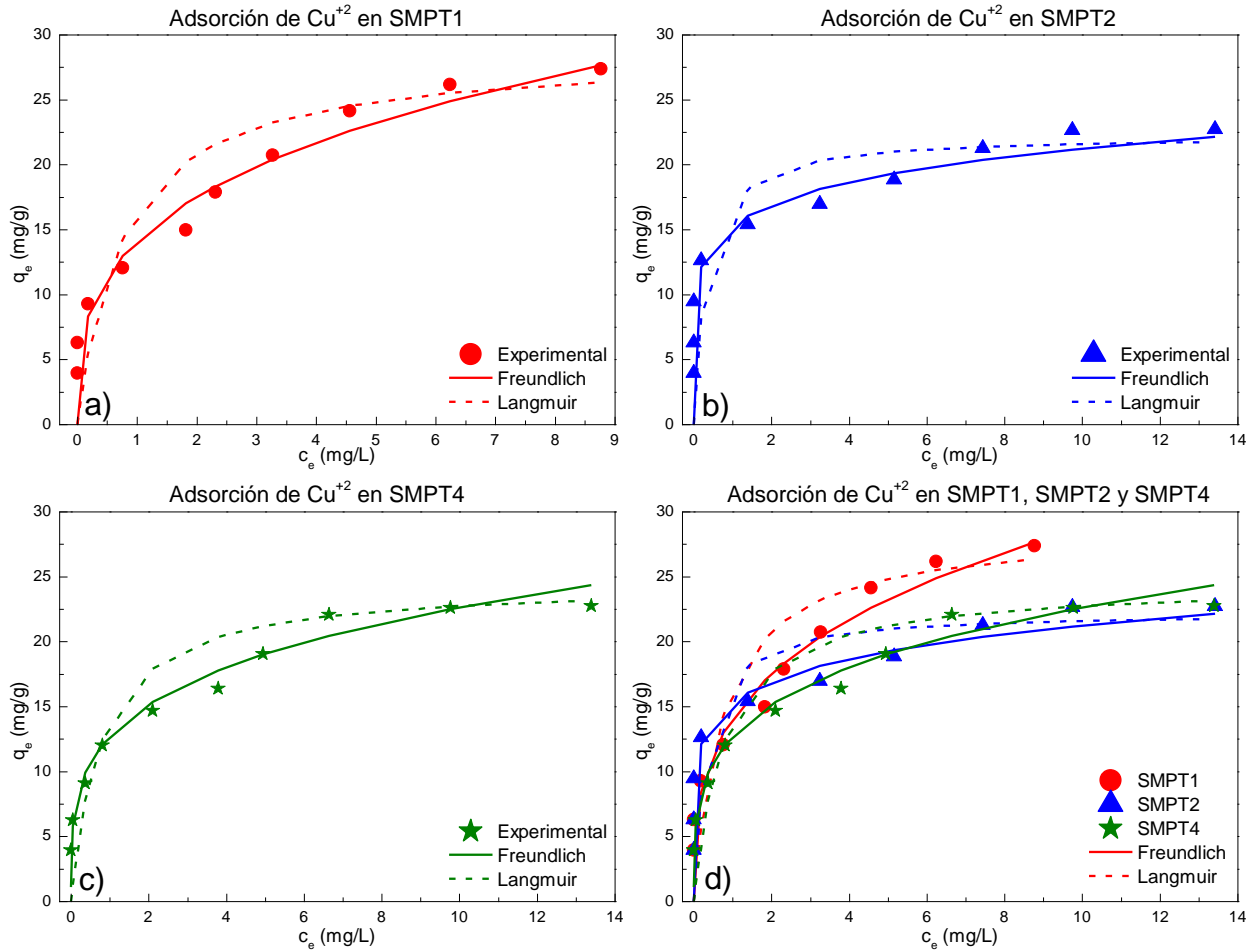


Figura 3.18. Isothermas de adsorción de Cu^{2+} experimentales y ajustadas al modelo lineal de Langmuir y de Freundlich; (a) SMPT1, (b) SMPT2, (c) SMPT4 y (d) Isothermas de adsorción de Cu^{2+} en SMPT1, SMPT2 y SMPT4.

Los datos experimentales también se ajustaron linealmente al modelo de isoterma de Freundlich, como se muestra en la Figura 3.18, el cual muestra la heterogeneidad de la adsorción de los iones metálicos sobre la superficie de SMPT1, SMPT2 y SMPT4; los valores de R^2 fueron 0.95, 0.93 y 0.98 respectivamente. El modelo de isoterma de Freundlich muestra que SMPT2 es el material que posee mayor intensidad de adsorción al tener un valor de n de 6.88 seguido de SMPT4 y SMPT1 con 4.156 y 3.313, respectivamente. Además, SMPT2 tiene el valor de K_F más alto (15.354), lo que sugiere que existe una mayor capacidad de adsorción del adsorbente y una mayor afinidad del adsorbato por el adsorbente en comparación con SMPT1 (14.221) y SMPT4 (12.653).

Tabla 7. Parámetros de los modelos de isothermas de equilibrio de adsorción de Cu^{2+} en SMPT1, SMPT2 y SMPT4.

| | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|---------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| | K_L (L mg^{-1}) | q_{max} (mg g^{-1}) | R^2 | K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) ^{1/n} | n | R^2 |
| SMPT1 | 1.421 | 28.201 | 0.96 | 14.221 | 3.313 | 0.95 |
| SMPT2 | 2.811 | 22.732 | 0.99 | 15.354 | 6.877 | 0.93 |
| SMPT4 | 1.455 | 23.546 | 0.99 | 12.653 | 4.156 | 0.98 |

De acuerdo con la Tabla 7 se observa que el valor de R^2 en el ajuste lineal de los modelos de isothermas de Langmuir y de Freundlich son parecidos y cercanos a 1, por lo que se infiere que se ajusta a ambos modelos. El ajuste a ambos modelos indica que de acuerdo con el modelo de Freundlich, se trata de una superficie heterogénea con sitios de adsorción con diferentes energías; sin embargo, el ajuste al modelo de Langmuir se puede deber a que existe una distribución homogénea de los sitios activos en la superficie de las muestras, ya que la ecuación de Langmuir asume una superficie homogénea donde todos los sitios tienen energías de adsorción iguales.

La muestra que presentó la mayor capacidad de adsorción fue SMPT1 (28.201 mg/g); también en ella se obtuvo el valor más alto de n (5.638), que indica que la adsorción de Cu fue favorable. Cabe mencionar que los resultados de EDS mostraron que SMPT2 es la que contiene la mayor cantidad de grupos tiol ($0.906 \text{ mmol g}^{-1}$); adicionalmente, los resultados de TGA mostraron que la mayor pérdida de grupos funcionales también fue para SMPT2 (11.08%). Probablemente esta mayor cantidad de grupos tiol propició la saturación de poros y por lo tanto, la disminución del área superficial del adsorbente.

3.7.2. Efecto de la concentración inicial de Cu^{2+} sobre SMPA1, SMPA2 y SMPA4

Se evaluó la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes SMPA1, SMPA2 y SMPA4 con diferentes concentraciones iniciales de iones metálicos Cu^{2+} . Las concentraciones de Cu^{2+} de los experimentos de adsorción también se midieron mediante espectroscopía de absorción atómica. Los resultados de las pruebas de adsorción de la sílice mesoporosa funcionalizada con grupos amina se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Datos experimentales de los experimentos de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

| | SMPA1 | | | SMPA2 | | | SMPA4 | | |
|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|
| C_0 (ppm) | C_e (ppm) | q_e (mg/g) | Adsorción (%) | C_e (ppm) | q_e (mg/g) | Adsorción (%) | C_e (ppm) | q_e (mg/g) | Adsorción (%) |
| 3.96 | 0.107 | 3.853 | 97.30 | 0.174 | 3.786 | 95.61 | 0.18 | 3.778 | 95.40 |
| 6.3 | 0.12 | 6.180 | 98.10 | 0.036 | 6.264 | 99.43 | 0.29 | 6.015 | 95.48 |
| 9.46 | 0.123 | 9.337 | 98.70 | 0.056 | 9.404 | 99.41 | 0.20 | 9.263 | 97.92 |
| 12.81 | 0.137 | 12.673 | 98.93 | 0.073 | 12.737 | 99.43 | 0.71 | 12.096 | 94.43 |
| 16.78 | 0.159 | 16.621 | 99.05 | 0.114 | 16.666 | 99.32 | 0.33 | 16.447 | 98.02 |
| 20.19 | 0.158 | 20.032 | 99.22 | 0.102 | 20.088 | 99.49 | 0.74 | 19.453 | 96.35 |
| 23.99 | 0.174 | 23.816 | 99.27 | 0.122 | 23.868 | 99.49 | 0.78 | 23.215 | 96.77 |
| 28.7 | 0.163 | 28.537 | 99.43 | 0.132 | 28.568 | 99.54 | 0.48 | 28.216 | 98.31 |
| 32.39 | 0.189 | 32.201 | 99.42 | 0.224 | 32.166 | 99.31 | 1.51 | 30.876 | 95.33 |
| 36.13 | 0.149 | 35.981 | 99.59 | 0.165 | 35.965 | 99.54 | 2.10 | 34.026 | 94.18 |
| 45.53 | 0.2 | 45.330 | 99.56 | 0.2 | 45.330 | 99.56 | 7.59 | 37.940 | 83.33 |
| 61.26 | 6.769 | 54.491 | 88.95 | 4.06 | 57.200 | 93.37 | 20.46 | 40.800 | 66.60 |
| 100.5 | 23.4 | 77.100 | 76.72 | 23.21 | 77.290 | 76.91 | 44.21 | 56.290 | 56.01 |
| 116.3 | 35.89 | 80.410 | 69.14 | 35.93 | 80.370 | 69.11 | 56.09 | 60.210 | 51.77 |
| 146.7 | 57.99 | 88.710 | 60.47 | 59.46 | 87.240 | 59.47 | 80.99 | 65.710 | 44.79 |

En la Figura 3.19 se grafica el porcentaje de adsorción de los adsorbentes SMPA1, SMPA2 y SMPA4 como función de la variación de la concentración inicial de iones Cu^{2+} en la solución. Como era de esperarse, se observa que a medida que se incrementa la concentración inicial de iones Cu^{2+} disminuyen los porcentajes de adsorción de todos los adsorbentes.

Al inicio de la gráfica se observa que la remoción de iones Cu^{2+} por los adsorbentes SMPA1 y SMPA2 es prácticamente del 100%, hasta una concentración inicial de 45.53 ppm, mientras que el porcentaje de adsorción de SMPA4 se mantiene ligeramente por debajo de ellos hasta la misma concentración inicial llegando a tener valores desde 94% hasta 98%. Sin embargo, a partir de la concentración inicial de 61.26 ppm y hasta 146.7 ppm, el porcentaje de adsorción de todos los adsorbentes va decayendo con tendencia lineal; aun así, los porcentajes de adsorción de SMPA1 y SMPA2 tienen comportamientos similares, superiores a SMPA4. Con los

porcentajes de adsorción mostrados en esta gráfica se puede inferir que los materiales adsorbentes que tienen mayor capacidad de adsorción son SMPA1 y SMPA2.

Al comparar la gráfica de la Figura 3.19 con los resultados obtenidos por FTIR, EDS y TGA en lo que se observó que SMPA2 tiene una mayor cantidad de grupos tiol que SMPA1, adsorbe casi el mismo porcentaje que SMPA1, por lo tanto, es posible que, aunque SMPA2 tenga mayor cantidad de grupos amina, algunos poros del material hayan quedado bloqueados al terminar la funcionalización y también haya disminuido el número de sitios activos disponibles. Por otro lado, como SMPA1 tiene menor cantidad de grupos amina probablemente no hubo obstrucciones en los poros dejando que hubiera un mayor número de sitios activos disponibles. En el caso de SMPA4, que mostró las bandas de absorción menos profundas en los espectros de FTIR y la menor pérdida de masa en el TGA fue también el adsorbente con menor porcentaje de adsorción.

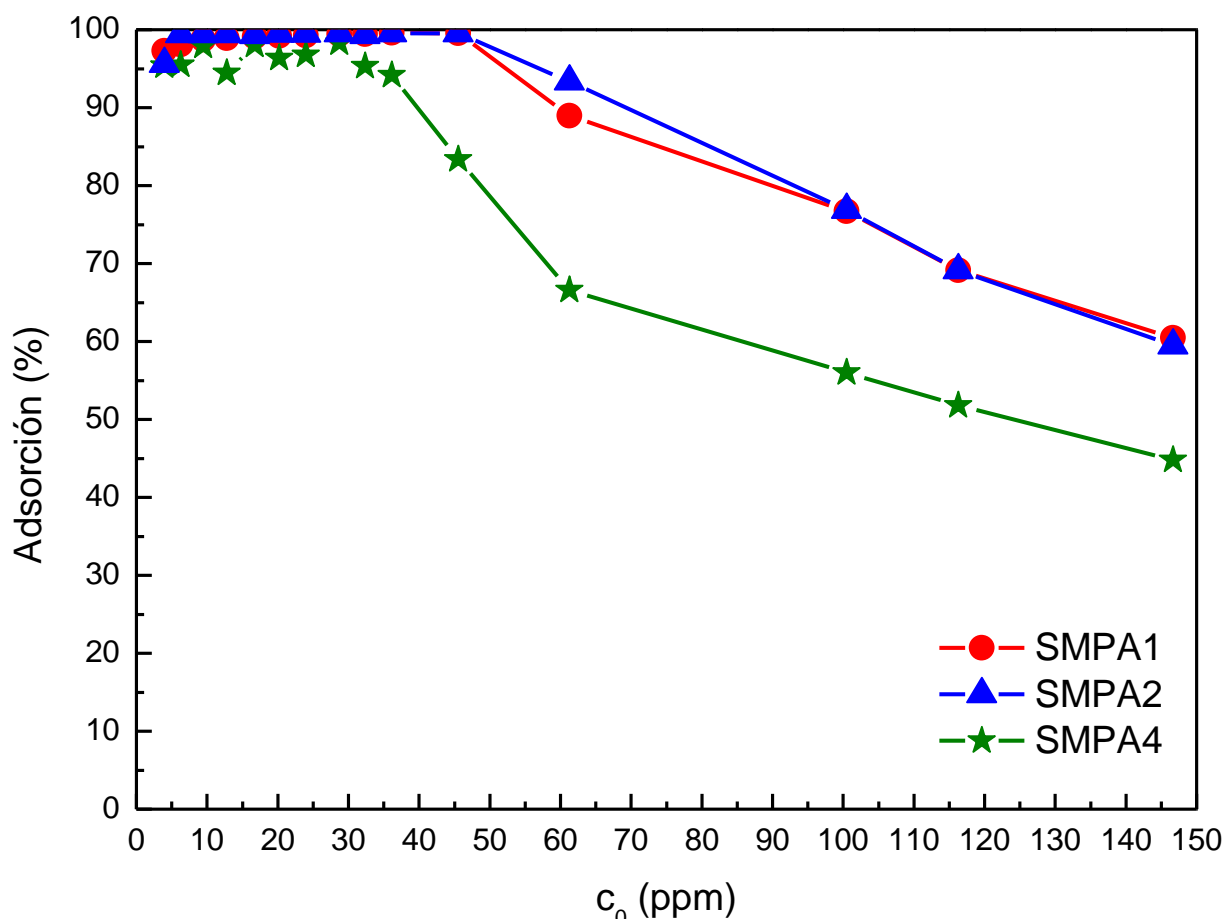


Figura 3.19. Porcentaje de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

En la Figura 3.20 se muestran las isotermas de adsorción de los adsorbentes SMPA1, SMPA2 y SMPA4. Para la construcción de las isotermas de adsorción se graficó la capacidad de adsorción del adsorbente en el equilibrio como función de la concentración en el equilibrio; estos datos experimentales se tomaron de la Tabla 8.

En la Figura 3.20a se encuentra la isoterma de adsorción experimental del adsorbente SMPA1, se observa que alcanza una capacidad máxima de adsorción de 88.71 mg/g con una concentración en el equilibrio de 57.99 ppm. En la isoterma experimental del adsorbente SMPA2 (Figura 3.20b) se observa que la capacidad máxima de adsorción se alcanza en 87.24 mg/g con una concentración en el equilibrio de 59.46 ppm. Para el caso de la isoterma de adsorción experimental de SMPA4, que se observa en la Figura 3.20c se ve que la capacidad máxima de adsorción que alcanza el adsorbente es de 65.71 mg/g, con una concentración en el equilibrio de 80.99 ppm. Estos resultados experimentales muestran la misma tendencia que los observados en la gráfica de porcentaje de adsorción frente a la concentración inicial (Figura 3.19) en la que se observó que, así como SMPA1 y SMPA2 tienen porcentajes de adsorción similares y más altos que SMPA4, SMPA1 es quien tiene la tendencia a ser la muestra con mayor capacidad de adsorción al tener un valor de q_e experimental de 88.71 mg/g seguido casi inmediatamente por SMPA2 con un valor de 87.54 mg/g.

Se ajustaron los datos experimentales de las isotermas de adsorción a los modelos de Langmuir y de Freundlich para realizar un mejor análisis.

En la Figura 3.20 se muestran los datos experimentales obtenidos de los experimentos de adsorción de la Tabla 8, ajustados linealmente a los modelos de adsorción de Freundlich y de Langmuir, para determinar la capacidad de adsorción de los adsorbentes y analizar el mecanismo de adsorción.

El ajuste al modelo de isoterma de Langmuir proporcionó los siguientes valores de R^2 , 0.99 para SMPA1, 0.99 para SMPA2 y 0.99 para SMPA4; estos valores muestran que el coeficiente de regresión es alto y cercano a 1. Los valores calculados para la constante de adsorción de Langmuir (K_L) son de 0.5, 1.190 y 0.348 (L/mg), para SMPA1, SMPA2 y SMPA4 respectivamente, lo cual indica que existe una atracción más fuerte entre los iones metálicos y el adsorbente SMP2; como consecuencia, el adsorbato se separa más fácilmente de la solución de Cu^{+2} con este adsorbente. Sin embargo, los valores calculados de la capacidad máxima de

adsorción muestran que SMPA1 es quien posee una mayor capacidad de adsorción (88.810 mg Cu^{+2}/g), en comparación con SMPA2 y SMPT4 (85.911 y 64.185 mg Cu^{+2}/g). Los cálculos de los parámetros del modelo de la isoterma de Langmuir se resumen en la Tabla 9.

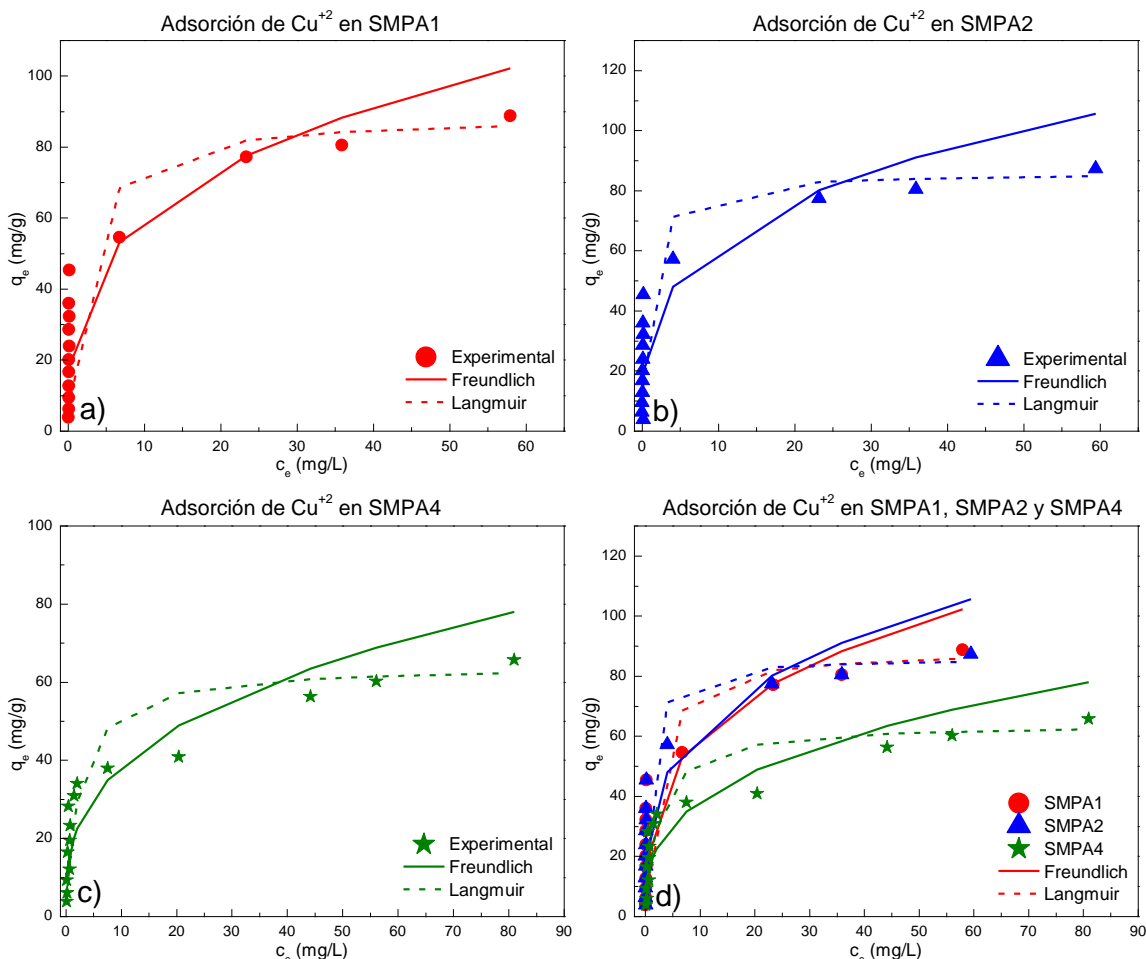


Figura 3.20. Isothermas de adsorción de Cu^{2+} en (a) SMPA1, (b) SMPA2, (c) SMPA4 experimentales y ajustadas al modelo lineal de Langmuir y de Freundlich y (d) Isothermas de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

Los resultados del ajuste lineal al modelo de la isoterma de Freundlich, revelaron valores bajos para el coeficiente de regresión, dando valores de 0.55 para SMPA1, 0.57 para SMPA2 y 0.72 para SMPA4.

Tabla 9. Parámetros de los modelos de isotermas de equilibrio de adsorción de Cu^{2+} en SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

| | Langmuir | | | Freundlich | | |
|--------------|---------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| | K_L (L mg^{-1}) | q_{max} (mg g^{-1}) | R^2 | K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) ^{1/n} | n | R^2 |
| SMPA1 | 0.500 | 88.810 | 0.99 | 29.654 | 3.282 | 0.55 |
| SMPA2 | 1.190 | 85.911 | 0.996 | 31.793 | 3.404 | 0.57 |
| SMPA4 | 0.348 | 64.185 | 0.99 | 17.502 | 2.942 | 0.72 |

De acuerdo con los datos de la Tabla 9, se observa que el coeficiente de regresión R^2 es cercano a 1 al ajustar al modelo de Langmuir (0.99 para SMPA1, SMPA2 y SMPA4), que cuando se ajusta al modelo de Freundlich (0.55 para SMPA1, 0.57 SMPA2 y 0.72 SMPA4). Estos resultados permiten concluir que se llevó a cabo una adsorción en monocapa, consecuencia de una distribución homogénea de los sitios activos en la superficie de las muestras; la ecuación de Langmuir asume una superficie homogénea donde todos los sitios tienen energías de adsorción iguales.

La muestra con mayor capacidad de adsorción fue SMPA1 (88.81 mg/g); cabe mencionar que los resultados de EDS mostraron que SMPA4 se funcionalizó con la mayor cantidad de grupos amina (3.67 mmol g^{-1}); los resultados de TGA mostraron que la mayor pérdida de grupos funcionales se dio en SMPA2 (9.89%).

3.7.3. Efecto del tiempo de contacto de Cu^{+2} sobre la sílice mesoporosa funcionalizada y cinética de adsorción.

Se evaluó el efecto del tiempo de contacto de los iones metálicos Cu^{2+} sobre la superficie de los adsorbentes SMPT1 y SMPA1. Se seleccionaron estos dos adsorbentes debido a que fueron los materiales que tuvieron la mayor capacidad de adsorción de Cu^{2+} . Los resultados experimentales del efecto del tiempo de contacto se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados experimentales del tiempo de contacto de los materiales mesoporosos funcionalizados SMPT1 y SMPA1.

| t (min) | SMPT1 | | | SMPA1 | | |
|---------|-------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| | C _t (ppm) | q _t (mg/g) | Adsorción (%) | C _t (ppm) | q _t (mg/g) | Adsorción (%) |
| 0 | 22 | 0 | 0 | 22 | 0 | 0 |
| 5 | 7.293 | 14.707 | 66.85 | 4.441 | 17.559 | 79.81364 |
| 10 | 6.899 | 15.101 | 68.64091 | 3.434 | 18.566 | 84.39091 |
| 15 | 6.204 | 15.796 | 71.8 | 3.276 | 18.724 | 85.10909 |
| 20 | 6.104 | 15.896 | 72.25455 | 3.223 | 18.777 | 85.35 |
| 40 | 6.131 | 15.869 | 72.13182 | 2.786 | 19.214 | 87.33636 |
| 60 | 6.412 | 15.588 | 70.85455 | 0.983 | 21.017 | 95.53182 |
| 80 | 6.414 | 15.586 | 70.84545 | 0.965 | 21.035 | 95.61364 |
| 100 | 6.551 | 15.449 | 70.22273 | 0.775 | 21.225 | 96.47727 |
| 120 | 6.07 | 15.93 | 72.40909 | 0.498 | 21.502 | 97.73636 |

Las Figuras 3.21a y 3.21b, muestran el cambio de la concentración de iones Cu²⁺ en la solución, la capacidad de adsorción de Cu²⁺ en el adsorbente SMPT1 y el porcentaje de adsorción de los iones con respecto al tiempo de contacto. Estas gráficas revelan que la velocidad de adsorción de los iones es muy rápida al inicio de la prueba, en los primeros 5 minutos se adsorbe aproximadamente el 67% de los iones (Figura 21a), inmediatamente después la adsorción es más lenta y se estabiliza luego de 60 minutos aproximadamente, manteniendo un valor constante de aproximadamente 6.4 ppm de Cu²⁺ (Figura 21b). La rápida adsorción de los iones Cu²⁺ sobre SMPT1 se puede deber a que la mayor parte del área superficial vacante es ocupada centro de los primeros 5 minutos, después de este tiempo el porcentaje de adsorción se mantiene casi constante debido a la menor disponibilidad de sitios vacantes.

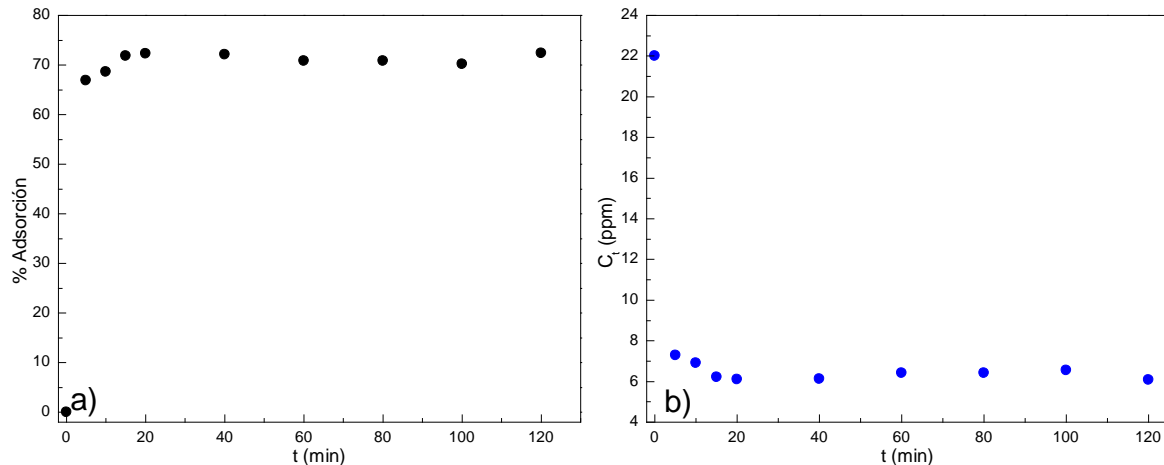


Figura 3.21. Efecto del tiempo de contacto de Cu^{2+} en SMPT1 (a) Porcentaje de adsorción y (b) Concentración de Cu^{2+} en la solución.

En las Figuras 3.22a y 3.22b se muestra el cambio de la concentración de iones Cu^{2+} en la solución, la capacidad de adsorción de Cu^{2+} en el adsorbente SMPT1 y el porcentaje de adsorción con respecto al tiempo de contacto, respectivamente. Estas gráficas revelan que la velocidad de adsorción de los iones también es muy rápida al inicio de la prueba, en los primeros 5 minutos se adsorbe aproximadamente el 80% de los iones, inmediatamente después la velocidad de adsorción se estabiliza de tal manera que después de 60 minutos de contacto el porcentaje de adsorción alcanza aproximadamente el 95% (Figura 3.22a). Después de un tiempo de contacto de 120 minutos, se ha adsorbido el 97.73% de los iones totales quedando la solución de iones con una concentración menor a 1 ppm (Figura 3.22b).

En los primeros 10 minutos se alcanzó una primera etapa de equilibrio con un porcentaje de adsorción de aproximadamente 80%; después de 60 minutos de contacto, se alcanzó una segunda etapa de equilibrio con aproximadamente el 99.5% de adsorción, manteniendo constante esta condición hasta el final de la prueba. Se puede asumir que la velocidad inicial más rápida puede deberse a la disponibilidad de los sitios vacantes en superficie del adsorbente, ya que la cinética de adsorción depende de la superficie del adsorbente.

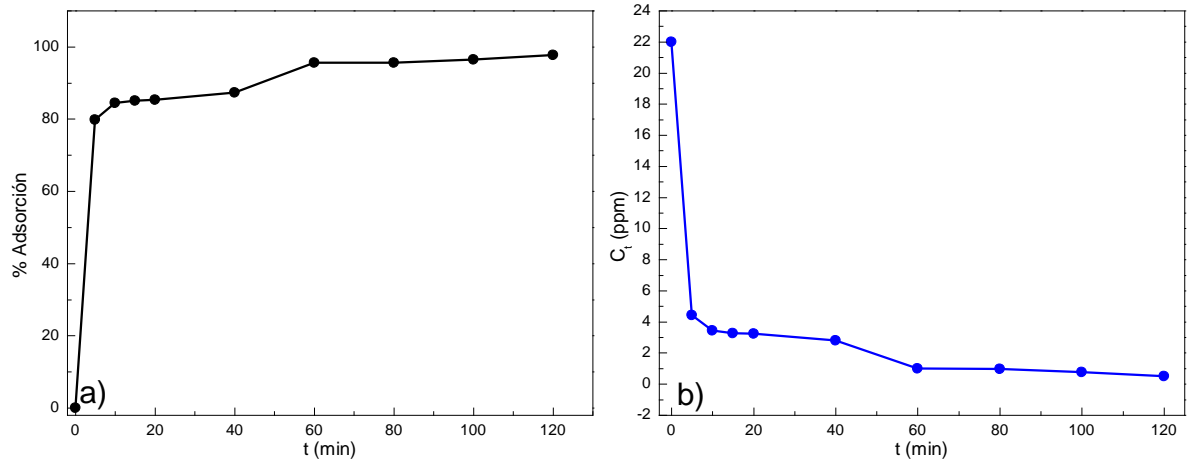


Figura 3.22. Efecto del tiempo de contacto de Cu²⁺ en SMPT1 (a) Porcentaje de adsorción y (b) Concentración de Cu²⁺ en la solución.

En la Figura 3.23a se puede observar que después de 20 minutos, el adsorbente SMPT1 muestra una capacidad de adsorción constante de aproximadamente de 16 mg/g. En la Figura 3.23b se observa que a medida que aumenta el tiempo de contacto del adsorbente SMPT1 con la solución Cu²⁺, la capacidad de adsorción se mantiene casi constante hasta alcanzar un valor de 21.5 mg/g. Los datos de cinética de adsorción se pueden procesar para comprender la dinámica de la reacción de adsorción en términos del orden de la constante de velocidad. Para tener una mejor percepción del comportamiento de los materiales adsorbentes, los datos cinéticos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de adsorción de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. En la Figura 3.23 se muestran los datos experimentales y los datos ajustados a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden para Cu²⁺. A simple vista se puede observar que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo cinético de pseudo-segundo orden. Los parámetros K y R² obtenidos para los modelos cinéticos se presentan en la Tabla 11.

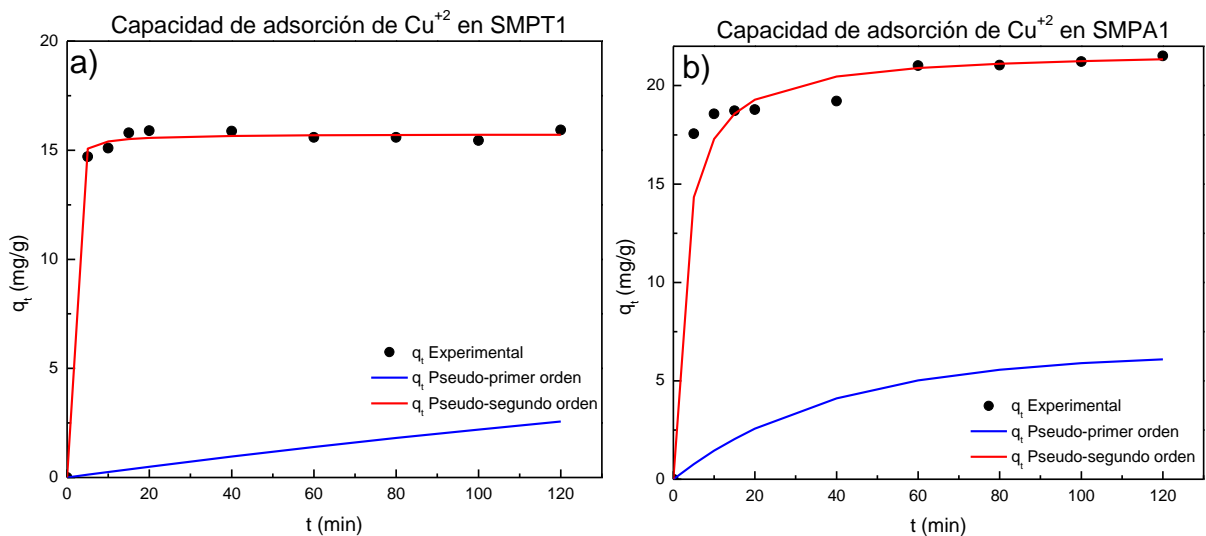


Figura 3.23. Cinética de adsorción ajustada a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden (a) SMPT1 y (b) SMPA1.

El valor de R^2 más cercano a 1 corresponde al modelo cinético de pseudo segundo orden, esto significa que este modelo describe la adsorción de una mejor manera; es decir la adsorción depende de la concentración de adsorbato en la fase acuosa como de la disponibilidad de sitios activos en la superficie del adsorbente [57].

Tabla 11. Parámetros de los modelos de cinética de adsorción de SMPT1 y SMPA1.

| | Pseudoprimer orden | | | Pseudosegundo orden | | |
|--------------|--------------------------------|---------------------------------|-------|-------------------------------------------------|---------------------------------|--------|
| | K_1 (min^{-1}) | q_e (mg g^{-1}) | R^2 | K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) | q_e (mg g^{-1}) | R^2 |
| SMPT1 | 0.003 | 8.478 | 0.075 | 0.290 | 15.738 | 0.999 |
| SMPA1 | 0.026 | 6.377 | 0.807 | 0.018 | 21.801 | 0.9989 |

Por lo tanto, la ecuación de pseudo-segundo orden que describe mejor la cinética del proceso de adsorción de la SMPT1 queda de la siguiente forma.

Para SMPT1:

$$\frac{dq}{dt} = \left(0.290 \frac{\text{g}}{\text{mg min}}\right) \left(\left(15.738 \frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) - q\right)^2 \quad (13)$$

Mientras que la ecuación de pseudo-segundo orden que describe mejor la cinética del proceso de adsorción de la SMPA1 es la siguiente.

Para SMPA1:

$$\frac{dq}{dt} = \left(0.018 \frac{\text{g}}{\text{mg min}}\right) \left(\left(21.801 \frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) - q\right)^2 \quad (14)$$

CONCLUSIONES

- En esta tesis se obtuvo sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol y amina, utilizando el método sol-gel y TEOS y pluronic P123 como agente precursor y tensioactivo, respectivamente; se consideraron diferentes concentraciones de surfactante a 1, 2 y 4% (SMP1, SMP2, SMP4). La sílice obtenida se utilizó para absorber Cu^{2+} contenidos en soluciones acuosas.
- Mediante espectroscopía de infrarrojo se corroboró la síntesis de la sílice mesoporosa, cuyas bandas de absorción características de los enlaces de Si-O-Si y de Si-O se hallan en 1043 y 800 cm^{-1} , respectivamente. La presencia de los elementos silicio y oxígeno en las muestras se verificó mediante un análisis EDS. Adicionalmente, mediante DRX a ángulo bajo se hallaron los picos característicos de la sílice mesoporosa alrededor de 0.52 , 0.9 y 1.7 en 2θ .
- Experimentos de adsorción-desorción de N_2 dieron lugar a isothermas tipo IV, lo que indica la presencia de mesoporos en las muestras analizadas, confirmando así, la síntesis exitosa de sílice mesoporosa. Cada concentración de surfactante, dio lugar a un área superficial, obtenida a partir del método BET realizado a las isothermas de adsorción. Las áreas obtenidas fueron de 642.480 , 694.813 y $472.445\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y el volumen poroso total de 0.603 , 0.698 y $0.40\text{ m}^3\text{g}^{-1}$, para SMP1, SMP2 y SMP4, respectivamente.
- Se funcionalizó la sílice mesoporosa con grupos tiol (SMPT1, SMPT2 y SMPT4) y amina (SMPA1, SMPA2 y SMPA4) usando como agente acoplante MPTMS y APTMS respectivamente. Mediante espectroscopía de infrarrojo se corroboró la presencia de los enlaces S-H y N-H en la sílice mesoporosa cuyas bandas de absorción se hallan en 2565 y 1567 cm^{-1} , respectivamente. La presencia de los elementos azufre y nitrógeno se verificó mediante un análisis EDS y por medio de TGA, se observó una pérdida de masa en el intervalo de temperatura 300 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a la degradación de la cadena orgánica del MPTMS y del APTMS. Mediante el análisis de BET se observó la disminución del área superficial después de la funcionalización de 694 a $265.907\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ en SMPT2; lo cual indica que la introducción de grupos funcionales reduce el área superficial del material mesoporoso.
- La sílice mesoporosa funcionalizada con grupos amina (SMPA1) adsorbió hasta un 99.59% Cu^{2+} , considerando una concentración inicial de 36.13 ppm , mientras que la

sílice mesopora funcionalizadas con tiol sólo absorbió el 75.73% de la misma concentración inicial de Cu^{2+} . Se elaboraron las isothermas de adsorción de las muestras y se ajustaron a los modelos lineales de Langmuir y de Freundlich. Las isothermas de adsorción de SMPT1, SMPT2 y SMPT4 se ajustaron casi al 100% ($R^2 > 0.99$) a los modelos de Langmuir y de Freundlich, mientras que las isothermas de adsorción de SMPA1, SMPA2, SMPA4 se ajustaron únicamente al modelo lineal de Langmuir ($R^2 > 0.99$); la capacidad máxima de adsorción de SMPT1 y SMPA fue de 28.201 y 88.71 mg g^{-1} , respectivamente.

- Las muestras SMPT1 y SMPA1 (mayor capacidad de adsorción) absorbieron la mayor cantidad de Cu^{2+} durante los primeros 15 minutos de contacto, cuya cinética de adsorción se ajustó al modelo cinético de pseudo-segundo ($R^2 = 0.99$).
- La evolución de la concentración de Cu^{2+} con respecto al tiempo y el análisis de las isothermas de equilibrio demuestran que los adsorbentes sintetizados pueden utilizarse para la adsorción de Cu^{2+} presentes en soluciones acuosas.

REFERENCIAS

- [1] A. Mora, M. García-Gamboa, M. S. Sánchez-Luna, L. Gloria-García, P. Cervantes-Avilés, and J. Mahlknecht, "A review of the current environmental status and human health implications of one of the most polluted rivers of Mexico: The Atoyac River, Puebla," Aug. 15, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146788.
- [2] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), "NORMA Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-2021: Que establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos receptores propiedad de la nación.," 2021, *Ciudad de México*.
- [3] J. Krabbe, C. Hansen, N. Otte, and T. Kraus, "Short-term exposure to zinc- and copper-containing welding fumes: Effects on pulmonary function in humans," *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 78, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.jtemb.2023.127169.
- [4] S. Abuhatab, A. El-Qanni, H. Al-Qalaq, M. Hmoudah, and W. Al-Zerei, "Effective adsorptive removal of Zn²⁺, Cu²⁺, and Cr³⁺ heavy metals from aqueous solutions using silica-based embedded with NiO and MgO nanoparticles," *J Environ Manage*, vol. 268, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110713.
- [5] S. Kumar, M. M. Malik, and R. Purohit, "Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials," 2017. [Online]. Available: www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings
- [6] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," 2011, *Academic Press*. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- [7] L. Duan *et al.*, "Interfacial Assembly and Applications of Functional Mesoporous Materials," Dec. 08, 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00236.
- [8] A. Hubbard, "Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation," *J Colloid Interface Sci*, vol. 291, no. 1, p. 307, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.05.069.
- [9] B. Muir, M. Sobczyk, and T. Bajda, "Fundamental features of mesoporous functional materials influencing the efficiency of removal of VOCs from aqueous systems: A review," Aug. 25, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147121.
- [10] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, "The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials," vol. 63, pp. 988–992, Aug. 1990.
- [11] V. Meynen, P. Cool, and E. F. Vansant, "Verified syntheses of mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 125, no. 3, pp. 170–223, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.03.046.
- [12] J. A. S. Costa, R. A. De Jesus, D. O. Santos, J. B. Neris, R. T. Figueiredo, and C. M. Paranhos, "Synthesis, functionalization, and environmental application of silica-based mesoporous materials of the M41S and SBA-n families: A review," Jun. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jece.2021.105259.
- [13] E. Da'na, "Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review," 2017, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.micromeso.2017.03.050.

- [14] S. Rana, J. J. Velázquez, and S. B. Jonnalagadda, "Eco-Friendly Synthesis of Organo-Functionalized Mesoporous Silica for the Condensation Reaction," *Catalysts*, vol. 12, no. 10, Oct. 2022, doi: 10.3390/catal12101212.
- [15] Z. Li, L. Liu, Z. Wang, P. Gao, and G. K. Li, "Synthesis and Application of Mesoporous Materials: Process Status, Technical Problems, and Development Prospects: A Mini-Review," Mar. 02, 2023, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c03882.
- [16] D. Pérez-Quintanilla, A. Sánchez, and I. Sierra, "Preparation of hybrid organic-inorganic mesoporous silicas applied to mercury removal from aqueous media: Influence of the synthesis route on adsorption capacity and efficiency," *J Colloid Interface Sci*, vol. 472, pp. 126–134, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.03.048.
- [17] S. Ghosh, A. Ray, and N. Pramanik, "Self-assembly of surfactants: An overview on general aspects of amphiphiles," Oct. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.bpc.2020.106429.
- [18] G. C. Carvalho *et al.*, "Cetyltrimethylammonium bromide in the synthesis of mesoporous silica nanoparticles: General aspects and in vitro toxicity," Sep. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cis.2022.102746.
- [19] Y. Zhao, S. M. Ma, B. Li, A. De Nicola, N. Sen Yu, and B. Dong, "Micellization of Pluronic P123 in water/ethanol/turpentine oil mixed solvents: Hybrid particle-field molecular dynamic simulation," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 11, Nov. 2019, doi: 10.3390/polym11111806.
- [20] J. Peña, G. Procesos, and F. Aplicados, "SYNTHESIS OF SILICON OXIDE WITH HIGH SUPERFICIAL AREA AND POROSITY THROUGH SOL-GEL TECHNIQUE USING GLYCEROL AND GLYCERYL MONOSTEARATE AS TEMPLATES ELIANA CARDONA LUIS RIOS," *Año*, vol. 75, pp. 207–216, 2008.
- [21] M. Khoeini, A. Najafi, H. Rastegar, and M. Amani, "Improvement of hollow mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant," *Ceram Int*, vol. 45, no. 10, pp. 12700–12707, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.03.125.
- [22] K. Baskaran *et al.*, "Sol-gel derived silica: A review of polymer-tailored properties for energy and environmental applications," May 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.micromeso.2022.111874.
- [23] H. Ghaedi and M. Zhao, "Review on Template Removal Techniques for Synthesis of Mesoporous Silica Materials," Mar. 03, 2022, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c04435.
- [24] A. Husain *et al.*, "The Enhancement of Photodegradation Stability of Poly(Vinyl Chloride) Film by Surface Modification with Organic Functional Groups Doped with Different Type of Nano-Metal Oxides," *Trends in Sciences*, vol. 21, no. 8, p. 7851, Jun. 2024, doi: 10.48048/tis.2024.7851.
- [25] S. Chen *et al.*, "Interfacial properties of mercaptopropyl-functionalised silica gel and its adsorption performance in the recovery of gold(I) thiosulfate complex," *Chemical Engineering Journal*, vol. 393, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.124547.
- [26] R. Denoyel, Z. Boucherif, L. Cherif-Aouali, K. Saidi-Bendahou, and R. Bouri, "Effect of SH/SBA-15 Molar Ratio on Pb(II) and Cd(II) Ions Adsorption from Aqueous Solution by Mercaptopropyl-grafted SBA-15 Mesoporous Material as

- Adsorbent,” *ChemistrySelect*, vol. 9, no. 3, Jan. 2024, doi: 10.1002/slct.202302700.
- [27] A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, and A. C. Kummel, “Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine,” 2014, *Elsevier*. doi: 10.1016/j.surfrep.2014.07.001.
- [28] P. Singh, S. Srivastava, and S. K. Singh, “Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications,” *ACS Biomater Sci Eng*, vol. 5, no. 10, pp. 4882–4898, Oct. 2019, doi: 10.1021/acsbiomaterials.9b00464.
- [29] B. Muir, M. Sobczyk, and T. Bajda, “Fundamental features of mesoporous functional materials influencing the efficiency of removal of VOCs from aqueous systems: A review,” Aug. 25, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147121.
- [30] S. Porrang, S. Davaran, N. Rahemi, S. Allahyari, and E. Mostafavi, “How Advancing are Mesoporous Silica Nanoparticles? A Comprehensive Review of the Literature,” 2022, *Dove Medical Press Ltd.* doi: 10.2147/IJN.S353349.
- [31] K. Wieszczycka, K. Staszak, M. J. Woźniak-Budych, J. Litowczenko, B. M. Maciejewska, and S. Jurga, “Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials,” Jun. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ccr.2021.213846.
- [32] A. Nair *et al.*, “Polymeric functionalization of mesoporous silica nanoparticles: Biomedical insights,” Jul. 20, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ijpharm.2024.124314.
- [33] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Oct. 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [34] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” 1938. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [35] M. Mozaffari Majd, V. Kordzadeh-Kermani, V. Ghalandari, A. Askari, and M. Sillanpää, “Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020),” Mar. 15, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151334.
- [36] H. K. Pathak *et al.*, “Recent advancement of nano-biochar for the remediation of heavy metals and emerging contaminants: Mechanism, adsorption kinetic model, plant growth and development,” Aug. 15, 2024, *Academic Press Inc.* doi: 10.1016/j.envres.2024.119136.
- [37] S. K. Upadhyay *et al.*, “Efficient removal of total arsenic (As³⁺/⁵⁺) from contaminated water by novel strategies mediated iron and plant extract activated waste flowers of marigold,” *Chemosphere*, vol. 313, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.137551.
- [38] Irving Langmuir, “ADSORPTION OF GASBS ON GLASS, MICA AND PLATINUM. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM.” [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [39] M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z. Abdulhamid, and A. Muhammad, “Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review,” *Caliphate Journal of*

- Science and Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 20–26, Feb. 2022, doi: 10.4314/cajost.v4i1.3.
- [40] I. Ali, Z. A. AlOthman, and A. Al-Warthan, “Sorption, kinetics and thermodynamics studies of atrazine herbicide removal from water using iron nano-composite material,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 13, no. 2, pp. 733–742, Feb. 2016, doi: 10.1007/s13762-015-0919-6.
- [41] A. A. Bhojiya *et al.*, “Screening and Optimization of Zinc Removal Potential in *Pseudomonas aeruginosa*-HMR1 and its Plant Growth-Promoting Attributes,” *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 108, no. 3, pp. 468–477, Mar. 2022, doi: 10.1007/s00128-021-03232-5.
- [42] M. Najafi, R. Rostamian, and A. A. Rafati, “Chemically modified silica gel with thiol group as an adsorbent for retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluent,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 426–432, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.12.064.
- [43] R. Gupta, S. K. Gupta, and D. D. Pathak, “Selective adsorption of toxic heavy metal ions using guanine-functionalized mesoporous silica [SBA-16-g] from aqueous solution,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 288, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109577.
- [44] H. Liu *et al.*, “Preparation of mesoporous silica materials functionalized with various amino-ligands and investigation of adsorption performances on aromatic acids,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 379, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122405.
- [45] R. Gupta and D. D. Pathak, “Surface functionalization of mesoporous silica with maltodextrin for efficient adsorption of selective heavy metal ions from aqueous solution,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 631, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127695.
- [46] Andriayani, Marpongahtun, Suharman, and A. Daulay, “Synthesis of mesoporous silica with ricinoleic methyl ester (*Ricinus communis*) as a template for adsorption copper (II) with optimizing Box-Behnken design,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 7, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.cscee.2022.100287.
- [47] Secretaria de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAT), “NOM-002-ECOL-1996: Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.,” Ciudad de México, 1998.
- [48] J. M. Falcón, L. M. Otubo, and I. V. Aoki, “Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings,” *Surf Coat Technol*, vol. 303, no. Part B, pp. 319–329, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.11.029.
- [49] R. Ellerbrock, M. Stein, and J. Schaller, “Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR,” *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-15882-4.
- [50] E. Aguilar García, “Síntesis y caracterización de catalizadores dopados en sílice mesoporosa y su aplicación en la obtención de H₂ a partir de la descomposición de H₂S,” BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA, Puebla, 2022.
- [51] L. Tran, P. Wu, Y. Zhu, L. Yang, and N. Zhu, “Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by

- Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 445, pp. 348–356, May 2015, doi: 10.1016/j.jcis.2015.01.006.
- [52] M. A. Khan *et al.*, “Effect of Confinement in Nanopores on RNA Interactions with Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 124, no. 39, pp. 8549–8561, Oct. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c06536.
- [53] C. McManamon, A. M. Burke, J. D. Holmes, and M. A. Morris, “Amine-functionalised SBA-15 of tailored pore size for heavy metal adsorption,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 369, no. 1, pp. 330–337, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2011.11.063.
- [54] R. Gupta, S. Layek, and D. D. Pathak, “Synthesis and characterization of guanine-functionalized mesoporous silica [SBA-16-G]: a metal-free and recyclable heterogeneous solid base catalyst for synthesis of pyran-annulated heterocyclic compounds,” *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, no. 3, pp. 1619–1637, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11164-018-3693-5.
- [55] Dudarko, N. Kobylinska, B. Mishra, V. G. Kessler, B. P. Tripathi, and G. A. Seisenbaeva, “Facile strategies for synthesis of functionalized mesoporous silicas for the removal of rare-earth elements and heavy metals from aqueous systems,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 315, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.110919.
- [56] A. Idris, Z. Man, A. S. Maulud, M. A. Bustam, H. A. Mannan, and I. Ahmed, “Investigation on particle properties and extent of functionalization of silica nanoparticles,” *Appl Surf Sci*, vol. 506, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144978.
- [57] C. A. Igwegbe, S. N. Oba, C. O. Aniagor, A. G. Adeniyi, and J. O. Ighalo, “Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review,” Jan. 25, 2021, *Korean Society of Industrial Engineering Chemistry*. doi: 10.1016/j.jiec.2020.09.023.

ANEXO A. CONTRIBUCIONES DE LA TESIS

Con la contribución "EFFECT OF THIOL IN MESOPOROUS SILICA AS AN ADSORBENT FOR RETENTION OF SOME TOXIC METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS" presentado en el simposio A8, Materials and the Environment del 31st International Materials Research Congress, Cancun, Quintana Roo, México, 13 – 18 de agosto de 2023.



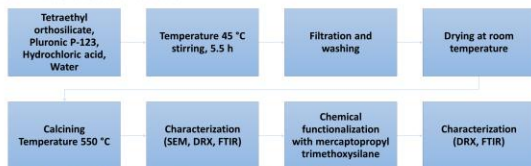
EFFECT OF THIOL IN MESOPOROUS SILICA AS AN ADSORBENT FOR RETENTION OF SOME TOXIC METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

J.W. Varela Pérez, H. Hernández Cocolatzí
 Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, San Manuel, 72570 Puebla, Pue.
 J.L. Varela Casellas,
 Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Dirección de Innovación y Transferencia del Conocimiento, Ciudad Universitaria, San Manuel,
 72570 Puebla, Pue.

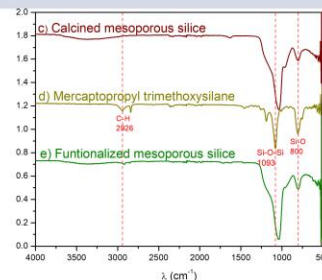


MESOPOROUS MATERIALS DUE TO THEIR EXCELLENT PROPERTIES HAVE THE POTENTIAL TO BE USED IN VARIOUS AREAS, SUCH AS CATALYSIS, ADSORPTION OF CONTAMINATING MATERIALS, CONTROLLED RELEASE OF DRUGS, AMONG OTHERS. IN THIS WORK THE SYNTHESIS OF A MESOPOROUS MATERIAL MODIFIED WITH THIOL GROUPS WAS CARRIED OUT USING THE SOL-GEL METHOD, TETRAETHYL ORTHOSILICATE (TEOS) WAS USED AS PRECURSOR OF THE SILICA, PLURONIC P-123 WAS USED AS SURFACTANT, HYDROCHLORIC ACID WAS USED AS CATALYST AND THE FUNCTIONALIZING AGENT WAS (3-MERCAPTOPROPYL) TRIMETHOXYLANE. P-123 WAS DILUTED IN WATER AND HCL, WITH STIRRING AT CONTROLLED TEMPERATURE AND TIME, THE PRODUCT OBTAINED WAS FILTERED, DRIED AND CALCINED TO REMOVE THE SURFACTANT TO OBTAIN THE MESOPOROUS MATERIAL. FOR THE FUNCTIONALIZATION OF THE MESOPOROUS MATERIAL WITH THIOL GROUPS, THE IMPREGNATION METHOD WAS USED. X-RAY DIFFRACTION SHOWED THE CHARACTERISTICS PEAKS OF A MESOPOROUS SILICA. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETRY SHOWED THE THIOL FUNCTIONAL GROUPS, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE, REVEALED THAT THE SYNTHESIZED MATERIAL HAS CHARACTERISTICS CORRESPONDING TO MESOPOROUS MATERIAL. THE RESULTS OF FTIR SHOWED ABSORPTION BANDS CORRESPONDING TO THE THIOL GROUPS, WHERE AS BY SEM THE MORPHOLOGY OF THE SYNTHESIZED MATERIAL WAS OBSERVED.

EXPERIMENTAL PROCEDURE



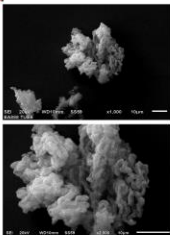
Scheme for the synthesis of mesoporous material functionalized with thiol groups



FTIR spectra: a) Pluronic P123, b) Non-calcined silica, c) Calcined mesoporous silica, d) Mercaptopropyl trimethoxysilane, e) Functionalized mesoporous silica

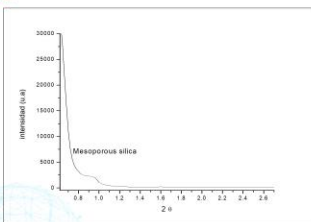
RESULTS

SEM



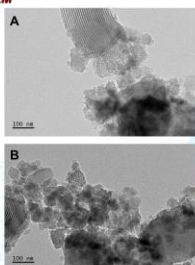
SEM micrographs of mesoporous silica, A (1,000x) and B (2,500x)

DRX



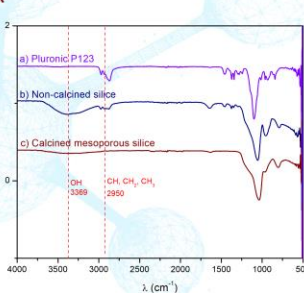
Mesoporous silica DRX

TEM



TEM, micrographs of mesoporous silica.

FTIR



Cu ADSORPTION

| Time (min) | Cu concentration |
|------------|------------------|
| 0 | 30 ppm |
| 40 | 23 ppm |

CONCLUSIONS

DRX analysis confirmed the synthesis of mesoporous materials. FTIR results showed evidence of functionalization with thiol groups.


The adsorption test showed that the mesoporous material can be effectively utilized for removal of Cu²⁺, from water. In the Cu adsorption experiment, a concentration decrease from 30 to 23 ppm was observed.

These results reveal that functionalized mesoporous material could be useful as agents to selectively remove heavy metals from contaminated water.

REFERENCES


- Houmei Liu, Hui Yu, Pian Jin, Mi Jiang, Guozheng Zhu, Yu Duan, Ziyuan Yang, Hongdang Qiu. Preparation of mesoporous silica materials functionalized with various amine-ligands and investigation of adsorption performances on aromatic acids. *Chemical Engineering Journal* 379 (2020) 122405.
- J.M. Falcon, L.M. Ochoa, L.V. Aoki. Highly ordered mesoporous silica loaded with diodecylamine for smart anticorrosion coatings. *Surface & Coatings Technology* 303 (2016) 319–329.
- M. Vajati, R. Rostaman, A.A. Rafati. Chemically modified silica gel with thiol groups as an adsorbent for the retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluents. *Chemical Engineering Journal*, 168(2011) 426-432.

Con la contribución "SÍNTESIS DE SÍLICE MESOPOROSA MODIFICADA CON GRUPOS TIOL Y AMINO" presentado en el eje temático: Materiales avanzados del 3 Congreso Internacional de Estudiantes de Posgrado en Ingeniería Química, Puebla, Puebla, México, 8 – 10 de noviembre de 2023.



SÍNTESIS DE SÍLICE MESOPOROSA MODIFICADA CON GRUPOS TIOL Y AMINO


J.W. Varela Pérez, H. Hernández Cocotletzi
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, San Manuel, 72570 Puebla, Pue
J.L. Varela Caselis,
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Dirección de Innovación y Transferencia del Conocimiento, Ciudad Universitaria, San Manuel, 72570 Puebla, Pue.



RESUMEN

Los materiales mesoporosos tienen el potencial de ser utilizados en diversas áreas, como catálisis, adsorción de materiales contaminantes, liberación controlada de drogas, entre otras. En este trabajo se realizó la síntesis de sílice mesoporosa modificada con grupos tiol y grupos amino. Para la síntesis de la sílice se utilizó el método sol-gel usando como precursor tetraetil ortosilicato (TEOS) y como surfactante se utilizó Pluronic P-123. El material obtenido se modificó por el método de impregnación usando como agentes funcionalizantes (3-mercaptopropil)trimetoxisilano y (3-aminopropil)trimetoxisilano, dando como resultado, sílice mesoporosa modificada con grupos tiol y amino. La caracterización de la sílice mesoporosa modificada se realizó mediante difracción de rayos X que mostró los picos característicos de una sílice mesoporosa. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier mostró que los grupos funcionales tiol y amino se hallan en la muestra, con bandas de absorción en 2565 cm⁻¹ y 1567 cm⁻¹, respectivamente; por último, mediante SEM se observó la morfología del material sintetizado antes y después de la modificación. La sílice mesoporosa modificada con grupos tiol y amino tiene diversas aplicaciones entre las que destaca su uso en la adsorción de iones de metales pesados.

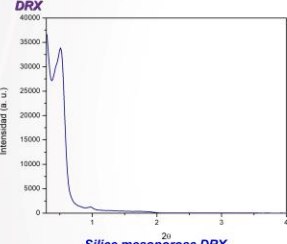
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Esquema de síntesis de sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol y amino

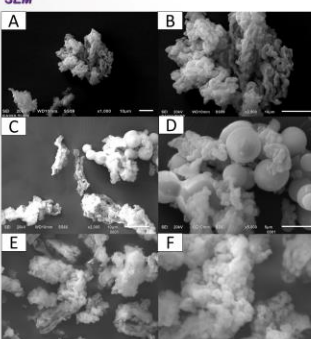
RESULTADOS

DRX



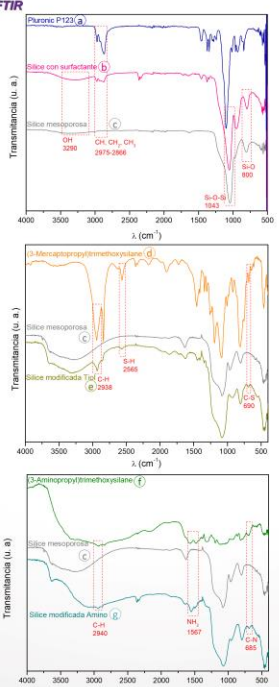
Silice mesoporosa DRX

SEM



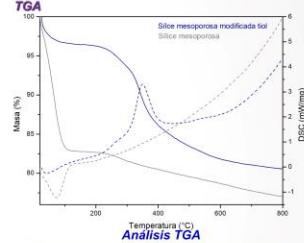
SEM: Silice mesoporosa, A (1,000x) and B (2,500x); sílice mesoporosa modificada con amino, C (2,000x) and D (5,000x); sílice mesoporosa modificada con tiol, E (2,000x) and F (5,000x);

FTIR



Espectro FTIR: a) Pluronic P123, b) Silice con surfactante, c) Silice mesoporosa, d) Mercaptopropil trimetoxisilano, e) Sílice funcionalizada con grupos tiol, f) Aminopropil trimetoxisilano, g) Sílice funcionalizada con grupos amino

TGA



Análisis TGA

CONCLUSIONES

El análisis de DRX confirmó la existencia de poros en la síntesis de la sílice mesoporosa. Los resultados de FTIR ayudaron a dar seguimiento a la síntesis del material. Se observó que la eliminación del surfactante después de la calcinación se realizó con éxito. Después de realizar la funcionalización, en los espectros de FTIR se observó la presencia de las bandas de absorción características de los grupos tiol y amino. Con el SEM se observó el cambio de morfología de la sílice mesoporosa antes y después de la funcionalización, pasando de tubos largos coarugados a esferas. En el análisis de TGA se observó la pérdida de peso a diferentes temperaturas el cual corresponde a la presencia de agua y a los grupos funcionales tiol y amino. La sílice mesoporosa funcionalizada que se sintetizó en este trabajo se puede usar como adsorbente de metales en soluciones acuosas

REFERENCIAS

-Houmel Liu, Hui Yu, Pian Jin, Mi Jiang, Guozheng Zhu, Yu Duan, Ziyuan Yang, Hongdeng Qiu. Preparation of mesoporous silica materials functionalized with various amino-ligands and investigation of adsorption performances on aromatic acids. *Chemical Engineering Journal* 379 (2020) 122465.
-J.M. Falcón, L.M. Otubo, L.V. Aoki. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. *Surface & Coatings Technology* 303 (2018) 319–329.
-M. Najafi, R. Rostamian, A.A. Rafati. Chemically modified silica gel with thiol groups as an adsorbent for the retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluents. *Chemical Engineering Journal*, 168(2011) 426-432.

Contacto: jaret.varelap@alumno.buap.mx

Asistencia a la 2da Escuela de Verano de Adsorción realizada en la Universidad de las Américas Puebla (UDLAP), Puebla, Puebla, México, 24 – 27 de junio de 2024.

LA ASOCIACIÓN MEXICANA DE ADSORCIÓN

Otorga el presente reconocimiento a:

Jaret Wendolyn Varela Pérez

Por haber asistido a la 2ª Escuela de Verano de Adsorción realizada en la Universidad de las Américas Puebla del 24 al 27 de junio de 2024 con valor curricular de 30 horas

Dra. Nancy E. Dávila Guzmán
PRESIDENTA

Dr. Felipe Córdova Lozano
ORGANIZADOR ACADEMICO DE LA UDLAP

Dr. Jacob J. Salazar Rábago
SECRETARIO GENERAL

nanociencias
del Toluca

UANL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

UASLP
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

UDLAP
UNIVERSIDAD DE LAS AMÉRICAS PUEBLA


BUAP
UNIVERSIDAD DE BUENAVISTA

Universidad Autónoma de Coahuila

Anton Paar

ZEVA

Con la contribución "ADSORCIÓN RÁPIDA DE IONES DE COBRE UTILIZANDO SÍLICE MESOPOROSA FUNCIONALIZADA CON GRUPOS TIOL Y AMINO" presentado en el área: Ambiental del Simposio Nacional de Ingeniería Química y Bioquímica Aplicada, Puebla, Puebla, México, 09 – 11 de septiembre 2024.



ADSORCIÓN RÁPIDA DE IONES DE COBRE UTILIZANDO SÍLICE MESOPOROSA FUNCIONALIZADA CON GRUPOS TIOL Y AMINO

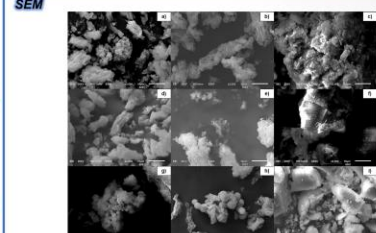
Jarret Wendolyn Varios Peraza*, Heriberto Hernández Cocchiotti†, Johana Leonardo Varios Cassola†, Lidia Esmeralda García Díaz*

*Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México.
 †Dirección de Innovación y Transferencia del Conocimiento, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México.
 ‡Centro de Química del ICUIAP, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Puebla, México.

jarretwendolyn@gmail.com


RESUMEN

Los materiales mesoporosos tienen el potencial de ser utilizados en diversas áreas, como catalisis, adsorción de agentes contaminantes, liberación controlada de fármacos, entre otras. En este trabajo se reporta la síntesis de sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol y grupos amino. La sílice mesoporosa se sintetizó empleando el método sol-gel; se utilizó como precursor tetraetil ortosilicato (TEOS) y como agente tensioactivo pluronic P123 a concentraciones de 1, 2 y 4%. El material obtenido se funcionalizó por el método de injerto; para ello se utilizó (3-mercaptopropil)trimetoxisilano y (3-aminopropil)trimetoxisilano, como precursores de grupos tiol y amino, respectivamente. Con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier se mostró que los grupos funcionales tiol y amino están presentes en la sílice mesoporosa, con bandas de absorción en 2565 cm⁻¹ y 1567 cm⁻¹, respectivamente. Mediante SEM se observó la morfología de la sílice mesoporosa, se hallaron estructuras en formas de tubos corrugados de 3 µm de largo y después de la funcionalización con MPTMS y APTMS se observaron tubos de 4.1 µm de largo y esferas de 4 µm de diámetro, respectivamente. Por último, mediante la técnica de BET se determinó el tamaño de poro de cada muestra. La sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol y amino se usó en la remoción de iones Cu²⁺ realizando experimentos de adsorción. La cuantificación de metales se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica. Se halló que la sílice mesoporosa funcionalizada con grupos amino tiene mayor capacidad de adsorción, ya que removió hasta el 99.7% de los iones Cu²⁺.



Imágenes de SEM a X2,000 (a) SMP1, (b) SMP2, (c) SMP4, (d) SMPT1, (e) SMPT2, (f) SMPT4, (g) SMPA1, (h) SMPA2, (i) SMPA4.

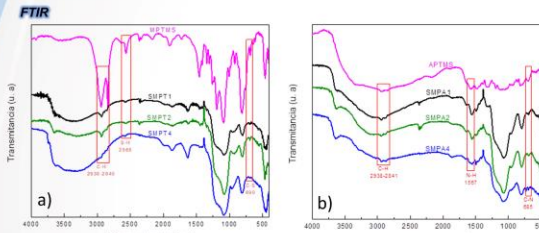
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Esquema de síntesis de sílice mesoporosa funcionalizada con grupos tiol y amino

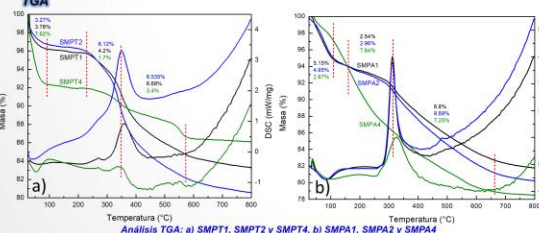
RESULTADOS

FTIR



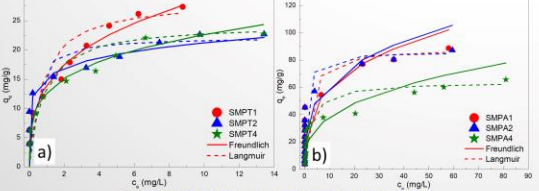
Espectro FTIR: a) SMPT1, SMPT2 y SMPT4, b) SMPA1, SMPA2 y SMPA4

TGA



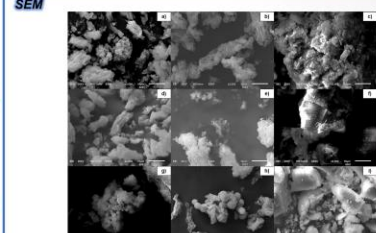
Análisis TGA: a) SMPT1, SMPT2 y SMPT4, b) SMPA1, SMPA2 y SMPA4

Isotermas de adsorción



Adsorción: a) SMPT1, SMPT2 y SMPT4, b) SMPA1, SMPA2 y SMPA4

SEM



Imágenes de SEM a X2,000 (a) SMP1, (b) SMP2, (c) SMP4, (d) SMPT1, (e) SMPT2, (f) SMPT4, (g) SMPA1, (h) SMPA2, (i) SMPA4.

EDS

| Muestra | S% | S (mmol g ⁻¹) | S Cadena orgánica (mmol g ⁻¹) | Muestra | N% | N (mmol g ⁻¹) | N Cadena orgánica (mmol g ⁻¹) |
|---------|------|---------------------------|-------------------------------------------|---------|------|---------------------------|-------------------------------------------|
| SMP1 | 1.35 | 0.42 | 0.42 | SMPA1 | 4.1 | 2.92 | 2.92 |
| SMP2 | 2.9 | 0.906 | 0.906 | SMPA2 | 5 | 3.57 | 3.57 |
| SMP4 | 0.28 | 0.0875 | 0.0875 | SMPA4 | 5.14 | 3.67 | 3.67 |

Tabla 1. Datos del análisis químico elemental de SMPT1, SMPT2, SMPT4, SMPA1, SMPA2 y SMPA4.

BET

| Muestra | SMP1 | SMP2 | SMP4 |
|----------------------------------------------------|--------|---------|---------|
| S _{BET} (m ² g ⁻¹) | 642.48 | 694.813 | 472.445 |
| D _p (nm) | 3.756 | 4.020 | 3.391 |
| V _t (cm ³ g ⁻¹) | 0.603 | 0.698 | 0.400 |

Tabla 2. Datos estructurales porosos de SMP1, SMP2, SMP4 y SMPT2.

Adsorción física de nitrógeno: SMPT1, SMPT2 y SMP4

CONCLUSIONES

Los resultados de FTIR ayudaron a dar seguimiento a la síntesis del material ya que se observó la presencia de las bandas de absorción características de los grupos tiol y amino. Mediante SEM se observó el cambio de morfología de la sílice mesoporosa antes y después de la funcionalización, aumentando su longitud y formando esteras. En el análisis se encontró la presencia de S y N. En el análisis de TGA se observó la pérdida de peso a diferentes temperaturas el cual corresponde a la presencia de agua y a la degradación de los grupos funcionales. La sílice mesoporosa funcionalizada con grupos amino tuvo un mayor porcentaje de Cu²⁺.

REFERENCIAS

*Houmet Liu, Hai Yu, Piao Jin, Mi Jiang, Guozheng Zhu, Yu Duan, Ziyuan Yang, Hongdeng Qiu. Preparation of mesoporous silica materials functionalized with various amino-ligands and investigation of adsorption performances on aromatic acids. Chemical Engineering Journal 379 (2020) 122665.
 †J.M. Falcón, L.M. Oubó, L.V. Aoki. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. Surface & Coatings Technology 303 (2016) 319–329.
 ‡M. Najari, R. Rostamian, AA. Rafati. Chemically modified silica gel with thiol groups as an adsorbent for the retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluents. Chemical Engineering Journal, 168(2011) 426–433.