



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

T E S I S

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL
MESOPOROSO A BASE DE SILICE MODIFICADO CON
GRUPOS FUNCIONALES TIOL”

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO FARMACOBIOLOGO

P R E S E N T A:

PABLO OSBALDO MAURICIO CORTES

DIRECTOR DE TESIS: Dr. José Albino Moreno Rodríguez
CO-DIRECTOR DE TESIS: Dr. Jenaro L. Varela Caselis
ASESOR: M.C. José Genaro Carmona Gutiérrez.

PUEBLA, PUE.
ENERO 2018



ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	3
II. ANTECEDENTES	4
II.1. Material mesoporoso	4
II.2. Métodos de síntesis de material mesoporoso	6
II.2.I Sol-gel	6
II.2.II. Técnica asistida plantilla	6
II.3. Surfactantes	7
II.4. Proceso sol-gel para obtener sílice mesoporosa	10
II.5. Funcionalización del material mesoporoso	11
II.6. Grupos funcionales	13
II.7. Técnica de BET	14
II.8. Isotherma de adsorción	15
III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
IV. JUSTIFICACIÓN	20
V. HIPÓTESIS	20
VI. Objetivos	21
VI.1. Objetivo general	21
VI.2. Objetivos particulares	21
VII. PARTE EXPERIMENTAL	21
VII.1. Síntesis de sílice mesoporosa (SMP-1)	22
VII.2. Modificación química de la sílice mesoporosa por reflujo (SMPMPT-R)	23
VII.3. Modificación química de la sílice mesoporosa por sol-gel (SMPMPT-SG)	25
VII.4. Proceso de adsorción de metales pesados	26
VIII. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	27
VIII.1. Espectroscopia de infrarrojo (IR)	28
VIII.2. Termogravimetría (TGA)	28
VIII.3. Difracción de rayos X (DRX)	28
VIII.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y TEM	29
VIII.5. Técnica de Brunauer, Emmett y Teller (BET)	30
IX. RESULTADOS y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
IX.1. Espectros de FTIR	31
IX.2. Espectros de DRX	34
IX.3. Termogravimetría	36
IX.4. SEM	37
IX.5. BET	40
IX.6. Prueba de adsorción de metales pesados	42
X. CONCLUSIÓN	43
XI. BIBLIOGRAFÍA	44

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL MESOPOROSO A BASE DE SILICE MODIFICADO CON GRUPOS FUNCIONALES TIOL”

I.- INTRODUCCIÓN.

La contaminación ambiental es un problema planetario que sigue amenazando la salud humana y los ecosistemas en todo el mundo. Las regulaciones rigurosas actuales han convertido la contaminación ambiental global (aire, tierra, agua) en un problema mundial importante. El agua potable es esencial para la existencia humana y el ecosistema, y ha sido ampliamente estudiada. Los metales son un contaminante importante de las aguas residuales; la contaminación por metales pesados, se origina principalmente de actividades antropogénicas y se han convertido en un importante problema medioambiental debido a la demanda global de productos que son procesados con algunos metales, incrementando así la eliminación de residuos metálicos. Los metales no son biodegradables y tienden a acumularse en organismos vivos. Se sabe que muchos iones de metales son tóxicos o carcinógenos³. Entre los metales más peligrosos para los seres vivos y el medio ambiente se encuentran mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl) y plomo (Pb)⁵. La eliminación de estos iones metálicos de aguas termales y residuales se ha convertido en un desafío para los investigadores³.

En la actualidad existen diferentes tratamientos para todo tipo contaminantes en agua, pero solo 4 son los más utilizados en la eliminación de iones de metales pesados en aguas residuales, los cuales son; precipitación química, ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción o flotación. Sin embargo, estos métodos suelen ser costosos y contribuyen a la aparición de otros problemas, como la eliminación de lodos y la necesidad de productos químicos adicionales. Además, pueden ser ineficaces para el tratamiento de aguas residuales cuando estos presentan bajas o altas concentraciones de iones metálicos⁶. Sin embargo, de los 4 mencionados, la adsorción se considera más apropiada para eliminar los

metales, debido a que los adsorbentes pueden regenerarse mediante procedimientos de desorción adecuados⁷.

El proceso de adsorción consiste en adsorber partículas presentes en un disolvente a la superficie sólida. También se lleva a cabo procesos de desorción, el cual consiste en la separación de estas partículas de la superficie sólida por medio de solventes, gases o tratamientos térmicos. Obteniendo así la regeneración del material adsorbente²¹.

La demanda para desarrollar nuevos adsorbentes de alta eficiencia para eliminar iones de metales pesados de medios acuosos está creciendo. El descubrimiento de materiales silíceos mesoporosos comenzó una nueva era en la química de los sólidos porosos y renovó el interés en el diseño de adsorbentes de metales pesados⁷.

En este trabajo de tesis se enfoca en obtener materiales mesoporosos ya que estos presentan una mayor área superficial lo cual nos proporciona mayor adsorción de metales pesados. Después de obtener el material mesoporoso se modificara con grupos tiol, para sí poder darle la una función específica de adsorber iones de metales pesados en aguas residuales, tales como plomo, cadmio, mercurio, etc. Estos materiales se les realiza pruebas de adsorción en soluciones preparadas de metales pesados, además el material mesoporoso modificado y no modificado, fueron caracterizados por Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transsmision (TEM) Difracción de Rayos X (DRX), termogravimetría (TGA) y prueba de BET.

II.- Antecedentes.

II.I.- Materiales mesoporosos.

Los materiales mesoporosos son aquellos que presentan poros de 2 nm a 50 nm, pueden encontrarse de forma natural o ser sintetizados, estos materiales porosos han sido objeto de estudio en numerosas áreas de investigación, debido a las múltiples aplicaciones que presentan (catalizador, purificador, regenerador, liberación controlada). Desde 1992 se presentó un avance muy importante para estos materiales, esto fue gracias a que Mobil introdujo tensoactivos de autoensamblaje como agentes directivos de la estructura para dirigir la formación de los materiales mesoestructurados de SiO_2 , dando lugar a los materiales mesoporosos, que Mobil llamo como la familia de los M4IS. No obstante en 1999, aparecería una nueva familia de mesoporosos, los cuales fueron sintetizados en la universidad de Santa Bárbara, en un medio ácido, estos fueron nombrados como el Ácido de Santa Bárbara (SBA). Después del gran éxito de los materiales mesoporosos, estos fueron tomando mayor atención en diferentes ramas de la ciencia, en los cuales podemos mencionar la liberación controlada de fármacos, catálisis, adsorción de contaminantes (tanto para contaminantes gaseosos y metálicos), fases estacionarias en cromatografía (purificación de reactivos y productos), etc.

La mayoría de los investigadores representan a los sólidos mesoporosos como arreglos regulares de cilindros, esferas, placas paralelas, sin embargo son muy pocos los adsorbentes reales cuya forma sea exactamente alguna. Por lo que es importante tener en cuenta que la mayoría de los adsorbentes de importancia tecnológica son compuestos de redes porosas de una gran complejidad, interconectadas entre si y de geometría irregular⁸. Para estos tipos de arreglos se utilizan diferentes reactivos y rutas de síntesis para obtener materiales mesoporoso.

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), análogo al MCM-41, pero con interconexión entre los canales; el KIT-6 (Korean Institute of Technology), constituida por una red tridimensional cubica bicontinua; y la sílice mesocelular MCF (Mesocellular Foam), con estructuras tridimensionales en forma de espuma compuesta por celdas esféricas de gran tamaño interconectadas por ventanas⁹.

II.II.- Métodos de síntesis de materiales mesoporosos

Se encuentran 4 metodologías para obtener sílice mesoporosa, pero solo 2 son las más utilizadas en su producción y en su aplicación, ya que suelen ser más económicas en su obtención y además de que el procedimiento es más sencillo.

II.II.I.-Sol-gel.

El proceso sol-gel es una técnica química húmeda que se usa ampliamente en los campos de la ciencia de los materiales y la ingeniería cerámica. Otro nombre que se usa para este proceso es el método de deposición de solución química. En el proceso sol-gel, al comenzar se prepara una suspensión coloidal (es decir, llamada sol) para el crecimiento de la red inorgánica y luego se lleva a cabo el proceso de gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (es decir, llamada gel). Los precursores utilizados para sintetizar estos coloides generalmente consisten en un elemento de metal o metaloide rodeado por diversos ligandos reactivos. El material de partida se procesa para formar un óxido dispersable y forma un sol en contacto con agua o ácido diluido. La eliminación del líquido del sol produce el gel; el tamaño y la forma de la partícula están controlados por la transición sol / gel. La calcinación produce la oxidación del gel. Esta reacciones implican en la química del sol-gel son la hidrolisis y la condensación de los grupos silanol^{1, 2}.

II.II.II.- Técnica asistida por plantilla (nanomolde)

La técnica asistida por plantilla es una técnica bien conocida y más barata para sintetizar materiales mesoporosos ordenados. En esta técnica, la plantilla se usa para sintetizar materiales mesoporosos. Se puede clasificar en dos categorías: uno es el método exotemplate (plantilla de materia dura) y el otro es endotemplate (plantilla de materia blanda). En endotemplate se usa un surfactante (agente director de estructura) como plantilla para materiales mesoporosos ordenados por síntesis. En el exotemplate, se usa un sólido poroso como plantilla en lugar del surfactante. Por lo tanto, este método también se conoce como "plantilla de materia dura". Los espacios huecos que proporcionan la estructura exotemplate se llenan con un precursor inorgánico, que luego se transforma en condiciones adecuadas. De esta manera, el sistema de poros de la plantilla se copia como una "imagen negativa" después de la eliminación del marco de la exotemplata llena el material incorporado entonces se obtiene con un área de superficie específica grande⁴.

II.III.- Surfactantes.

Los surfactantes o 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.

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 (cmc). Los agregados micelares se pueden organizar de acuerdo a diferentes formas (esféricas, hexagonales, laminares, etc.)¹², estos también

ayudan como molde para dar lugar a los tipos de materiales mesoporosos (SBA-16, MCM-41, MCM-48, etc)

La interacción entre el surfactante y los silicatos para la formación de la porosidad en el material depende de la naturaleza de dicho surfactante, la cual puede ser electrostática, típica de surfactantes aniónicos y catiónicos o inducida por puentes de hidrógeno en forma directa o coordinada cuando están presente iones de mediación¹⁰. Una posible forma de clasificar este tipo de interacciones es considerar que la cabeza polar del surfactante se enlaza al precursor inorgánico. Huo y colaboradores propusieron cuatro rutas posibles para la síntesis de ordenamientos mesoestructurados bifásicos entre el surfactante y la parte inorgánica basadas en el tipo de interacción específica entre un precursor inorgánico (I) y cabeza polar del surfactante (S). Ellos identificaron tres criterios para la formación de las estructuras mesoporosas inorgánicas. Para ello, el precursor inorgánico debería ser capaz de formar especies poliónicas flexibles, además de sufrir la polimerización en gran extensión. Adicionalmente, debe ser posible la existencia de densidad de carga entre el surfactante y las especies inorgánicas. De acuerdo con lo anterior, estas interacciones se clasifican como:

- **Interacción iónica S^+I^-** . Esta ruta implica atracciones electrostáticas entre surfactantes catiónicos y especies inorgánicas aniónicas. En procedimientos de síntesis básicos, similares al utilizado por la Mobil, el precursor inorgánico es aniónico (I^-), mientras que el surfactante es una sal de amonio cuaternaria catiónica (S^+).
- **Interacción iónica S^-I^+** . Esta ruta implica fuerzas electroestáticas entre surfactantes aniónicos y especies inorgánicas catiónicas. El punto isoeléctrico de la sílice, es decir, el pH en el que su carga es cero es 2. Al emplear un pH inferior, el precursor inorgánico es catiónico (I^+), por lo que el surfactante empleado suele ser un anión sulfónico (X^-).
- **Interacción iónica $S^+X^-I^+$ y $S^-X^+I^-$** . Ambas rutas implican interacciones mediadas por contraiones para poder permitir el ensamblaje de especies

catiónicas o aniónicas inorgánicas mediante aniones halogenuro ($S^+X^-I^+$) o cationes alcalinos ($S^-X^+I^-$), respectivamente. De esta manera, la síntesis de los materiales M41S es posible tanto bajo condiciones básicas como ácidas. Si se opera a pH por debajo del punto isoeléctrico de la sílice ($pH = 2$), las especies silícicas son catiónicas (I^+). El mismo surfactante catiónico (S^+) puede ser empleado como agente director pero, en este caso, el contraión haluro (X^-) sirve para moderar la repulsión entre el silicato cationico (I^+) y el surfactante (S^+) por medio de fuerzas de enlace de hidrógeno débiles¹¹.

Además se encuentran los surfactantes no iónicos los cuales presentan interacciones de puentes de hidrogeno, entre el surfactante y el material inorgánico, estos surfactantes son los copolímeros de tres bloques, ayudándonos a obtener materiales mesoporoso SBAs, una ventaja importante de estos copolímeros frente a los surfactantes moleculares es la posibilidad de modificar el balance hidrofilia/hidrofobia, variando su grado de polimerización¹¹.

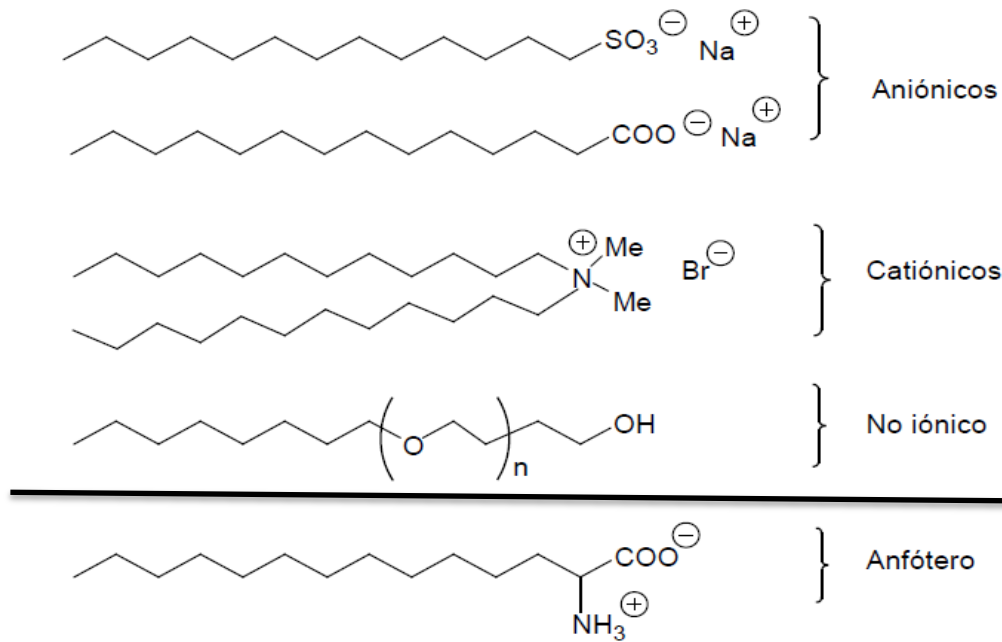


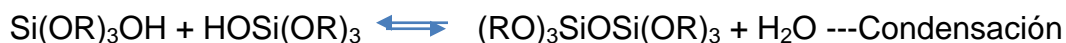
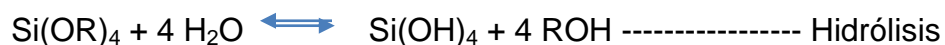
Figura 1. Tipos de surfactantes

Los surfactantes de uso convencional son de naturaleza diversa: iónicos, aniónicos, aminos, entre otros, y su selección depende de las características morfológicas logradas por las micelas formadas durante la reacción para una estructura porosa deseada. Estudios recientes muestran las ventajas de usar surfactantes no iónicos (neutros), con relación a surfactantes que involucran interacciones electrostáticas, tales como su fácil remoción y la tendencia de los surfactantes neutros a producir estructuras con paredes más gruesas y sólidos de menor tamaño de partícula, lo cual mejora la estabilidad y la textura porosa¹⁰.

II.V.- Proceso sol-gel para la obtención de sílice mesoporosa.

El método sol-gel consiste en varias etapas que involucran procesos físicos y químicos tales como hidrólisis, polimerización, envejecimiento, secado y densificación. En la práctica, 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. En la etapa de hidrólisis se emplean catalizadores ácidos o básicos así como diluyentes que favorecen la miscibilidad del alcóxido y el agua. Las reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio se muestran a continuación de manera esquemática:



Estas reacciones se producen simultáneamente al mezclar los reactivos. Cuando en una región se forman suficientes enlaces Si-O-Si, responden cooperativamente como partículas coloidales nanométricas dando lugar a un sol. 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 $(R) = (\text{mol H}_2\text{O} / \text{mol Si}(\text{OR})_4)$.

Así, en condiciones ácidas, un valor de relación $(R) = 1-2$ da lugar a estructuras poliméricas lineales y, por lo tanto, a materiales más densos¹⁴. Sin embargo, un valor de relación $(R) = 20- 50$ da lugar a estructuras más ramificadas. En general, los materiales obtenidos a pH ácido entre 2-4, presentan estructuras más ramificadas y por lo tanto más porosas que los obtenidos a partir de soles básicos¹⁵.

El valor de R del sol, la base o ácido utilizada y su concentración, la temperatura y la velocidad de agitación influyen en la velocidad de gelificación y juegan un papel importante en la estructura de los geles obtenidos¹⁶.

II.VI.- Funcionalización del material mesoporoso.

La incorporación de grupos funcionales orgánicos en estructuras inorgánicas ha conducido al descubrimiento de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con estructuras porosas bien definidas y propiedades únicas. La combinación de las propiedades de los componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material es particularmente atractiva desde un punto de vista científico, debido a la posibilidad de combinar la enorme variedad funcional de la química orgánica con las ventajas de estabilidad térmica y robustez del sustrato inorgánico. La simbiosis de componentes orgánicos e inorgánicos permite obtener materiales cuyas propiedades difieren considerablemente de aquellos constituidos por los componentes individuales.

Además, la integración de los grupos funcionales en los materiales mesoestructurados amplía la utilidad de estos sólidos, haciéndolos potencialmente interesantes en diversas aplicaciones¹⁷. Así, han sido utilizados como catalizadores en una amplia variedad de transformaciones químicas orgánicas, soporte cromatográficos, sensores químicos y como adsorbentes de moléculas

orgánicas o de cationes de metálicos contaminantes, esto es debido a las excelentes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas que poseen.

La síntesis de estos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos mesoporosos ordenados basados en sílice puede llevarse a cabo con los siguientes 3 procedimientos:

- 1) Mediante funcionalización post-síntesis de los materiales silíceos (método de "grafting").
- 2) A través de la condensación simultánea del correspondiente precursor de sílice y el precursor organosilícico (co-condensación o síntesis "one-pot").
- 3) Mediante la incorporación de grupos orgánicos dentro de las paredes de los poros, usando precursores orgánicos disilánicos (síntesis de "periodic mesoporous organosilicas", PMOs).

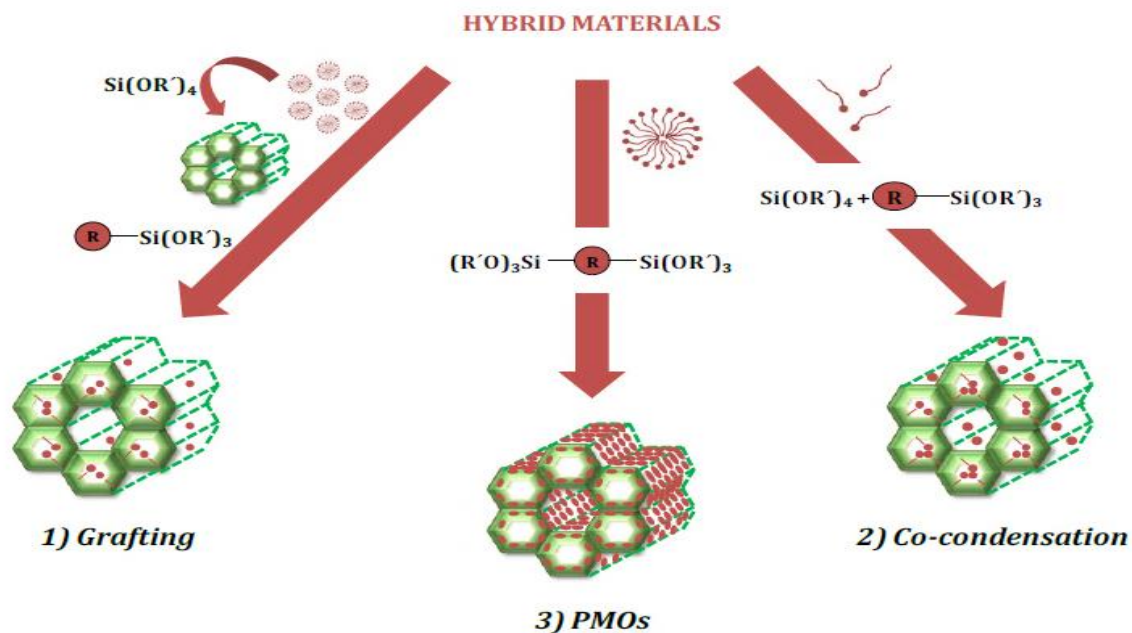


Figura 3. Representación esquemática de los diferentes métodos de funcionalización de la sílice mesoporosa con grupos orgánicos.

De estos tres métodos el que se utilizara para llevar a cabo la funcionalización de la sílice mesoporosa, es por la funcionalización post-síntesis de material silíceo o

"grafting", el cual consiste en la reacción de los grupos silanoles superficiales situados en la pared del material mesoporoso con moléculas precursoras de grupos funcionales orgánicos, generalmente organosilanos de tipo $(R'O)_3SiR$ ($R =$ grupo orgánico), o menos frecuentemente, clorosilanos ($ClSiR_3$) o silazanos ($HN(SiR_3)_2$). Los materiales resultantes poseen una estructura silícea con una capa orgánica enlazada a su superficie. En principio, podría realizarse la funcionalización de la estructura silícea con una amplia variedad de grupos orgánicos, tan solo variando la naturaleza del grupo R . Sin embargo la cantidad de grupos orgánicos quedaría limitada por el número de grupos silanoles superficiales.

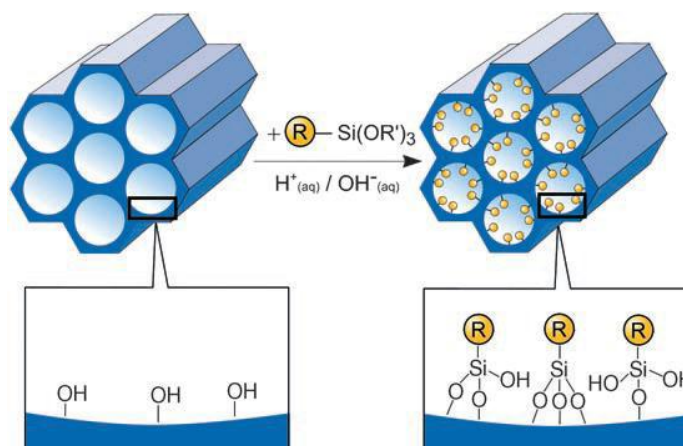


Figura 4. Funcionalización de sílice mesoporosa realizada con la técnica de grafting ($R =$ grupo orgánico funcional).

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 mismo¹⁸.

II.IV.- Grupos funcionales

Un grupo funcional es un átomo o grupo de átomos que identifica a una clase de compuestos orgánicos¹³. Por lo general, en varias moléculas se encuentran pero exhiben una "función" consistente (propiedades y reactividad) sin importar donde se encuentran. En diferentes macromoléculas hay diferentes tipos de grupos

funcionales y 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 participar¹³.

Entre los grupos funcionales se encuentran algunos específicos que pueden interactuar con iones de metales pesados según las bibliografías, se encuentran los grupos amino, los grupos carboxilos y los grupos tiol. Los grupos tiol son estructuras químicas formadas por una molécula de azufre y una de hidrogeno, unidos a una cadena orgánica, por lo regular carbonos, siendo el análogo del hidroxilo (OH^-), el grupo tiol también puede ser nombrado como grupo sulfhídrico y tradicionalmente son denominados mercaptanos, presentando una alta reactividad química y además son fuertemente nucleófilos, estos por lo regular son utilizados para dar olor a los gases e identificarlos, se utiliza para controlar la polimerización industrial de los compuestos insaturados y desde el punto de vista bioquímico tienen su importancia porque oxida con reactivos suaves para formar los disulfuros que se encuentran en insulina, además de participar en el organismo como donadores de electrones, estructurar y funcionalizar de proteínas¹⁹.

II.VII. Técnica de BET

La adsorción es un fenómeno superficial que implica a un adsorbato y un adsorbente debido a la aparición de fuerzas de interacción entre ambos. La especie adsorbida recibe el nombre adsorbato, mientras que la especie que adsorbe es el adsorbente.

Dependiendo del tipo de interacción existente entre las dos especies se habla de adsorción física y de adsorción química. En el primer caso, las interacciones son de tipo de Van der Waals, relativamente débiles y de largo alcance. En el segundo caso, se forma un verdadero enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente²⁶.

La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos y aplicada en la técnica de BET la cual proporciona información acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales.

La técnica de BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller es reconocido mundialmente como estándar. Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas⁶. Es una técnica que permite adsorción de gas nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido en un modo de flujo dinámico. Se puede determinar área de superficie real de una muestra y también una distribución de tamaño de porosidad, esta técnica 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 nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución⁶.

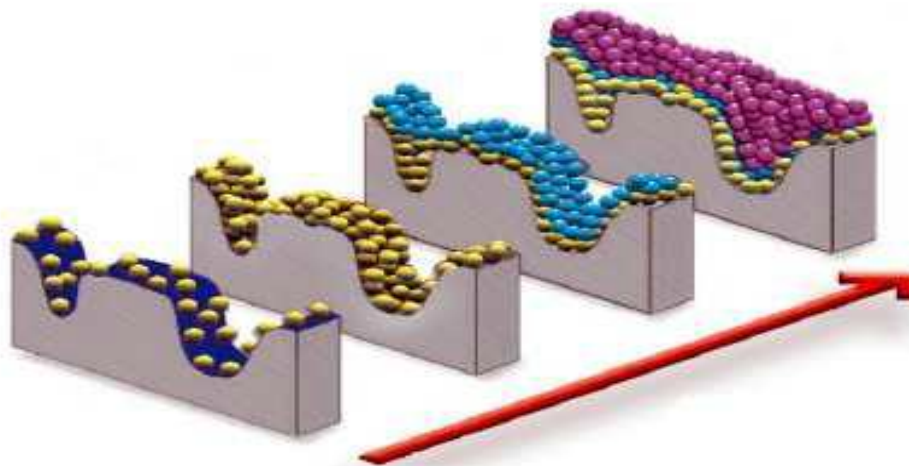


Figura 8. Proceso de llenado de los poros en la técnica BET

II.VIII. Isotermas de adsorción.

El término adsorción, propuesta por Bois-Reymond en 1881 aparece el término adsorción, y junto a él el término "isoterma", para definir los resultados de las medidas de adsorción a temperatura constante²⁴. En términos matemáticos es la relación entre la masa de soluto adsorbido y la concentración del soluto en la solución una vez que se ha alcanzado el equilibrio. La capacidad de adsorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración de adsorbato en equilibrio¹¹. La isoterma de adsorción comprende a la adsorción que es un proceso por el cual entran en contacto una fase fluida (líquida o gaseosa) y una fase sólida en forma de macropartículas, la cual tiene la propiedad de tomar y almacenar de forma más o menos selectiva una o más especies químicas contenidas inicialmente en el fluido²⁵, y la desorción, la cual es lo inverso de la adsorción.

Las isotermas nos pueden proporcionar información de la superficie específica el material, y además de poder caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros:

- Superficie específica ($m^2 g^{-1}$): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- Espesor de la pared.
- Volumen de poro.
- Diámetro medio de poro, $d_p(\text{Å})$.
- Distribución del tamaño de poros: función de distribución $dV_p/ddp = f(d_p)$.

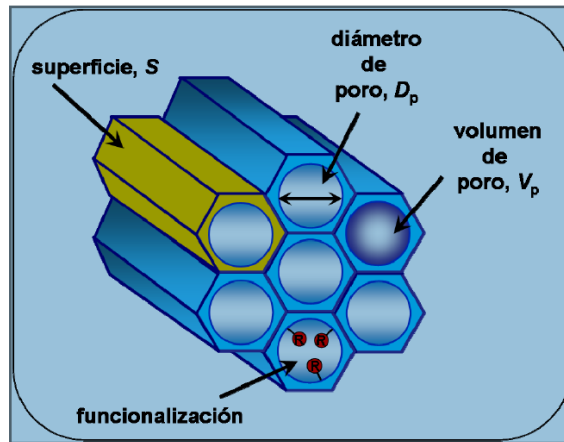


Figura 5. Caracterización estructural porosa.

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 dada¹¹.

Las isotermas de adsorción son representadas en gráficas, utilizando diferentes modelos matemáticos, y esta es por lo cual se han clasificado. Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción, pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), que distingue 5 tipos de isotermas, si bien se incluye, además, un sexto tipo que ha sido identificado en los últimos años²⁷ y la IUPAC reconoce estos 6 tipos de isotermas, los cuales son:

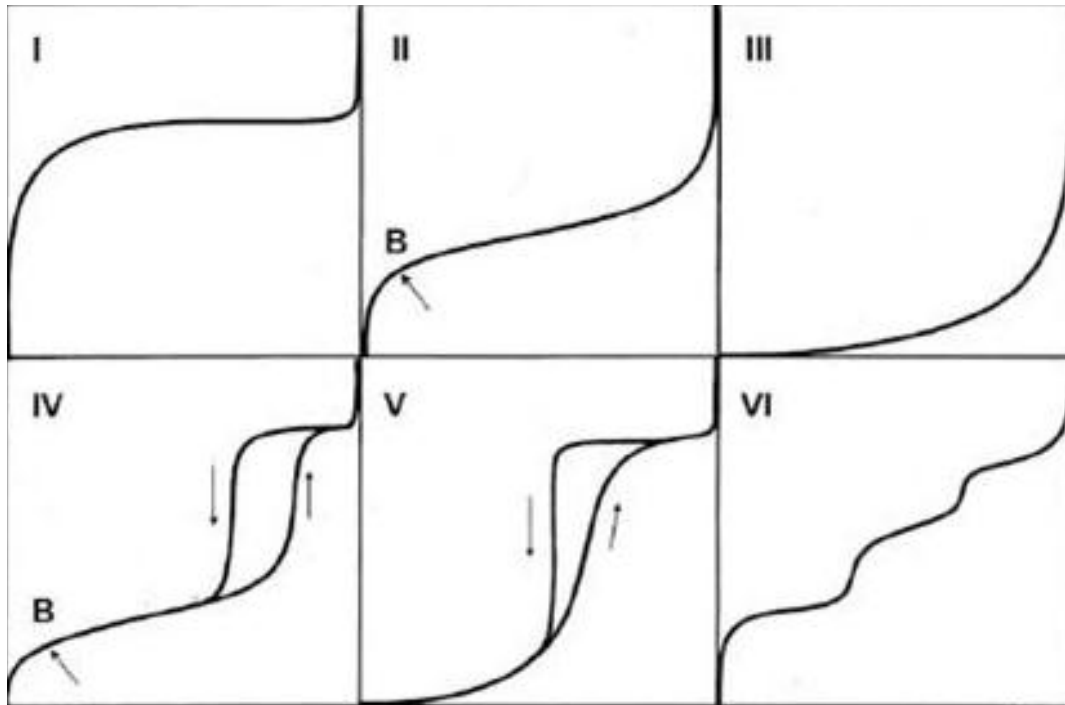


Figura 6. Tipos de isothermas de adsorción.

- La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos (diámetros de poros menores de 2 nm).
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos (diámetros de poro mayores a 50 nm) o no porosos.
- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm). Ésta presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme¹¹.

De entre estos seis tipos de isothermas, el tipo IV es particularmente importante para el estudio de los materiales mesoporosos pues es característica de los sólidos mesoporosos. En los mesoporosos además y debido a la condensación capilar, el proceso de desorción, se produce de forma diferente a la adsorción y a este fenómeno se le llama ciclos de histéresis. La histéresis presenta también clasificaciones y de acuerdo con la IUPAC se clasifican en 4¹¹, y estos son:

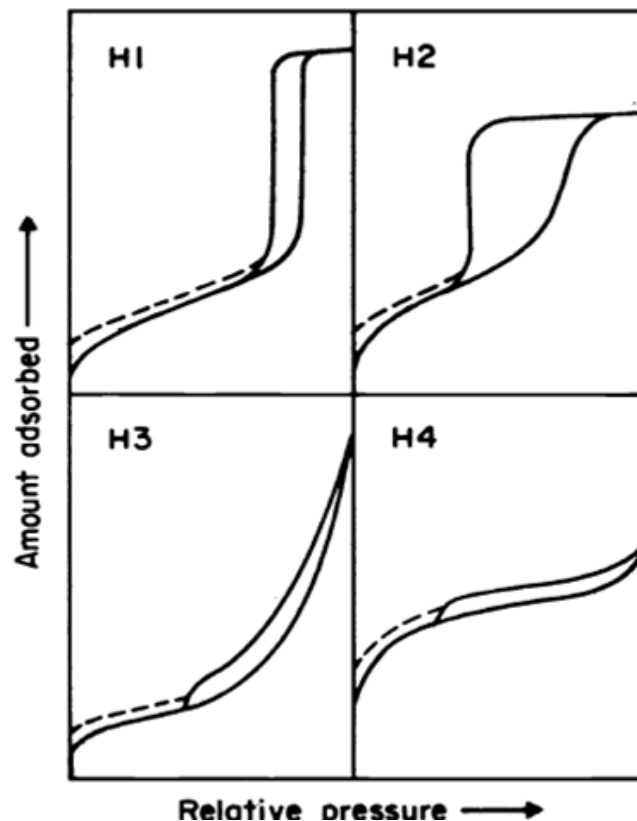


Figura 7. Tipos de ciclos de histéresis.

- Histéresis 1, Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.
- Histéresis 2, Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce.

- Histéresis 3, Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija.
- Histéresis 4, Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados²⁸.

III.- Planteamiento del problema.

El problema de la contaminación del agua con iones de metales pesados, es de gran preocupación, ya que ha causado grandes problemas a nivel mundial, perdiendo ríos, lagos y manantiales de agua dulce. Las fuentes habituales de contaminación son las aguas residuales que contienen grandes cantidades de iones de metales como el cromo, cadmio, cobre, mercurio y plomo. Por esta causa, se han presentado diferentes enfermedades en los seres humanos (irritación de la piel, mareos, daños al hígado y cáncer en los órganos principales, entre otros), también se ha presentado en aquellos animales que tienen como fuente única de hidratación estos lagos y ríos, además ciertas plantas que tienen su fuente de nutrientes en estos lugares han causado sequía muy severa e infertilidad de la tierra. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas tecnologías eficientes para el tratamiento de aguas residuales que se encuentran conectados a las industrias es tarea urgente y que estos sean nobles con la naturaleza.

IV.- Justificación.

Existen diversos procesos para tratamiento de aguas, sin embargo, no son capaces de separar los iones de metales pesados. Y por esto es necesario desarrollar nuevas alternativas de tratamiento de aguas. Uno de los métodos más utilizados es la adsorción, utilizando materiales mesoporosos modificados con grupos funcionales específicos, que se caracteriza por una elevada capacidad de adsorción a iones de metales pesados a partir de soluciones acuosas.

V.- Hipótesis.

Por el método sol-gel, se puede desarrollar materiales mesoporosos, modificándolo con grupos funcionales tiol, y que estos tengan como fin adsorber iones de metales pesados en aguas contaminadas, reduciendo así la cantidad de iones metálicos pesados presentes.

VI.- Objetivos

VI.I.- Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar un material mesoporoso modificado con grupos tiol, para evaluar su capacidad de adsorción de iones de metales pesados.

VI.II.- Objetivos particulares.

- 1.-Sintetizar sílice mesoporosa.
- 2.-Funcionalizar la superficie de la sílice mesoporosa con grupos tiol
- 3.-Caracterizar el material mesoporoso por medio de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Termogravimetría (TGA), Microscopia electrónica de transmisión (TEM), Adsorción física de nitrógeno (BET).
- 5.- Evaluar con la ayuda del IPC la adsorción de la sílice mesoporosa en soluciones estándar que contenga iones metálicos.

VII.- Parte experimental.

Se realizaron la síntesis de material mesoporosos, utilizando como precursor Tetraetil Ortosilicato (TEOS) (98%, Aldrich chemistry), además como surfactante se utilizó pluronic P-123 (Aldrich chemistry), llevándolos a un proceso sol-gel, después se etiquetaron como **SMP-1** (Sílice mesoporosa).

En la modificación del material mesoporoso se utilizó (3-Mercaptopropil) trimetoxisilano (MTS) (Aldric chemistry), sometiéndolo a dos condiciones de reacción, los cuales fueron por reflujo y a temperatura ambiente en un proceso similar al sol-gel. Estos dos son etiquetados como **SMPMTS-R** (Sílice mesoporosa modificada por reflujo) y **SMPMTS-SG** (sílice mesoporosa modificada por sol-gel) respectivamente.

VII.I.- Síntesis de sílice mesoporosa (SMP-1).

Se prepara en un vaso de precipitado una solución homogénea que contienen, 130 ml de agua destilada, 20ml de HCl al 2M y 4.0 g de pluronic P-123. El vaso de precipitado con la solución se coloca en una parrilla de agitación-calentamiento, sometiéndolo a una temperatura de 45 °C con agitación, hasta observar que el pluronic P-123 se disuelva por completo (este proceso dura entre 1:00 o 1:30 h). Después se agrega 9.14 ml de TEOS directamente y se deja reaccionar a 45 °C con agitación durante 6:30 h, la solución final presento un pH de 3. Después de finalizar el tiempo de reacción, esta se somete a una temperatura de 80 °C en una estufa para eliminar aditivos. Después del secado queda un polvo blanco al cual se le realiza lavados con agua destilada para eliminar restos de ácidos y aditivos aun presentes, dejando secar a temperatura ambiente. Por último se toma una muestra de 50 mg de la sílice seca, etiquetándola como SMP-S-C (sílice mesoporosa sin calcinar) y el resto se somete a calcinación, 1°C/min hasta llegar a una temperatura de 550 °C, en una mufla Thermolyne marca Furnace 4800 para eliminar los surfactantes, se deja por un tiempo hasta bajar la temperatura a ambiente y se recoge en un frasco y se etiqueta con el nombre SMP-1.



Figura 9. Fotografía del proceso sol gel, en medio acuoso, y secado.

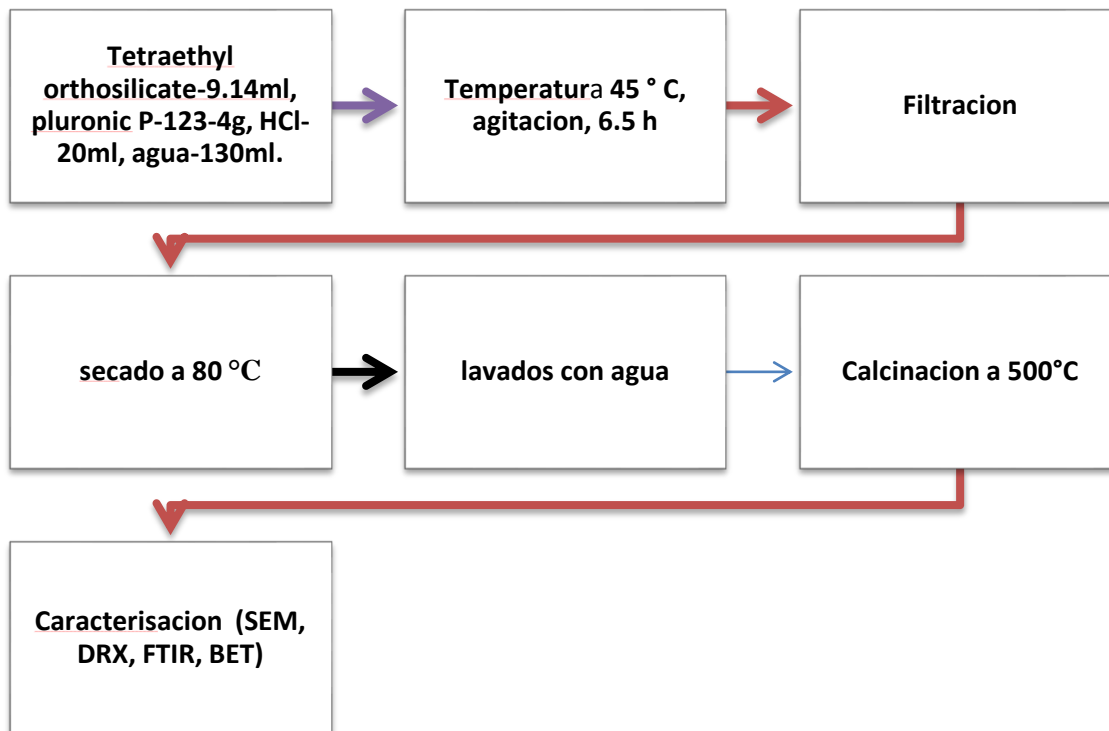


Diagrama 1. Esquema de la síntesis del material mesoporoso.

VII.II. Modificación química de la sílice mesoporosa por reflujo (SMPMPT-R).

En un matraz Erlenmeyer se realiza una mezcla homogénea de 12 ml de tolueno, 2.09 g de SMP-1 y 0.92 ml MTS. Después esta mezcla se vertió en un matraz de bola, la reacción se lleva acabo a reflujo a una temperatura de 115 °C con agitación, durante 24h, en una parrilla de agitación-calentamiento. Obteniendo una masa muy viscosa con una tonalidad amarillenta, se realizan 4 lavados con tolueno, colocando la muestra en un crisol y con ayuda de la mufla calentamos a 100 °C durante 4h, para eliminar los aditivos presentes. Por ultimo esperamos que baje la temperatura y recogemos el producto en un frasco, etiquetando como SMPMPT-R.



Figura 10. Fotografías del proceso de modificación química por reflujo

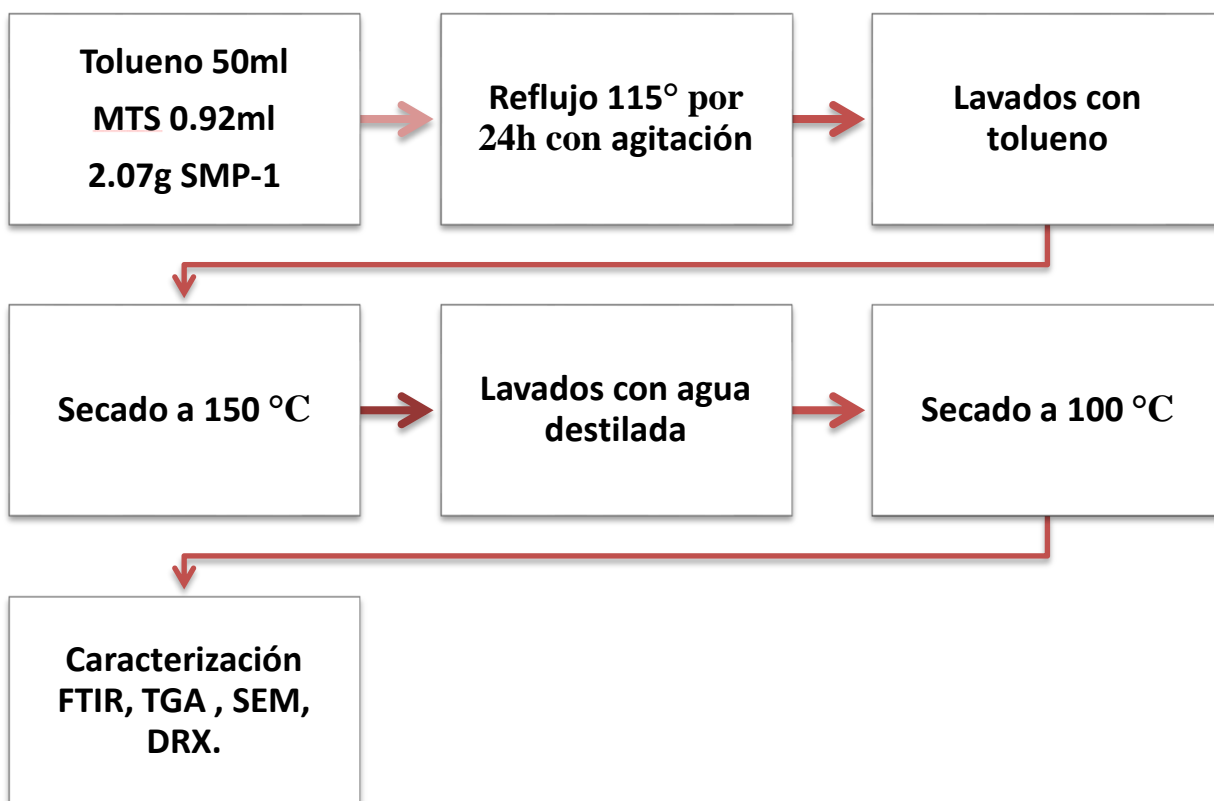


Diagrama 2. Esquema de la modificación química de la sílica mesoporosa por reflujo.

VII.III. Modificación de la sílice mesoporosa por sol-gel (SMPMPT-SG).

Esta modificación se llevó a cabo basándonos en la metodología de Lytuong Tran y colaboradores²³, en un proceso similar al sol-gel. En un vaso de precipitado se realiza una mezcla homogénea de 40 ml de agua destilada y se agrega 2g de SMP-1 y se lleva a ultrasonido por 20 minutos. Después se agrega 20ml de alcohol, 1.5 ml de MTS y HCl 2M hasta obtener un pH menor a 4, esto se lleva a calentamiento a 30 °C con agitación durante 24 horas. Luego se lleva a centrifugación y se realiza lavados con agua y etanol para eliminar los productos secundarios. Y por último colocando la muestra en un crisol, se lleva a la mufla a temperatura de 100 °C durante 3h, dejando enfriar a temperatura ambiente y recogiendo el producto en un frasco, etiquetando como SMPMPT-SG).

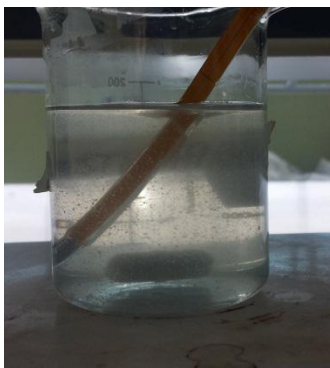


Figura 11. Fotografía del proceso sol-gel para la modificación de la sílice mesoporosa

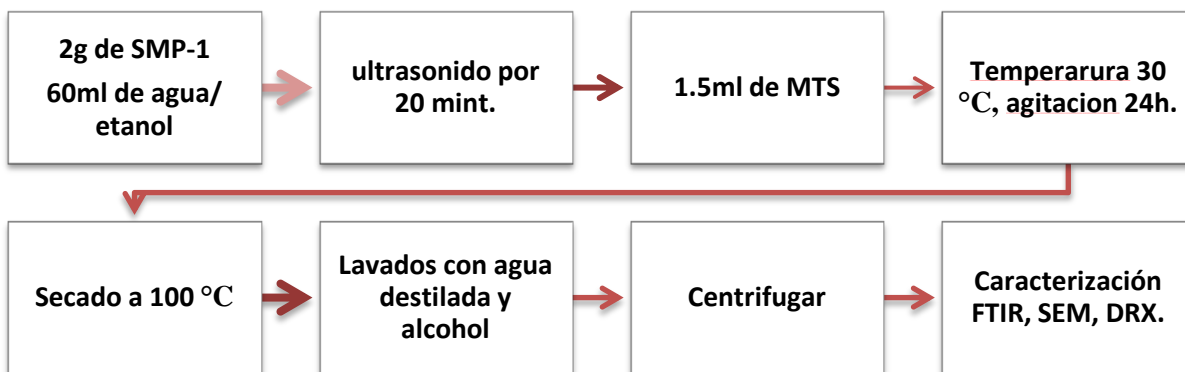


Diagrama 3. Esquema de la modificación química de la sílice mesoporosa en un proceso sol-gel.

VII.IV. Prueba de adsorción de metales pesados.

El experimento de adsorción se lleva a cabo utilizando el método por lote, basándonos con la metodología de M. Najafi y col. Utilizando una solución multielemental, en el cual se tomaron los datos del cadmio (Cd), del plomo (Pb) y de cobre (Cu), realizando diluciones de 5ppm, 3ppm y 1ppm en 100ml de agua. Después se tomó 7 ml de solución y se vierten en pequeños recipientes donde en 3 tendrán sílice mesoporosa modificada por reflujo y otros 3, sílice mesoporosa modificada por solo-gel, en cantidades de 40mg. Después se agitará durante 24 horas a 150 rpm, al finalizar se centrifuga para recoger el sobrenadante y a este se le determina la adsorción de iones por método de espectrometría de masas con plasma.

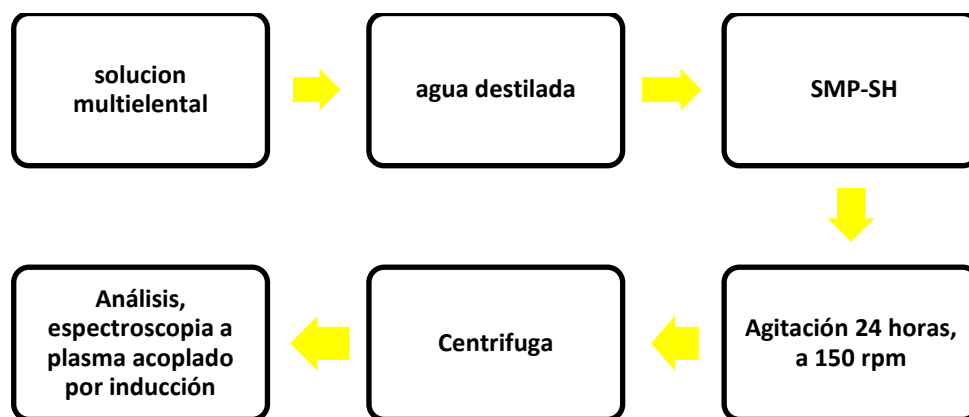
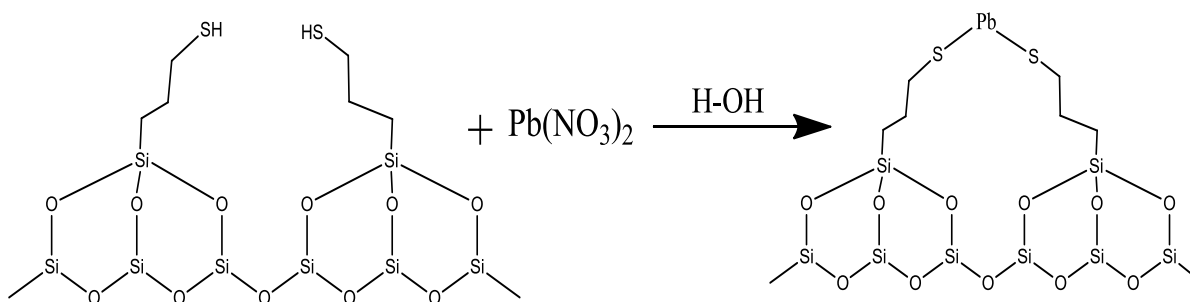


Diagrama 4. Esquema de la prueba de adsorción de iones de metales pesados.



Esquema. Posible mecanismo de interacción con el metal pesado y los grupos tiol.

VIII. Técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización para la sílice mesoporosa modificada y no modificada se realizaron las siguientes técnicas instrumentales.

VIII.I. Espectroscopia Infrarroja (IR).

Las caracterizaciones de la sílice mesoporosa modificada y no modificada obtenidos, se realizó con ayuda de un espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) vertex 70, Bruker, en una longitud de onda media ($650-4000\text{ cm}^{-1}$). El espectro infrarrojo nos proporciona información para saber la eliminación completa de surfactantes y la modificación de la sílice mesoporosa.



Figura 12. Espectrofotometría IR

VIII.II. Termogravimetría (TGA).

Es una técnica basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. Las dos muestras de sílice mesoporosa modificada y no modificada, se realiza en un equipo de termogravimetría STA 449 F3 Jupiter-NETSCH, a temperaturas de 800°C . Los resultados obtenidos nos proporcionan información sobre la presencia de grupos orgánicos en la sílice mesoporosa.



Figura 13. Termogravimetro

VIII.III. Difracción de rayos X (DRX).

Generalmente, esta técnica se emplea para sólidos cristalinos, permitiendo determinar el tipo de fases cristalinas, el tamaño de los cristales y la distribución de los átomos en la red. En el caso de los materiales amorfos como los materiales mesoestructurados de este trabajo, la disposición regular de los poros, causa también la difracción de rayos X, obteniéndose reflexiones características de cada estructura tipo en la zona de bajos ángulos del espectro de difracción. De este modo, la difracción de rayos X permite también determinar el ordenamiento de la mesoestructura. El ángulo al que aparece el pico de difracción se puede relacionar con el espacio o distancia entre los centros de los poros mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

Donde d_{hkl} representa el espacio entre 2 planos, n es un número entero y λ la longitud de onda de operación usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$).

A partir de la distancia interplanar se puede calcular el parámetro de red o celda (a_0) característico de un determinado ordenamiento de la mesoestructura, además del resultado obtenido, ejecutarlo en una ecuación que nos proporcione el espesor

de la pared de los mesoporos. La muestra de sílice fue analizada con ayuda de un equipo de difractómetro de rayos X D8 discover serie 2. El espectro de DRX nos proporcionara información sobre la presencia de estructuras y el ordenamiento.

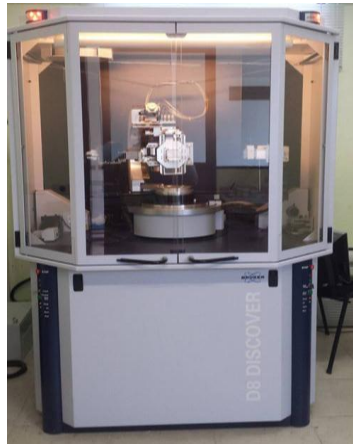


Figura 14. Equipo de DRX

VIII.IV. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica que se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto se consigue llegar hasta 100 \AA , resolución muy superior a cualquier instrumento óptico. Su funcionamiento consiste hacer un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) esta generalmente se recubre con una fina capa de oro o carbón, otorgándole propiedades conductoras. Las imágenes obtenidas por esta técnica nos proporcionan información morfológica característica de los materiales mesoporosos.



Figura 15. Equipo de SEM

Microscopía electrónica de barrido trassmitancia (TEM)

Es una técnica que nos ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si esta amorfa o cristalina, además en nuestro caso nos proporciona información si hay presencia de poros en la muestra. Esta técnica es la efectiva para poder observar presencia de poroso en la sílice, además de que podemos apreciar el ordenamiento por medio de las imágenes que nos produce.

VIII.VI. Técnica de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Es una técnica que se utiliza para la caracterización de los sólidos, ampliamente utilizado en todos los laboratorios en el mundo, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Los resultados que nos proporciona esta técnica son la distribución de tamaño de poro, área superficial y principalmente el diámetro de poro, esta técnica se realizó con un equipo Quantachrome autosorb – 1, analizador de área de superficie ASIC-VP7.



Figura 16. Equipo utilizado para la técnica de BET.

IX. Discusión de resultados.

IX.I. espectros de FTIR.

En las Figuras 17-19 se presenta los espectros de FTIR de la sílice mesoporosa sin calcinar, calcinada, modificadas, mercaptopropiltrimetoxisilano y pluronicP-123.

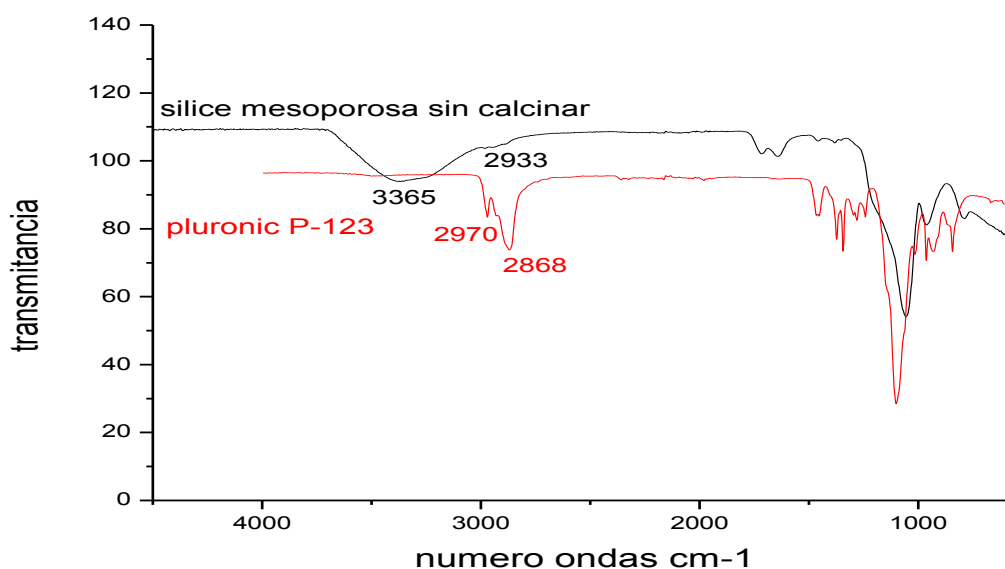


Figura 17. Espectro de FTIR de SMP-S-C y el pluronic P-123.

En el espectro FTIR de la sílice mesoporosa de SMP-S-C, muestra una banda de absorción en 3365 cm^{-1} , corresponden al modo de vibración de alargamiento de tipo RO-H que identifica los grupos hidroxilos del surfactante (OH), agua (H_2O), productos secundarios (etanol, R-OH) y de la hidroxilación del gel (Si-OH). Los grupos hidroxilos presentes en las paredes de la sílice mesoporosa interactuando con los grupos hidroxilos del pluronic, antes de ser calcinado, produciendo una mayor intensidad. Los grupos hidroxilos presentes en las paredes de la sílice mesoporosa son productos obtenidos en el proceso sol-gel, el cual al perder las cadenas carbonadas, se sustituyen con OH^- . También presenta una banda muy característica en 2933 cm^{-1} , y comparando con las bandas obtenidas del pluronic, en 2970 y 2868 cm^{-1} , corresponde a especies químicas de C-H de los metilos del

pluronic P-123 que se encuentran presentes en la sílice que a un no ha sido calcinada.

En la Figura, se presentan los espectros de FTIR de la sílice mesoporosa sin calcinar y la calcinada (SMP-S-C y SMP-1).

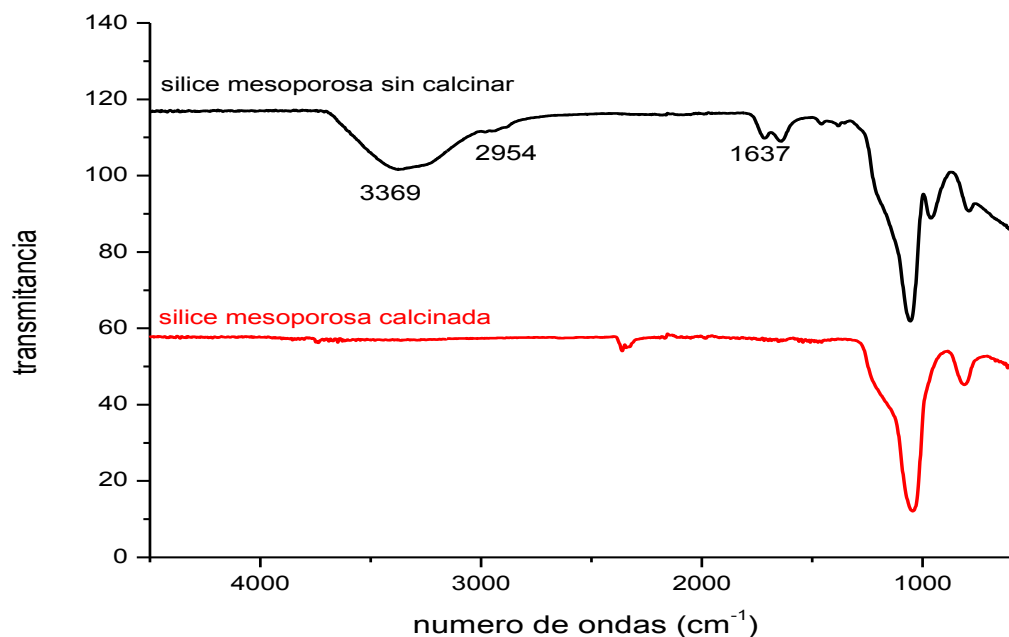


Figura 18. Espectros de FTIR de la sílice mesoporosa, SMP-S-C y SMP-1.

El espectro de FTIR de la sílice mesoporosa SMP-1, no presenta alguna banda característica, salvo la que se encuentra en 2498 cm⁻¹, pero esto fue por un error analítico, en el momento de realizar el análisis, a esta banda es por la medición de CO₂ presente en el medio ambiente. De forma general, comparando el espectro de SMP-1 y el espectro de SMP-S-C, se observa que no presenta las bandas características de los ⁻OH y los C-H, presentes en SMP-S-C. Esta comparación nos proporciona información sobre si la sílice que fue calcinada satisfactoriamente (SMP-1), ha eliminado todos los compuestos orgánicos presentes de la sílice no calcinada (SMP-S-C).

Figura 19, se presentan los espectros de FTIR de la sílice mesoporosa modificada por reflujo (SMPMPT-R), mercaptopropiltrimetoxisilano (MPT) y SMP-1.

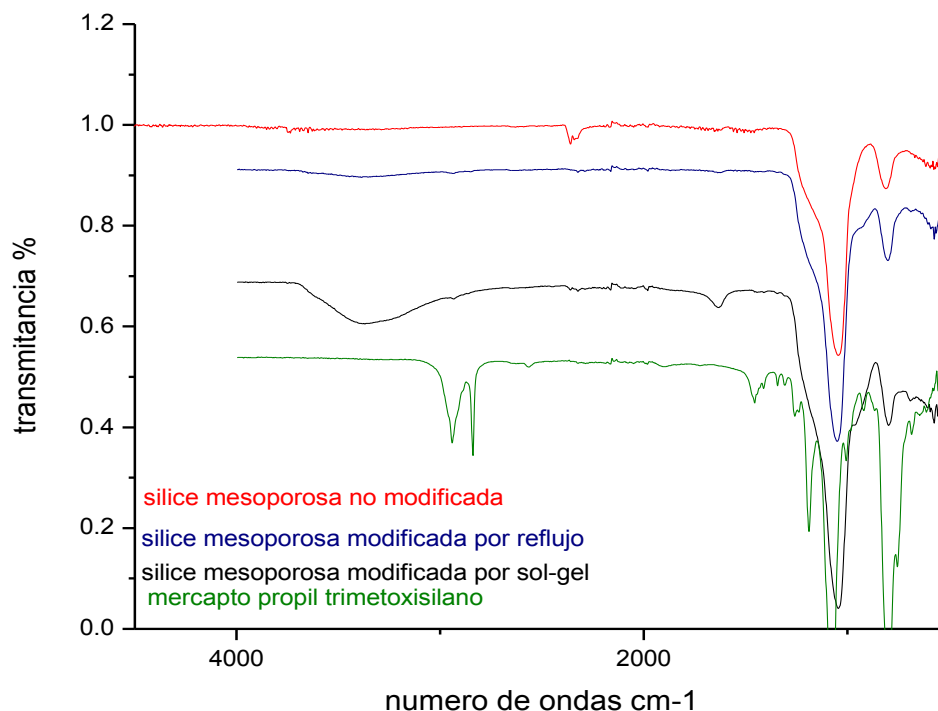


Figura 19. Espectro de FTIR de sílice mesoporosa, SMP-1, SMPMPT-R y MPT.

El este espectro de FTIR de la sílice mesoporosa modificada por reflujo, se muestra dos bandas muy ligera en 2945 cm^{-1} y en 3360 cm^{-1} , los cuales al ser comparando se observa ligeras bandas similares a MPT. Además la sílice mesoporosa modificada por reflujo se compara con la SMP-1 para comparar la diferencia entre el antes y el después de la modificación de la sílice mesoporosa. En banda de 3360 cm^{-1} , corresponden a los OH^- , que pueden ser de agua o restos de etanol, y en la banda 2945 cm^{-1} se encuentra los grupos orgánicos que presenta enlaces simples de R-H, el cual podremos decir que son los grupos tior S-H o C-H. La SMPMPT-SG con la SMPMPT-R al parecer son similares, a excepción de los grupos OH^- presente en forma mayoritaria en SMPMPT-SG.

IX.II. Difracción de rayos X (DRX)

Figuras 20 y 21. Se muestra el espectro de DRX de la sílice mesoporosa (SMP-1), y la sílice mesoporosa modificada por reflujo y sol-gel, en ángulo bajo.

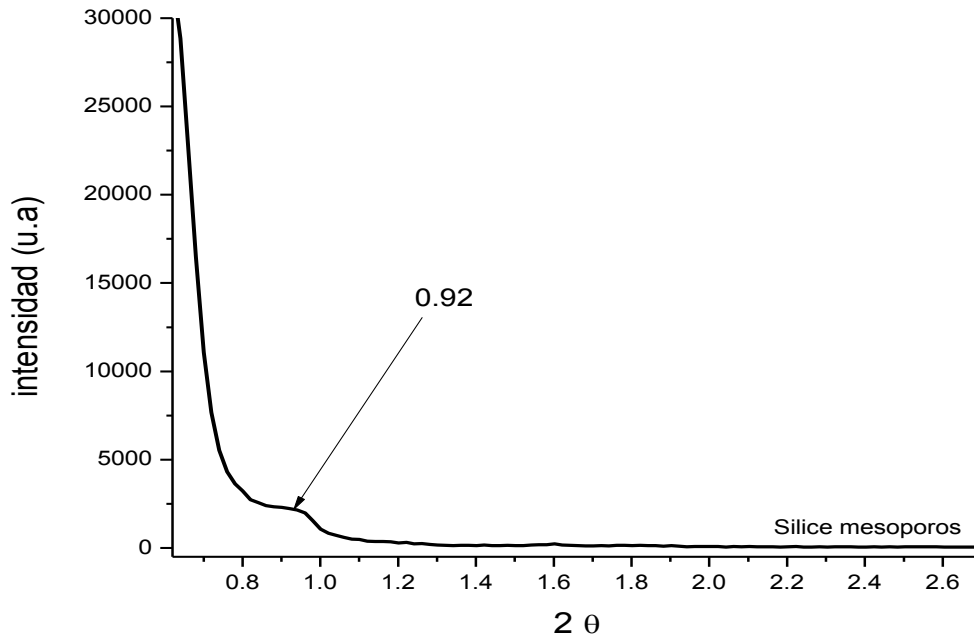


Figura 20. Difractograma de DRX se la sílice mesoporosa (SMP-1).

De acuerdo al difractograma se puede ver que sobresale una banda muy importante, en la cual está cerca a cero. En el ángulo bajo podemos observar la uniformidad y la presencia de los mesoporos presentes en la sílice analizada, y más aun con esta técnica indirectamente nos da la información de que hay presencia de mesoporos. En este difractograma se observa que la banda no sobresale mucho, pero nos dice que presenta poros con poca uniformidad.

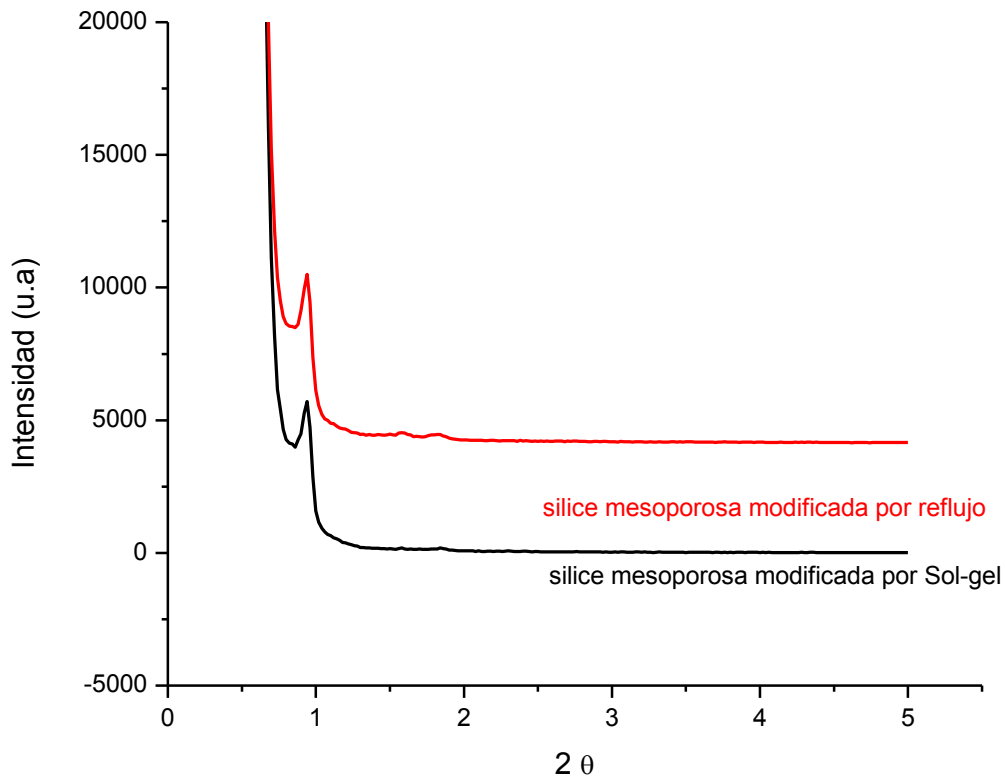


Figura 21. Difractograma de SMP-SG y SMP-R

En este Difractograma se compara los resultados obtenidos de las dos sílices mesoporosas modificadas en diferentes condiciones: sílice mesoporosa modificada por sol-gel (SMPMPT-SG) y sílice mesoporosa modificada por reflujo (SMPMPT-R), en ángulo bajo se observa una banda cercana a 1 en ambos difractogramas, en comparación con la sílice SMP-1, esto dos presentan mayor ordenamiento, además de presentarse en una posición un poco mayor que la SMP-1. Además de presentar este ordenamiento y comparar los difractogramas podemos mencionar que los dos tratamientos a los que fueron sometidos las sílices para ser modificada, no presentan alteraciones inesperadas.

IX.III. Termogravimetría (TGA).

En esta figura se representan las gráficas del comportamiento de la sílice mesoporosa (SMP-1) y la sílice mesoporosa modificada que presenta los grupos tiol (SMPMPT-R) sometidas a 800 °C.

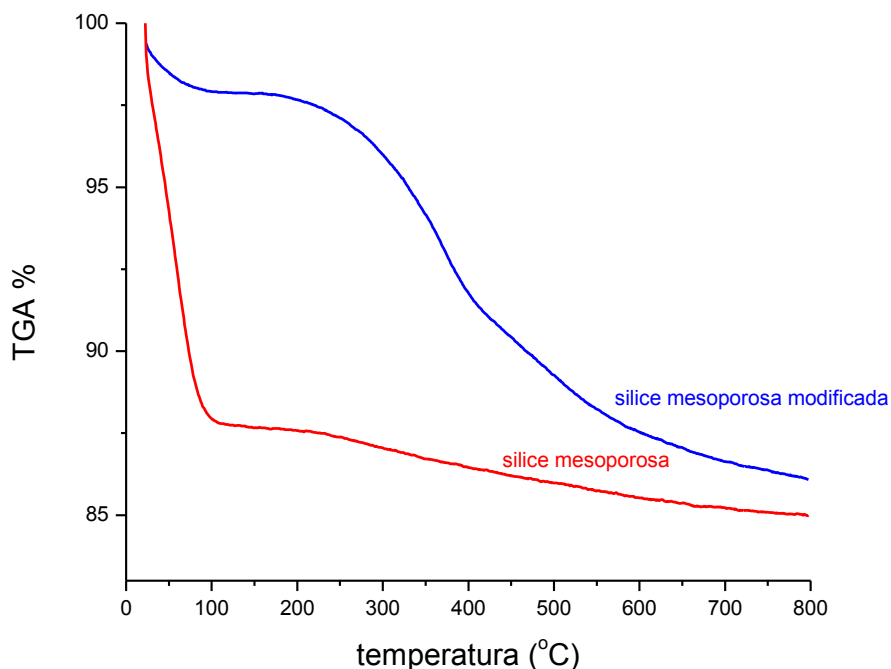


Figura 22. Comportamiento de la sílice mesoporosa modificada y SMP-1.

Estas gráficas representan el porcentaje en pérdida de peso que ha sufrido la sílice mesoporosa modificada y SMP-1, al ir incrementando la temperatura, en este se observa una pérdida de peso en ambos. En la sílice mesoporosa modificada se observa una curva que va decreciendo al incremento de la temperatura, y además esta curva nos da la información que se encuentran productos orgánicos en la sílice, en nuestro caso sería oxígeno, carbonos y el azufre presentes, al finalizar la prueba se observa que presentó una pérdida de peso de un 14%, dando pérdida 1.484 mg de 10.6 mg. En la SMP-1 observamos una pérdida de masa, lo cual esto no podría ser, ya que la sílice no presenta grupos orgánicos, observándose una pérdida de peso de 15%, que son 1.515 de 10.1 mg.

IX.IV. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Figuras 23-28 se presentan las micrografías de SEM y TEM de la sílice mesoporosa, y la sílice mesoporosa modificada y de sus análisis elementales.

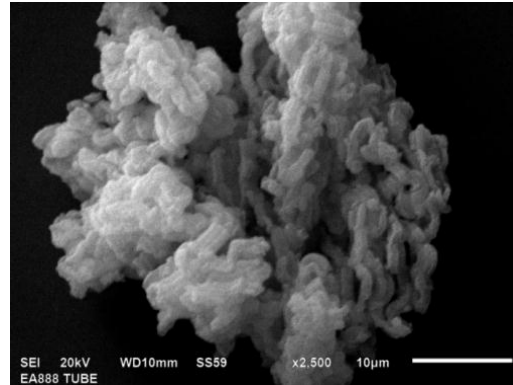


Figura 23. Micrografía SMP-1 obtenida por SEM a 2500x

Estas micrografías representan la forma macroscópica de la sílice mesoporosa SMP-1, presenta unas formas de cilindros saliendo en todos lados, lo cual nos da la idea de que sean los poros producidos en el proceso sol-gel. Estas formas cilíndricas, de acuerdo a las bibliografía, estos materiales mesoporos, presentan cilíndricos abiertos, capilares en forma de cuello corto de tintero y estrechos, además con la ayuda de la técnica de TEM observamos los poros presentes en la sílice mesoporosa, indicándonos su porosidad y su ordenamiento.

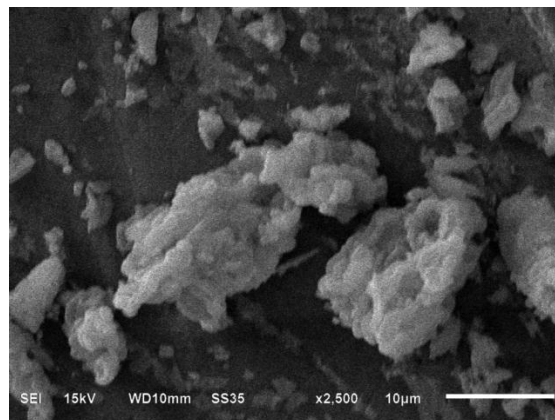


Figura 24. Morfología SMP-R obtenida por SEM en 2500x

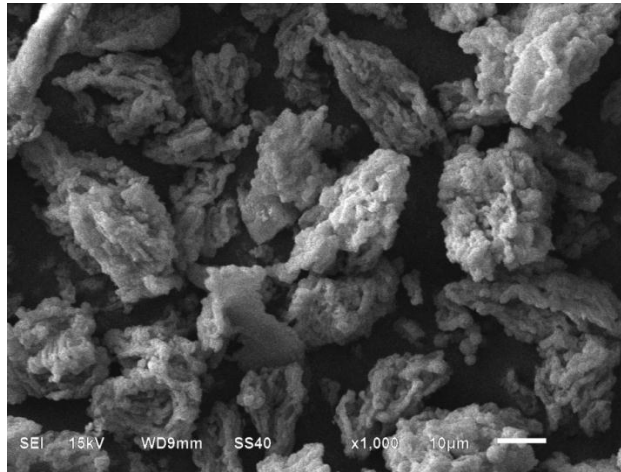


Figura 25. Morfología SMPMTS-SG obtenida por SEM en 1000x

Estas micrografías representan a las dos sílices modificadas en diferentes condiciones, la primera es en condiciones de reflujo y la segunda en condiciones de sol-gel. En comparación con la morfología de la sílice no modificada y modificada, no presentan mucha diferencia, por lo cual en la modificación no presenta alteraciones.

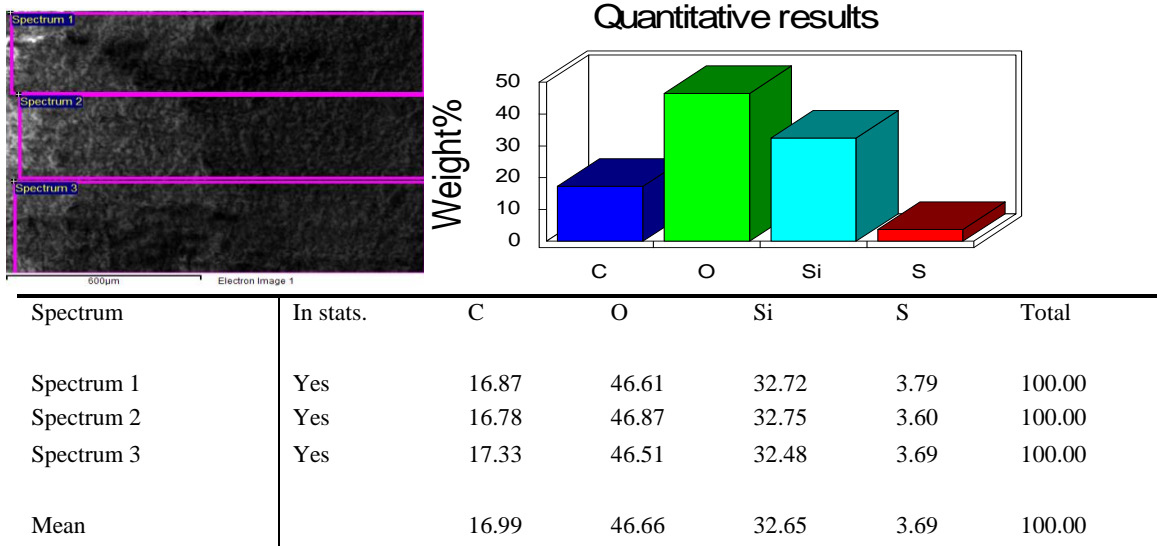
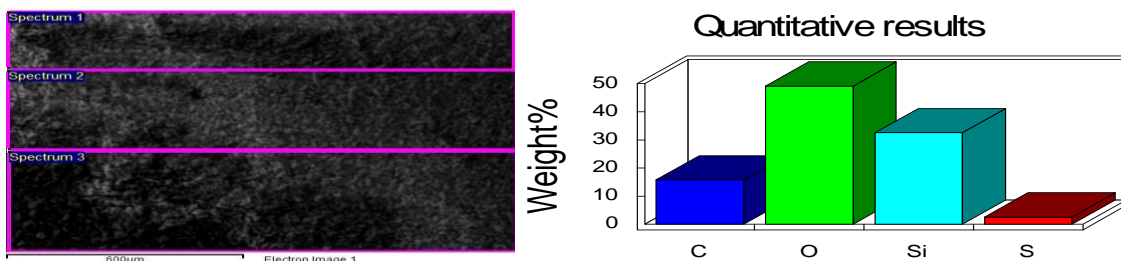


Figura 26. Análisis elemental de SMP-SG.



Spectrum	In stats.	C	O	Si	S	Total
Spectrum 1	Yes	15.76	49.12	32.54	2.57	100.00
Spectrum 2	Yes	16.47	49.41	31.66	2.46	100.00
Spectrum 3	Yes	22.00	48.23	27.76	2.01	100.00
Mean		18.08	48.92	30.65	2.35	100.00

Figura 27. Análisis elemental de SMP-R.

El análisis elemental obtenido por las dos sílices modificadas, se observa la presencia de grupos orgánicos y especialmente del azufre, en ambos casos la cantidad de azufre es poco, ya que este está presente un tiol en una molécula modificada, además se presenta mayor porcentaje de azufre en la SMPMPT-SG que en la SMPMPT-R.

Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Figuras 23-28 se presentan la micrografía de TEM de la sílice mesoporosa,

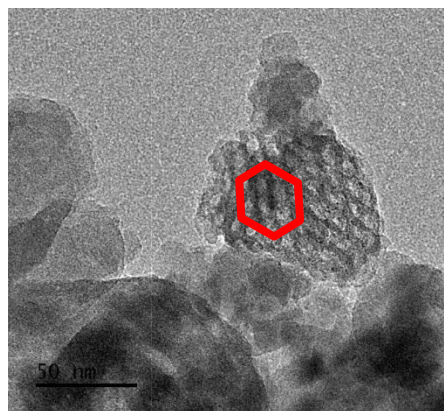


Figura 28. Micrografía de SMP-1 obtenida por TEM a 100nm

Esta micrografía se tomó a una distancia de 50nm y se observan los poros presentes en la sílice mesoporosa, además de poder apreciar el ordenamiento hexagonal de los mesoporos que es una característica importante, y de forma deductiva decimos que tiene un diámetro de poro aproximadamente entre 3 y 7 nm.

IX.V. Técnica de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

Figura 29. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ de la sílice mesoporosa SMP-1

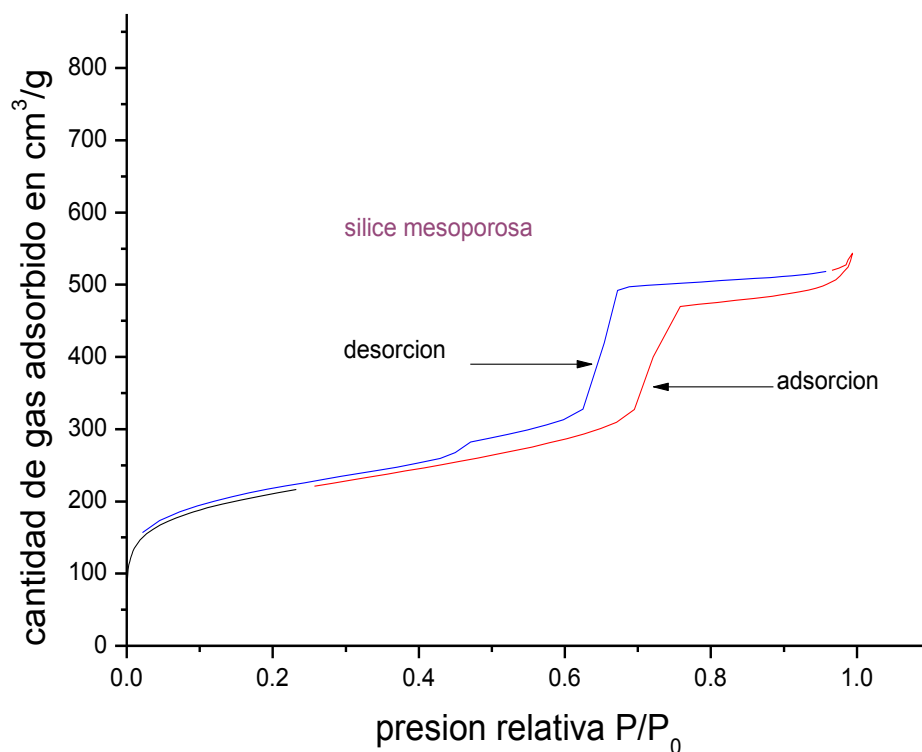


Figura 29. Isotherma de adsorción-desorción de SMP-1, de N₂ a 77 K.

Esta figura se observa la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de la sílice mesoporosa, el análisis muestra que presenta sistemas porosos de dimensiones meso (20-500Å), ya que su isoterma de adsorción son de tipo IV. La isoterma de desorción evidencia un ciclo de histéresis cuya forma difícil de clasificar (similar al tipo H1 en su parte media), sugiere un sistema de mesoporos relativamente uniformes en forma y dimensión. Adicionalmente la forma de las isotermas de adsorción a muy bajas presiones relativa es un indicativo de microporosidad asociada a las paredes de los mesoporos.

Figura 30. Distribución de tamaño de poro por método estándar BJH (Barrett-Joyner-Helenda).

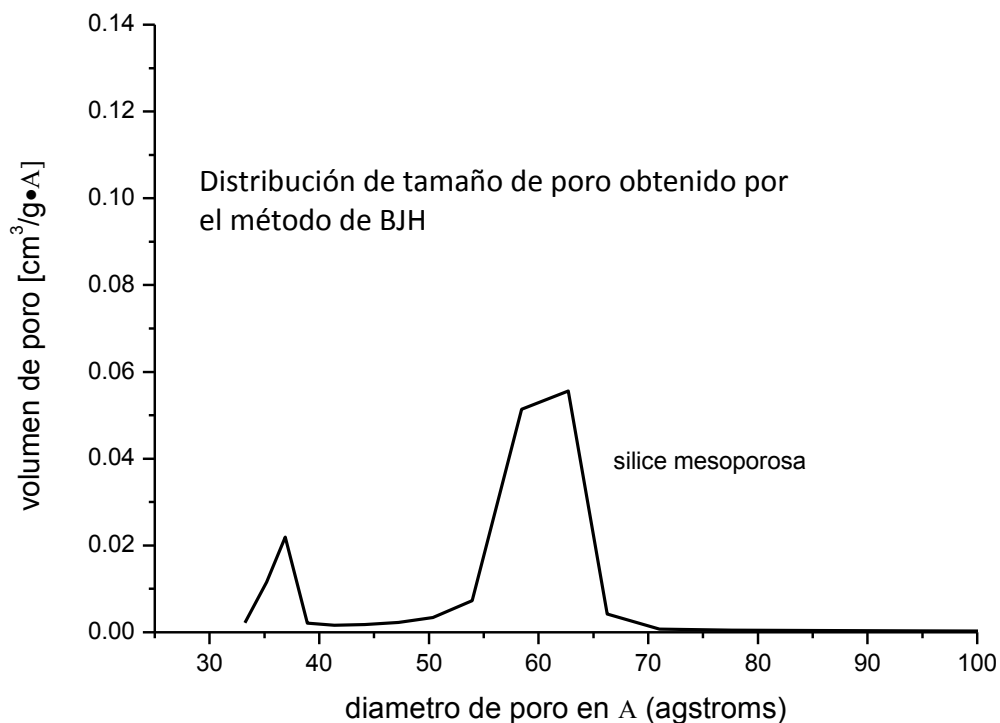


Figura 30. Distribución de tamaño de poro por método de BJH

Este cálculo confirma la naturaleza esencialmente mesoporosa de la SMP-1 (sílice mesoporosa), y los mesoporos se dividen en dos poblaciones (distribución bimodal) de diferente importancia. Se observa que presenta la mayor uniformidad en el tamaño de poro, como sugiere el ciclo de histéresis de sus isothermas de adsorción-desorción (más parecidos a un H1). El escalón observado en las isothermas de adsorción, corresponden con el llenado por condensación capilar de mesoporos de dos tamaños diferentes, como confirma el cálculo de distribución de poro.

Figura 31. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ de la sílice mesoporosa SMP-SG y SMP-R.

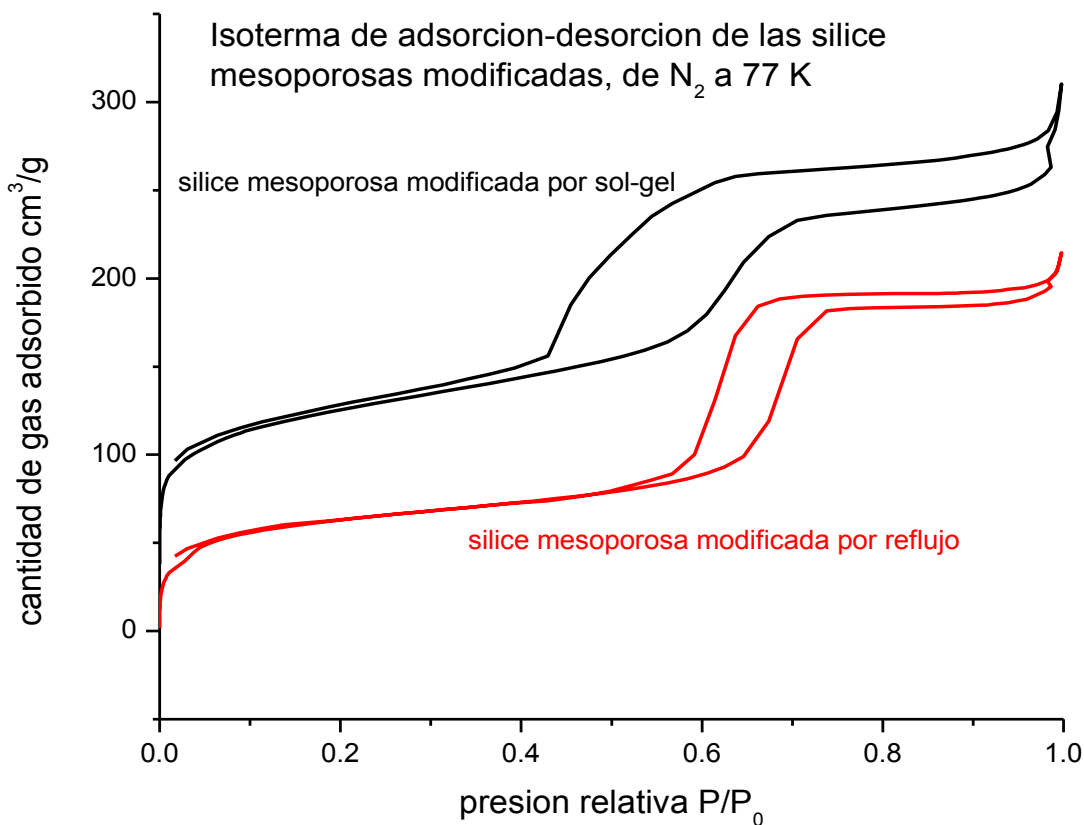


Figura 31. Isoterma de adsorción-desorción de SMP-SG y SMP-R, de N₂ a 77 K.

En esta figura se observan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las sílice mesoporosas funcionalizadas, en el cual en color rojo es la sílice mesoporosa modificada por reflujo (SMPMPT-R) y en negro a la sílice mesoporosa modificada por sol-gel (SMPMPT-SG), el análisis muestra que presentan sistemas porosos de dimensiones meso (20-500Å), ya que las isotermas de adsorción son de tipo IV. Las isotermas de desorción evidencian un ciclo de histéresis cuya forma difícil de clasificar (similar al tipo H1 en su parte media), sugiere un sistema de mesoporos relativamente uniformes en forma y dimensión. Adicionalmente la forma de las isotermas de adsorción a muy bajas presiones relativa es un indicativo de microporosidad asociada a las paredes de los mesoporos.

Figura 32. Distribución de tamaño de poro por método estándar BJH (Barrett-Joyner-Helenda)

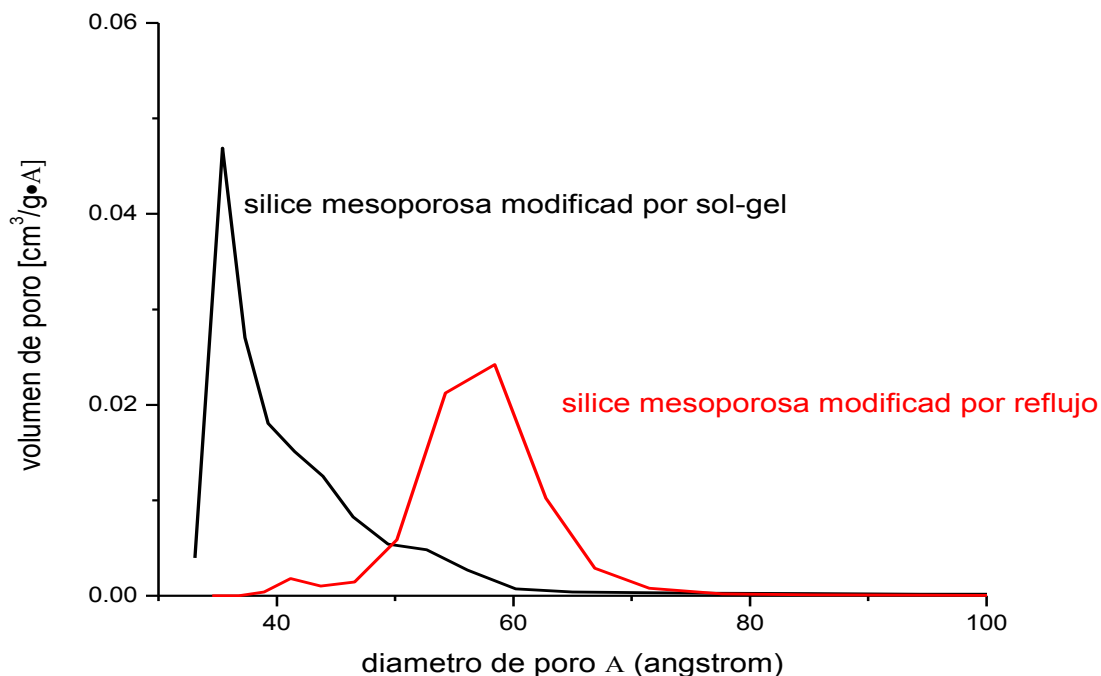


Figura 30. Distribución de tamaño de poro de las sílices mesoporosas modificadas por reflujo (rojo) y sol-gel (negro).

Este cálculo confirma la naturaleza esencialmente mesoporosa de los materiales y que los mesoporos se dividen en dos poblaciones (distribución bimodal) de diferente importancia. Obsérvese que la sílice mesoporosa modificada por reflujo es el que presenta la mayor uniformidad en el tamaño de poro, como sugiere el ciclo de histéresis de sus isothermas de adsorción-desorción (más parecido a un H1). Los dos escalones observados en las isothermas de adsorción de los materiales analizados, corresponde con el llenado por condensación capilar de mesoporos de dos tamaños diferentes, como confirma el cálculo de la distribución de tamaño de poro.

Material	S_{BET} (m ² /g) (Superficie específica)	D_{BJH} (Å) (Distribución de tamaño de poro) población más importante de mesoporos	D_P (Å) (Diámetro de poro promedio)
Sílice mesoporosa	767	63	42
Sílice mesoporosa modificada por sol-gel	360.5	35	27
Sílice mesoporosa modificada por reflujo	232.7	58	34

Tabla-1 de datos obtenida por la prueba de BET o absorción de nitrógeno

.El área superficial obtenida por BET (S_{BET}) presenta una gran área superficial en la sílice mesoporosa no modificada (SMP-1). El diámetro promedio de poro (D_P) considera todos los tamaños de poro, la sílice mesoporosa no modificada (SMP-1) presenta un promedio de 42 Å, por lo que es diferente al diámetro de poro BJH (D_{BJH}) que corresponde a la población más importante de mesoporos que en este caso es 63Å. En cuanto a las sílices mesoporosas modificadas observamos una disminución importante de superficie específica, y una disminución de tamaño de poro. Al comparar la sílice mesoporosa modificada por reflujo (SMPMPT-R) y la sílice mesoporosa modificada por sol-gel (SMPMPT-SG) con la sílice mesoporosa no modificada (SMP-1) se observa que el área superficial y en el tamaño de poro disminuyeron, y esto nos indica la presencia del grupo funcional, cual es otro indicativo que nos dice que la sílice mesoporosa fue modificada.

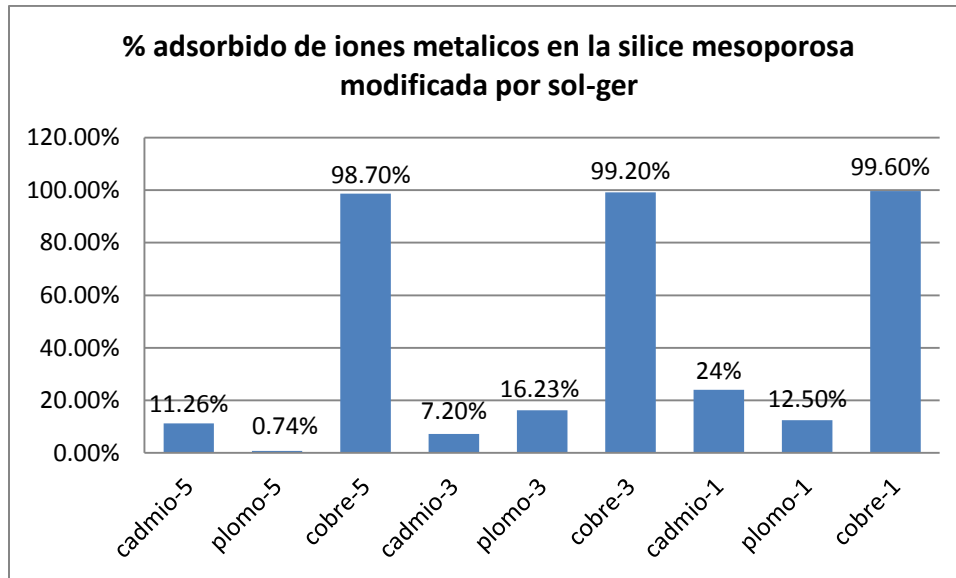
IX.VI.- Prueba de adsorción de iones de metales pesados

Sílice mesoporosa modificada por sol-gel				
Metal pesado	Concentración antes de la prueba (ppm)	Concentración después de la prueba (ppm)	ppm eliminados	% adsorbido
cadmio	5ppm	4.437ppm	0.563ppm	11.26%
plomo	5ppm	4.963ppm	0.037ppm	0.74%
cobre	5ppm	0.064ppm	4.936ppm	98.7%
cadmio	3ppm	2.782ppm	0.218ppm	7.2%
plomo	3ppm	2.513ppm	0.487ppm	16.23%
cobre	3ppm	0.024ppm	2.976ppm	99.2%
cadmio	1ppm	0.760ppm	0.240ppm	24%
plomo	1ppm	0.875ppm	0.125ppm	12.5%
cobre	1ppm	0.006ppm	0.994ppm	99.6%

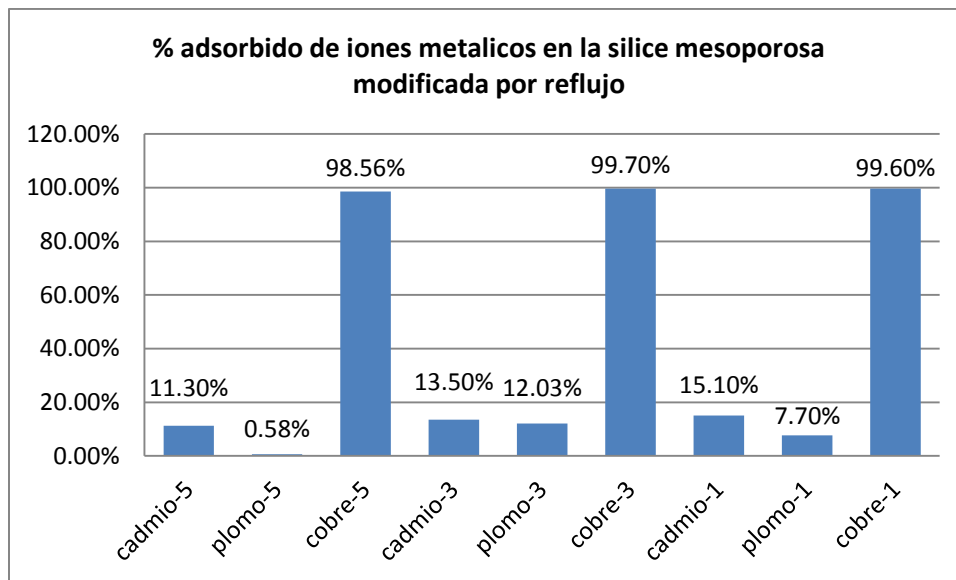
Tabla-2 de datos que representa el comportamiento de la sílice mesoporosa modificada por sol-gel.

Sílice mesoporosa modificada por sol-gel				
Solución patrón	Concentración antes de la prueba (ppm)	Concentración después de la prueba (ppm)	ppm eliminados	% adsorbido
cadmio	5ppm	4.435ppm	0.565ppm	11.3%
plomo	5ppm	4.971ppm	0.029ppm	0.58%
cobre	5ppm	0.072ppm	4.928ppm	98.56%
cadmio	3ppm	2.595ppm	0.405ppm	13.5%
plomo	3ppm	2.639ppm	0.361ppm	12.03%
cobre	3ppm	0.009ppm	2.991ppm	99.7%
cadmio	1ppm	0.849ppm	0.151ppm	15.1%
plomo	1ppm	0.923ppm	0.077ppm	7.7%
cobre	1ppm	0.004ppm	0.996ppm	99.6%

Tabla-3 de datos que representa el comportamiento de la sílice mesoporosa modificada por reflujó.



Grafica-1, representación en porcentaje de iones adsorbidos.



Grafica-2, representación en porcentaje de iones adsorbidos.

En las tabla de datos observamos que el plomo no presento mucha perdida en ambas sílices mesoporosas modificadas, en cadmio observamos un poco más la perdida, a diferencia del plomo, y por último el cobre presenta mayor pérdida de iones , al parecer los grupos tioles de la sílice mesoporosa son afines a este elemento, a diferencia de cadmio y plomo que sufrieron un leve perdida, además los porcentajes de la adsorción de metales se representa en 2 graficas las cuales se puede apreciar el rendimiento de cada sílice mesoporosa modificada, en ambas observamos que la adsorción de plomo no casi no se eliminó, el cadmio se adsorbió en un buen porcentaje y el cobre presento mayor adsorción, realizando casi una eliminación total en todas las concentraciones.

X. Conclusión

- 1.- se sintetizó material mesoporoso con el método sol-gel.
- 2.- la sílice mesoporosa fue funcionalizada en un proceso sol-gel y en un proceso de reflujo.
- 3.- en el espectro de FTIR, se observa ligeras bandas que representan grupos orgánicos presentes en la sílice mesoporosa modificada.
- 4.- en la termogravimetría de la sílice mesoporosa no modificada se observa una pérdida de peso importante, y esto se puede dar por la pérdida de sus OH⁻ y humedad que presenta la sílice y comparándola con la modificada, esta presenta pérdida de peso, pero esto es por las cadenas de carbono y el azufre presentes.
- 5.- en la caracterización de adsorción de nitrógeno (modelo BET), se presenta mesoporosidad, y una histéresis característica de los mesoporos (H1), tanto en la sílice mesoporosa no modificada (SMP-1) y la sílice mesoporosa modificada por reflujo y la sílice mesoporosa modificada por sol-gel (SMPMPT-R y SMPMPT-SG).
- 6.- la comparación de las isothermas de adsorción-desorción entre la sílice mesoporosa pura y la modificada se observa una disminución de adsorción de gas y una disminución de diámetro de poro, lo cual confirma la presencia del grupo mercaptopropil silanol, confirmando así la modificación de la sílice mesoporosa.
- 7.- en la prueba de adsorción de iones de metales pesados se observa que la sílice mesoporosa modificada por sol-gel, presenta una ligera eliminación mayoritaria de iones que la sílice mesoporosa modificada por reflujo, tomando en cuenta solo a plomo y cadmio.
- 8.- además en la misma prueba se observa que en concentraciones de 5ppm de iones de metales pesados (plomo y cadmio), las sílices mesoporosas modificadas no adsorben suficientes iones.
- 9.- tomando en cuenta que la solución utilizada para esta prueba se tomó de una solución multielemental, se observa que en el cobre, presento mayor eliminación de iones, en comparación con el plomo y cadmio, puede que esto sea porque el cobre presente mayor interacción con grupos orgánicos.
- 10.- la sílice mesoporosa modificada no presento mayor interacción con los el plomo y el cadmio, pero esta sílice tuvo su mayor interacción en cobre, selenio, antimonio y arsénico.

XI. - Bibliografías

1. – L. Zhong, Y. Zhang “Cleaner synthesis of mesoporous alumina from sodium aluminate solution” *Green Chem.* 13, 2525-2530, 2011.
2. - S. Kumar, M.M. Malik, and R. Purohit “Synthesis Methods of Mesoporous Silica Materials”, *Materials Today: Proceedings* 4, 350–357, 2017.
- 3.- N.Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, O. Hulea, A Boos, F. Garin “Kinetic and equilibrium studies of lead (II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with –COOH”, ELSEVIER, pp.2-3, 2014.
- 4.- D. Pérez-Quintanilla, A. Sánchez, 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”, ELSEVIER, pp. 2-3, 2016.
- 5.- Dr. J. Field, “Bioremediación de Metales Pesados”, Universidad de Arizona, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, pp.1, 2007.
- 6.- Brunauer S, Emmett P H & Teller E. “Adsorption of gases in multimolecular” layers. *Journal of the American Chemical Society* 309-19, 1938.
7. - X.-L. Wang, A. Mei, M. Li, Y. Lin, C.W. Nan, “Solid State Ionics” 177 - 1287. 2006.
8. - S. J. Gregg and, K. S. W. Sing, “Adsorption Surface Area and Porosity Second Edition”, Academic Press (1982).
- 9.- V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, “Verified syntheses of mesoporous materials”, Laboratory of Adsorption and Catalysis, Department of Chemistry, University of Antwerpen, Universiteitsplein, pp. 5-13. 2009.
- 10.- J. Peña, E. Cardona, L. Ríos, “Síntesis de Óxidos de silicio de alta área superficial y porosidad empleando el método sol-gel en presencia de glicerol como estructurales”, Medellín, pp. 207-216 noviembre 2008.
- 11.- MC. D. Esquivel, “Tesis Doctoral, Síntesis, Caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos órgano silícicos”, Universidad de Córdoba, 2011.
- 12.- M. Sánchez Muñoz, “Síntesis de óxidos de silicio de altas área superficial y porosidad empleando el metodo sol-gel en presencia de glicerol”

y monoestearato de glicerilo como estructurantes”, tesis doctoral, universidad autónoma de Madrid, pp. 3, 2008.

13.- Reece, J. B., Urry, L. A., Cain, M. L., Wasserman, S. A., Minorsky, P. V. y Jackson, R. B. “The chemical context of life (El contexto químico de la vida). En Campbell Biology (Biología de Campbell)” San Francisco, CA: Pearson. (10ª ed., págs. 28-43), 2011.

14.- A. Nieto, Tesis doctoral, “Aplicaciones biomédicas de materiales mesoporosos de sílice y de carbono”, universidad complutense de Madrid, facultad de farmacia, pp. 14-15, 2011.

15. - R. Viitala, M. Jokinen, J.B. Rosenholm. “Mechanistic studies on release of large and small molecules from biodegradable SiO₂”. Int. J. Pharm. 336, 382-390. 2007.

16.- C. Sánchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall. “Applications of hybrid organicinorganic nanocomposites”. J. Mater. Chem., 15, 3559-3592, 2005.

17.- B. Rac, P. Hegyes, P. Forgo, A. Molnar, “Sulfonic acid-functionalized phenylenebridged periodic mesoporous organosilicas as catalyst materials”, Appl. Catal., A, 299 193-201, 2006.

18.- M. I. López, “Tesis Doctoral, Síntesis de Materiales Híbridos organosilícicos y su aplicación como adsorbentes y catalizadores”, universidad de Córdoba, pp. 84-85, 2015.

19.- L. Gonzalez, R. Muñoz, “El Papel de los Residuos de Cisteína en la Estructura y Función de las Proteínas”, departamento de bioquímica, FCQ, Universidad de México, pp. 1-2, 2003.

20.- W. Gonzales, H.L. Mancini, “Ciencia de los Materiales”, Departamento de Física y Matemáticas Aplicada, Universidad de Navarra, pp. 1-2, abril 2016.

21.- libro de enseñanza, “Ciencia Combinada/ guía del profesor 3”, editor reverte, pp. 14-15, 2008.

22.- M. Najafi, R. Rostamian, A. RafVti, “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, volume 168, pag. 426-432, 2011.

23.- L. tran, P. Wu, Y. Zhu, L. Yang, N. Zhu, “Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites”, volume 445, pag. 348-356, 2015.

- 24.- C. Valenzuela “adsorción”, academia de ciencias matemáticas, físico-químicas y naturaleza de Granada, pagina 2-4. 2012.
- 25.- J. Calderon, Tesis “Caracterización de materiales adsorbentes cerámicos y carbonoso”, ingeniería mecánica, energética y de los materiales, pp. 43-44, 2015.
- 26.- C. Johana, trabajo de tesis: “Estudio para la remoción de metales pesados en los lixiviados de rellenos sanitarios”, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de ingeniería y arquitectura, pp. 21-22, 2007.
- 27.- J. Martin, libro “adsorción física de gases y vapores por carbones”, Univesidad de alicante, pp. 17, 1990.
- 28.- Norma española, “UNE-ISO 9277”, “Determinación del área superficial específica de los sólidos mediante adsorción de gas utilizando el método BET”. Febrero 2009.
- 29.- M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. Olivier, J. Rouquerol and W. Sing, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, Pure Appl. Chem. 1051–1069, 2015.
- 30.- P.W. Atkins, J. de Paula “Química Física”. 8ª Edición. Ed. Médica Panamericana. Buenos Aires, Argentina. 2008. pp 917-921.
- 31.- I.N. Levine “Fisicoquímica”. 5ª Edición. Vol.1. Mc Graw Hill/Interamericana de España S.A.U. 2004. pp 486-488.
- 32.- Skoog, D.A., West, D.M. “Análisis Instrumental”. Madrid: Mc Graw Hill (2001).
- 33.- F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, “Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials”, Angew. Chem. Int. Ed., 45, 3216 – 3251. 2006
- 34.- Y. Deng, J. Wei, Z. Sun, D. Zhao, J. “Wei Large-pore ordered mesoporous materials templated from non-Pluronic amphiphilic block copolymers”. Cite this: *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 4054.
- 35.- N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, Oana Hulea, Anne Boos, F. Garin, “Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with –COOH”, C. R. Chimie 17 (2014) 869–880.
- 36.- Quantachrome Instruments “autosorb iQ/ASiQwin Operating Manual”, Original Instructions (English) Part Number 05098-4.0 Rev B © 2009–2015.

37.- Dongyuan Zhao, Jianglin Feng, Qisheng Huo, Nicholas Melosh, Glenn H. Fredrickson, Bradley F. Chmelka, Galen D. Stucky “Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores”, SCIENCE, VOL. 279, 23 JANUARY 1998.

38.- V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, “Verified syntheses of mesoporous materials”, Microporous and Mesoporous Materials 125 (2009) 170–223.

39.- J. A. Rodríguez “Principios de análisis térmico y de caracterización textural de sólidos inorgánicos: casos prácticos”, Departamento de Química Inorgánica, Madrid, 22 de Noviembre de 2012.

40.- D. ISLAS, S. A. MEDINA y .I RODRÍGUEZ, “Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos”, Rev. Int. Contam. Ambient. 26 (1) 65-84, 2010.