



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE PARTÍCULAS DE SÍLICE
MODIFICADAS CON UN COMPUESTO SULFURADO (TIOL) PARA REMOCIÓN
DE IONES DE MERCURIO EN AGUAS RESIDUALES TRATADAS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERÍA QUÍMICA - INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

XICOTÉNCATL LÓPEZ ANDRADE

TUTOR:

DR. VÍCTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Saniger Blesa José Manuel

Secretario: Dr. Reyes Trejo Lino Joel

Vocal: Dr. Rubio Rosas Efraín

1^{er.} Suplente: Dr. Noyola Robles Adalberto

2^{do.} Suplente: Dr. Vera Graziano Ricardo

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA (CFATA)
UNAM, CAMPUS JURIQUILLA, QUERÉTARO

TUTOR DE TESIS:

Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses

INDICE

	Pag.
RESUMEN	
INTRODUCCIÓN	1
Capítulo 1 ANTECEDENTES	
1.1 Origen del problema a resolver	5
1.1.1 El agua y su disponibilidad	5
1.2 Los metales	6
1.2.1 Ciclo de los metales	6
1.2.3 Toxicidad de los metales pesados	8
1.2.4 Fuentes de los metales, metales pesados y metaloides	8
1.3 Propiedades químicas y especiación de los metales de interés en el agua	12
1.3.1 Tipo de especies en el agua	12
1.4 Problemática en México de los metales pesados en el agua	14
1.4.1 Los metales pesados como elementos tóxicos en el agua	14
1.4.2 El problema específico del mercurio	15
1.4.3 Problemática a nivel continental	16
1.4.4 Problemática a nivel nacional	16
1.5 Procesos de eliminación de metales pesados	17
1.6 El proceso Sol-Gel	18
1.6.1 Antecedentes del proceso Sol-Gel	18
1.6.2 Precursores empleados en el proceso So-Gel	21
1.6.2.1 Soluciones acuosas de sales inorgánicas	21
1.6.2.2 Alcóxidos metálicos	21
1.6.3 Propiedades físicas de los alcóxidos metálicos	22
1.6.3.1 Grado de oligomerización o polimerización	22
1.6.3.2 Volatilidad	22
1.6.3.3 Viscosidad	23
1.6.4 Propiedades químicas de los alcóxidos	23
1.6.4.1 Reacciones con los alcoholes	23
1.6.4.2 Reacciones de hidrólisis	24
1.6.5 Etapas del proceso Sol-Gel	25
1.6.5.1 Etapa de preparación del gel	25
1.6.5.2 Etapa de postgelación	26
1.6.5.3 Ventajas y desventajas	26
1.7 Grupo funcional a quimisorber en las partículas	27
1.8 Justificación del trabajo	30
HIPÓTESIS	33
OBJETIVO GENERAL	33
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
Capítulo 2 METODOLOGÍA	
2.1 Descripción de las etapas	36
2.1.1 Diámetro de las partículas	36
2.1.1.1 Formación y tamaño de las partículas	36
2.1.1.2 Síntesis de las partículas	37
2.1.2 Formación de las partículas	38
2.1.3 Preparación de muestras y observación en SEM	40
2.1.4 Análisis de dispersión dinámica de la luz (DLS)	42
2.1.5 Análisis de SBET	43
2.1.6 Funcionalización de las partículas	43
2.1.7 Material de referencia a utilizar	45

2.1.8 Metal a remover	45
2.1.9 Características del agua residual	46
2.2 Experimentación	47
Capítulo 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	
3.1 Las partículas	50
3.1.1 Resultados obtenidos por el SEM	50
3.1.2 Resultados obtenidos por DLS	51
3.1.3 Resultados obtenidos por SBET	52
3.2 Funcionalización de las partículas (análisis de espectroscopía IR, RAMAN)	54
3.2.1 Análisis IR de partículas sin funcionalizar	54
3.2.2 Análisis IR de partículas funcionalizadas	56
3.2.2.1 Análisis de las bandas del MPTS	56
3.2.2.2 Análisis de las bandas de las partículas + MPTS	58
3.2.3 Análisis RAMAN de las partículas	59
3.2.3.1 Análisis para partículas sin funcionalizar	60
3.2.3.2 Análisis de partículas funcionalizadas	61
3.2.3.3 Características del carbón activado	62
3.2.4 Concentración de azufre en las partículas	62
3.3 Experimentos	66
3.3.1 Remoción de Hg con partículas funcionalizadas	67
3.3.2 Remoción de Hg con carbón activado	68
3.3.3 Comparación de la remoción entre los dos materiales	70
3.3.4 Capacidad de remoción de los materiales utilizados	71
3.3.5 Partículas después de la remoción	72
3.3.6 Análisis de adsorción de Hg sobre las partículas funcionalizadas	74
3.3.7 Análisis de adsorción de Hg sobre las partículas de carbón activado	77
Capítulo 4 ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE CROMO	
4.1 Remoción de Cromo	83
4.1.1 Las partículas	83
4.1.1.1 Análisis de SEM	83
4.1.1.2 Análisis de DLS	84
4.1.2 Resultados obtenidos por SBET	86
4.2 Materiales utilizados	86
4.2.1 Funcionalización de las partículas	86
4.2.2 Císticas del carbón activado	87
4.3 Experimentos	88
4.3.1 Estado de las partículas después de la remoción	89
4.3.2 Análisis de adsorción de Cr sobre partículas funcionalizadas con grupo tiol	91
4.3.3 Análisis de adsorción de Cr sobre partículas funcionalizadas con grupo amino	93
4.3.4 Análisis de espectroscopía de IR	95
4.3.4.1 IR del grupo funcional tiol	95
4.3.4.2 IR del grupo funcional amino	96
4.4 Utilización del grupo funcional amino	98
4.5 Costo-beneficio	98
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	101
BIBLIOGRAFÍA	105
ANEXOS	

RESUMEN

La eliminación de metales pesados en aguas residuales, a nivel mundial, es un tema que se ha tocado poco en lo concerniente a nuevos procesos propuestos para tal fin. La mayoría de los trabajos realizados versan sobre la eliminación de dichos metales en soluciones ideales de aguas preparadas en laboratorio, es decir, sin ningún otro compuesto, elemento o ión que pudiera interferir en el proceso de remoción. En última instancia, en los procesos de eliminación actuales, de lo que se trata es cumplir con la norma para, posteriormente, descargar todo el remanente "inocuo" de metales pesados a algún cuerpo receptor de agua.

Esto último genera un círculo virtual en el que los metales, aunque en pequeña cantidad, vuelven a cerrar el ciclo en diferentes formas: mediante los alimentos que se riegan con las aguas ya tratadas o bien, mediante la infiltración de los metales en los mantos freáticos. Son necesarios entonces, trabajos que indiquen qué tan rápido o eficiente es un nuevo proceso para remover metales pesados en pequeñas cantidades, que por lo general se pasan por alto en los procesos de tratamiento, debido a la dificultad que se tiene para su remoción de manera eficaz.

Con el fin de comprobar la eficiencia de un nuevo proceso para la remoción de metales pesados, se llevaron a cabo experimentos con agua residual posterior a un tratamiento secundario, con Hg y Cr agregados de manera artificial en cantidades superiores (0.03 y 5 ppm respectivamente) a lo establecido por la norma oficial NOM-001-ECOL-1997. Esto, debido a que dicha agua contiene metales pesados como el Hg, Cd, Cr, Cu, Ni y Pb, pero en cantidades muy por debajo de lo que marca la norma. El material utilizado para la remoción fueron partículas cerámicas de óxido de silicio, con diámetro aproximado promedio de 180 nm (remoción de Hg) y 100 nm (remoción de Cr), quimisorbidas con 2 tipos de moléculas orgánicas de estructura química parecida, pero con grupos funcionales diferentes (mercaptano y amino). Otro material utilizado fue carbón activado de origen mineral en forma de polvo fino y con diámetro promedio mayor a los 10 micrómetros. Éste último se utilizó como material de referencia.

Con el tipo de agua, y los materiales descritos, fueron realizados 12 experimentos en total para la remoción de Hg; 6 con partículas funcionalizadas con un mercaptano, y 6 con carbón activado mineral como material de referencia. En lo que respecta a los experimentos para remover el Cr, su número fue de 18; 6 con partículas

funcionalizadas con un grupo amino, 6 con partículas funcionalizadas con un grupo mercaptano y 6 con carbón activado.

Los volúmenes de agua residual utilizados fueron de 200 mL para la remoción de los dos metales, con 0.03 y 0.1 g de partículas (funcionalizadas o de carbón activado) para la remoción de Hg y Cr respectivamente. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y con agitación mecánica, para tener las condiciones más cercanas posibles a una planta de tratamiento a gran escala.

Los resultados para la remoción de Hg muestran que las partículas funcionalizadas con mercaptano tienen una eficiencia ligeramente mayor a las de carbón activado (un 3% en promedio). Para la remoción de Cr, la eficiencia de las partículas funcionalizadas con el grupo amino supera en mucho a las del grupo mercaptano y de carbón activado en un 55 y 85% respectivamente. La capacidad de carga de las partículas funcionalizadas para remover Hg del agua es de 0.002 mmol Hg^{+2}/g de partículas aproximadamente. Mientras que para el carbón activado es de 0.0018 mmol Hg^{+2}/g de partículas. En lo que respecta a la carga de las partículas funcionalizadas con grupo amino y mercaptano para remover Cr, ésta es de 0.915 y 0.388 mmol Cr^{+6}/g de partículas respectivamente. Para el carbón activado, esta cantidad resultó ser de 0.095 mmol Cr^{+6}/g de partículas.

La diferencia entre las cantidades removidas depende de la afinidad química entre el grupo funcional quimisorbido en las partículas y el metal a atrapar, lo que proporcionará una selectividad específica al material utilizado para la remoción. De esta manera, los materiales funcionalizados atraparon, a un mismo tiempo, una mayor cantidad de Hg y Cr que el carbón activado.

Si bien los costos de producción de partículas funcionalizadas son hasta 8 veces mayores que los costos del carbón activado, los beneficios que se puedan obtener de la eliminación de metales pesados de aguas residuales e incluso del agua potable, pueden ser a largo plazo, mayores a los costos invertidos. Esto se podrá ver reflejado tanto en las cantidades ahorradas de manera directa por el Estado o por los particulares al reducir las enfermedades provocadas por los metales pesados, como por el riesgo potencial a la salud que implica el consumo de agua con este tipo de elementos.

INTRODUCCIÓN

El acelerado desarrollo industrial que hoy vivimos, es consecuencia de un mundo muy dinámico en el que la población crece muy rápidamente incrementando sus necesidades, tanto básicas como secundarias. Esto trae como consecuencia un deterioro ecológico que se ve reflejado de manera directa e inmediata en la contaminación del agua y la atmósfera, la deforestación de grandes zonas, la erosión de la tierra, etc. En el último de los casos estamos viviendo hoy los efectos de la destrucción de la capa de ozono y el cambio climático global como consecuencia directa del deterioro de la naturaleza.

El crecimiento económico de un país o región (en parte consecuencia del desarrollo industrial) tiene como base el uso de manera extensiva tanto de materias primas y energía, cuyo fin es maximizar ganancias, pero a costa de la contaminación que se produce. De esta forma se ve al agua y al aire como recursos “abundantes e ilimitados”, utilizándolos indiscriminadamente como insumos o como receptores de desechos. En el caso particular del agua, está siendo contaminada con productos altamente tóxicos de origen orgánico e inorgánico, y dentro de estos últimos, los metales pesados son algunos de los compuestos de muy alta toxicidad presentes en la misma [1]. Dicha contaminación no solo se presenta en las aguas superficiales, sino en los mantos freáticos, de los cuales se obtiene una gran parte del agua potable para consumo humano [2].

La cantidad de metales pesados que se generan a nivel mundial debido a actividades antropogénicas es considerable. Basta como ejemplo saber que de los 6 elementos considerados de los más tóxicos (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb) se generan anualmente 1,074,939 toneladas, de las cuales el 16.4% están presentes en las aguas residuales [3]. Esto sin contar el alto grado de contaminación en que se encuentran casi todos los ríos y lagos de agua dulce en todo el mundo con este tipo de elementos.

Para reducir riesgos a la salud, se han implementado restricciones a las concentraciones máximas permitidas para cada especie metálica en las aguas de descarga industrial, aunque también las descargas domésticas tienen una carga considerable de metales pesados. Sin embargo, la remoción de iones metálicos en el

agua no es un problema fácil. Algunos procesos son demasiado costosos (ósmosis inversa) para implementarlos masivamente, otros son efectivos (intercambio iónico) aunque generan una gran cantidad de residuos líquidos con cationes metálicos disueltos, además de ser costoso el proceso [4]. La adsorción con carbones activados son eficientes solo a determinadas concentraciones [5] y la precipitación química, aunque efectiva hasta cierto punto, agrega una cantidad mayor de compuestos químicos comparada con la cantidad de iones que se quiere remover. Esto acarrea problemas de contaminación adicional e interferencia en los procesos de remoción posteriores [2].

Para tratar de resolver el problema mencionado anteriormente, se plantea la necesidad de utilizar nuevos procesos de tratamiento de las aguas residuales. Una alternativa poco agresiva al ambiente y que comienza a ser utilizada, ha sido el uso de microorganismos como biosorbentes de metales pesados. Esta opción permite la recuperación de los metales (sean tóxicos o valiosos) además de utilizar un recurso renovable e incluso barato (algas, hongos, bacterias) [6]. Otra alternativa, que es la que se plantea en este trabajo, sería la formación de partículas cerámicas a partir de soles de sílice (SiO_2), que si bien algunos de los materiales formados por estos soles no cuentan con una gran área superficial (partículas dispersas) en comparación con otras sustancias (carbón activado), sí se tiene la opción de modificar dicha superficie para incrementar la actividad química en la misma. Esto podría proporcionar una gran selectividad para remover los metales pesados de las soluciones acuosas.

Una técnica para formar los soles de sílice es mediante el proceso sol-gel. Si bien dicho proceso es conocido desde mediados del siglo XIX, no es sino hasta finales de la década de los 70's del siglo pasado cuando cobra auge debido al interés que la industria cerámica mostró en los geles inorgánicos [2]. Sin embargo, en los últimos 15 ó 20 años el proceso sol-gel ha atraído la atención mundial de diferentes campos de la ciencia, tanto de la física como de la química y la ingeniería. Este proceso está inmerso entonces, en un campo multidisciplinario que podría ubicarse dentro de la ciencia de los materiales [7]

Una de las ventajas del proceso sol-gel es que se pueden formar tanto compuestos aglomerados (monolitos), como compuestos dispersos (micro o nanopartículas) de diferente tamaño [8]. Además, toda la superficie de estas partículas

contiene grupos OH^- que son resultado de las reacciones químicas para su formación [9], y que pueden ser utilizados para enlazar una gran variedad de compuestos para diferentes fines, como lo sería en este caso, para remover iones metálicos presentes en soluciones acuosas.

Son muy diversos y numerosos los trabajos que se han realizado para la remoción de iones metálicos del agua desde hace aproximadamente 10 años, pero principalmente sobre agua preparada en laboratorio, y por desgracia, muy pocos se refieren a trabajos realizados en agua de río o en agua posterior a un tratamiento, e incluso en residuos industriales peligrosos [10-14]. De esta forma, no se sabe con claridad, el impacto real de la contribución de estas nuevas tecnologías a la resolución de un problema grave que se está presentando en México y el mundo.

El presente trabajo plantea la opción de otro tipo de tratamiento que puede ser viable para determinado tipo de agua y bajo ciertas condiciones. Se pretende realizar estudios de remoción de diferentes cationes sobre aguas residuales municipales posteriores a un tratamiento secundario, así como de las descargas de aguas de tipo industrial (curtidurías). No se plantea una panacea, sino una solución que resuelva aunque sea en parte, el gran problema que representan los metales pesados en el agua.

Conviene por otro lado, aprovechar la coyuntura de una política mundial que le da una prioridad al uso y manejo del agua que no se le había dado antes. El agua se ha convertido hoy en día en el bien máspreciado, o tanpreciado como los hidrocarburos. Los países (incluido el nuestro) están considerando al agua, su uso y manejo, como un tema de seguridad nacional, dados los graves desordenes sociales que se podrían presentar en el mediano plazo por la posesión de este recurso natural. Comenzar a realizar pruebas de remoción de metales en aguas “reales” para saber la efectividad de las tecnologías propuestas es ya una necesidad primordial. Después de todo, alguien tiene que comenzar a hacerlo.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 Origen del problema a resolver

1.1.1 El agua y su disponibilidad

La necesidad de obtener agua de buena calidad se circunscribe en nuestros días a un problema tanto de salud como económico. El consumo masivo hoy en día de agua embotellada, sobrepasa toda idea que se tenía hasta no hace mucho de consumir agua de la llave, la que bastaba con solo hervirla, ya que era de una calidad aceptable. Por otro lado, el porcentaje de agua residual a la que se le da un tratamiento para ser reutilizada es muy bajo en comparación con otros países. La “reutilización” que se le da a las aguas negras en nuestro país radica en que se utiliza de manera directa para el riego de miles de hectáreas en zonas agrícolas [15], pero el reuso después de un tratamiento (por sencillo que este sea) con fines de ahorro de agua, no está muy arraigado en la población en general ni en los círculos industriales.

La figura 1.1 muestra a grandes rasgos, los reusos del agua en algunos países, incluyendo el nuestro. Los resultados son producto de reportes a nivel mundial, de algunos de los problemas que se presentan alrededor del agua en algunas regiones del mundo (disponibilidad, contaminación, salud, conservación, etc.).



Figura 1.1 Reutilización del agua a nivel mundial [16]

Para la población en general, la práctica de la reutilización no ha sido promovida dado el efecto psicológico de bienestar que causa en la población el utilizar agua “clara y limpia” para casi todas las actividades, incluso aquellas que no lo requieren tanto,

como lo es le agua utilizada en el W.C. Para el caso de la industria, existe la norma NOM-001-ECOL-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes que se pueden descargar en las aguas residuales en los cuerpos de agua y Bienes Nacionales, como lo muestra la tabla 1.1

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros

Parámetros (mg/L)	R I O S						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)	
	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D	P.M	P.D
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
Cromo	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

PM=Promedio mensual; PD=Promedio diario

Sin embargo, la contaminación del agua que se utiliza en los procesos industriales es algo inherente a la producción, y lo más que se hace es “pagar por contaminar” mediante las multas o sanciones impuestas por las autoridades, pero sin proponer un remedio o una solución a tal actividad. Esto último implicaría un gasto adicional que tendrían que cargar al producto final, con las consecuencias que esto traería.

Por otra parte, la necesidad de tener una mayor cantidad de agua para cada habitante y de buena calidad para muy diversos usos ha llevado a implementar diferentes tipos de tratamiento, cada uno con sus ventajas y desventajas. Esto, con el fin de ahorrar recursos hídricos y evitar a largo plazo el agotamiento de los cuerpos de agua de una manera tan acelerada como sucede en la actualidad.

1.2 Los metales

1.2.1 Ciclo de los metales en nuestra vida diaria

El problema de los metales se inicia con su presencia en la corteza terrestre. El 75% de los elementos que existen en la tabla periódica son metales, por lo que se supondrá entonces que nuestra vida cotidiana y cultura material está rodeada de estos elementos. Los hábitos culturales como son la alimentación, recreación, trabajo, etc., implicarán una incorporación mayor o menor de metales en nuestra vida diaria dependiendo de nuestras actividades.

De esta forma, las comunidades alejadas de los centros urbanos incorporarán una menor cantidad de metales solo en lo que respecta a su variedad, ya que muchas veces los mismos recursos naturales pueden proporcionar una cantidad considerable de uno solo de éstos, que es suficiente para crear algún tipo de problemas de salud. En las áreas urbanas, la cantidad y variedad de metales que se ingieren será mucho mayor y las cantidades acumuladas dependerán del tipo de actividad del individuo, aunado a una mayor contaminación en agua y aire.

La figura 1.2 muestra las fuentes de metales pesados, metales y metaloides, y los caminos que toman hasta llegar a un sistema de tratamiento. Aquí se observa un ciclo en el que interviene la litosfera, la atmósfera, los efluentes domésticos e industriales. Aunque se piensa que solamente las actividades industriales son las que generan una mayor cantidad y variedad de dichos metales y metaloides, se han dejado fuera los desechos domésticos que, como se verá más adelante, son almacenadores de una gran variedad y cantidad de los mismos.

El ciclo de los metales y metaloides a su paso por el organismo humano (aguas residuales-suelo-mantos freáticos-organismo), es algo que muchas veces no se toma en cuenta en los sistemas de tratamiento, por lo que no se le da mucha importancia a las cantidades pequeñas de cationes que quedan al final de dicho proceso. Sumadas estas pequeñas cantidades y multiplicadas por los millones de litros que se vierten al suelo o a los cuerpos de agua después del tratamiento correspondiente, se tiene una cantidad considerable de metales que reinician el ciclo.

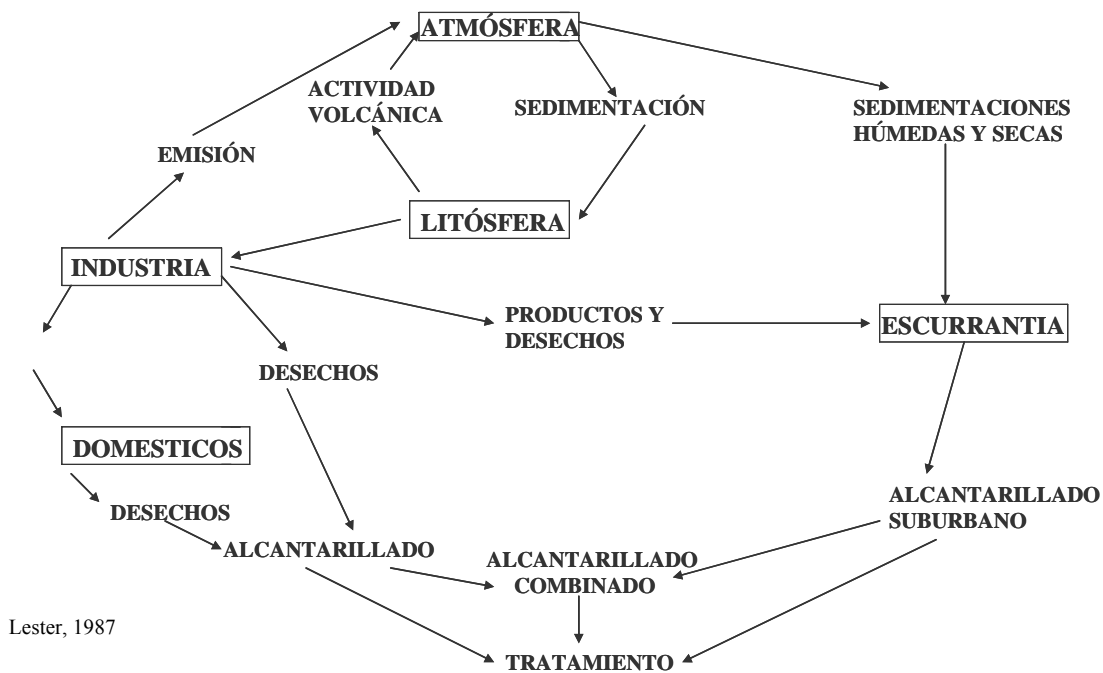


Figura 1.2 Fuentes y caminos de los metales pesados hasta un sistema de tratamiento de aguas residuales

1.2.2 Características de metales pesados disueltos en solución acuosa [18]

- Se favorece el enlace covalente en la forma M^{+2} formando gran variedad de compuestos
- La mayoría presenta afinidad por el azufre (sitios activos de las enzimas) y los grupos carboxilo ($-COOH$) y amino ($-NH_2$) de las proteínas.
- Su distribución en el suelo se afecta por varios factores (pH, potencial Redox, capacidad de intercambio iónico, etc.) debido a que el suelo es una matriz muy compleja.

Las características de algunos de los metales y metaloides más tóxicos que se podrían remover del agua se pueden ver en la tabla 1.2

Tabla 1.2 Propiedades de metaloide y metales pesados considerados de los más tóxicos potencialmente considerados a eliminar del agua [19]

METAL	PROPIEDAD	INTRODUCCIÓN AL AMBIENTE
ARSÉNICO	Abundancia en la corteza terrestre de entre 2-5 ppm	Deslavamiento de rocas, uso de plaguicidas y desechos de minas
CÁDMIO	Sufre con el Zn, procesos geoquímicos juntos y se encuentra en el agua en estado de oxidación +2	Desechos de minas y utilización como agente estabilizante en la tubería de policloruro de vinilo (PVC)
CROMO	Forma en el agua muchos compuestos de coordinación	Industrias de cromado, curtiduría de pieles y pigmentos inorgánicos
MERCURIO	Soluble en HNO ₃ y lípidos. Las rocas continentales contienen un promedio de 80 ppb o menos	Deslavamiento de rocas, desechos industriales y mineros, productos farmacéuticos y pesticidas
NÍQUEL	Los minerales de donde se extraen son del tipo óxidos y sulfuros	Desechos industriales y mineros
PLOMO	Insoluble en agua, resistente a la corrosión y mal conductor de la electricidad.	Vidriado de cerámicas, desechos de fundidoras y como plastificante en la tubería de PVC

1.2.3 Toxicidad de los metales pesados

La toxicidad de un metal o de un compuesto metálico ha sido definida como su capacidad intrínseca para causar daño, incluyendo sus potenciales efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos [17]. La toxicidad de un metal se puede manifestar en su forma aguda o crónica. La tabla 1.3 muestra algunos efectos toxicológicos de metales y 1 metaloide considerados de los más tóxicos.

Tabla 1.3 Toxicología de los metales de interés a eliminar del agua [17,18, 20]

METAL	EFFECTOS EN EL ORGANISMO
ARSÉNICO	Coagulación de proteínas, acomplejamiento de enzimas e inhibición de la producción de ATP
CÁDMIO	Alteración de la estereoestructura de las enzimas, inhibición de la actividad catalítica de las enzimas por sustitución del Zn
CROMO	Mutagénico y carcinógeno
MERCURIO	Daños neuronales, aberraciones cromáticas y defectos en el nacimiento
NÍQUEL	Puede causar efectos mutagénicos
PLOMO	Interfiere en la síntesis del complejo heme, daños en el sistema nervioso central (convulsiones, parálisis cerebral y retraso mental)

1.2.4 Fuentes de metales, metales pesados y metaloides

Como se dijo anteriormente, estamos rodeados de metales en nuestra vida cotidiana, por lo que no sorprende que en nuestra vida diaria siempre entremos en contacto o ingiramos algún tipo de metal. La gran mayoría de productos caseros que utilizamos para limpieza personal, del hogar, cocina, el taller, la oficina, la escuela o alguna otra actividad que no implique una de tipo industrial, tiene implícito algún tipo de metal, metal pesado o metaloide. Consciente o inconscientemente, segregamos una gran cantidad de metales a los efluentes de nuestros hogares o lugares de trabajo. Las tablas 1.4 y 1.5 muestran la calidad entre los diferentes tipos de metales y metaloides que se generan en fuentes domésticas e industriales. En rojo se muestran algunos de los elementos considerados dentro de los más tóxicos.

Tabla 1.4 Fuentes domésticas de metales, metales pesados y metaloides [17]

TIPO DE PRODUCTOS / METAL	Al	Sb	As	Be	Bi	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Mo	Ni	Se	Ag	Sn	Ti	Zn
Automotrices	X		X	X			X	X		X	X			X					X	X
Breas	X			X			X	X		X	X								X	X
De limpieza	X						X		X	X									X	X
Cosméticos	X			X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
Desinfectantes													X							
Extintores	X						X		X											X
Combustibles				X					X		X									
Pesticidas	X		X			X	X		X	X	X	X	X	X						X
Tintas	X								X										X	X
Lubricantes				X			X				X			X						X
Medicinas	X	X	X		X			X	X	X										X
Aceites				X					X		X									X
Pomadas	X				X			X	X				X							X
Pinturas	X		X	X			X	X		X	X	X	X						X	X
Fotografías	X						X			X	X		X				X	X		
Pigmentos	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X
Ceras	X			X					X								X		X	X
Preservativos									X	X										X
Supositorios					X															X
Tratamiento de agua	X								X	X		X								X

Tabla 1.5 Fuentes industriales de metales, metales pesados y metaloides [17]

TIPO DE INDUSTRIA / METAL	Al	Sb	As	Bi	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Mo	Ni	Se	Ag	Te	Tl	Sn
INDUSTRIA DE METALES																			
Plantas generadoras de energía (vapor)						X													
Fundidoras (ferrosas)		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X
Fundidoras (no ferrosas)	X	X	X	X	X	X		X		X	X	X			X	X			
De plateado	X				X	X		X				X		X		X		X	
INDUSTRIAS QUÍMICAS																			
De cemento y vidrio			X			X									X			X	
De orgánicos y petroquímicos	X		X		X	X			X	X		X							X
De químicos inorgánicos	X		X		X	X			X	X		X							X
De fertilizantes	X		X		X	X		X	X	X				X					
De refinación de aceite	X		X		X	X		X	X	X				X					
OTRAS																			
De papel						X		X		X		X		X					
De productos de piel						X													
Textil		X				X													
Electrónica		X						X				X			X		X		

Se puede ver en la tabla 1.4 que contra lo que se piensa, en los hogares, oficinas y lugares de trabajo que no impliquen una fábrica o industria, se genera una gran variedad de metales pesados. Esta variedad es equiparable solamente a la que se genera en las industrias dedicadas a la fundición (tabla 1.5). Aunque si bien la cantidad de metales generados de las fuentes domésticas podría ser grande, el pH ligeramente básico de las aguas en donde se vierten produce su precipitación, por lo que la mayoría se atrapa en los sedimentos y solamente una pequeña parte queda en disolución o adherido a las partículas inorgánicas suspendidas y a la materia flotante de tipo orgánico [17].

También se puede ver en la tabla 1.4, que algunos de los productos que se utilizan directamente en el hogar como son los productos de limpieza, cosméticos, desinfectantes, medicinas y pomadas, generan casi toda la variedad de metales, metales pesados y metaloides. Esto sin considerar los que se ingieren en los alimentos (sólidos y líquidos). Lo anterior implica que el ser humano sigue siendo un receptor importante de cationes que se acumulan por inhalación, ingestión o contacto. Posteriormente estos metales se vierten a los flujos de desechos, quedándose sólo una pequeña parte de ellos en el organismo, los cuales en su mayoría se acumulan en pequeñas cantidades a lo largo de la vida del individuo.

Las tablas 1.4 y 1.5 dan información cualitativa sobre los metales generados por tipo de producto o de industria. Sin embargo, es necesario conocer cuales son los metales que más se generan y el tipo de fuente de donde provienen. Esto es importante para saber si en realidad se quiere resolver un problema que va en aumento, o, si fuese mínima la cantidad a remover y no valdría la pena dicha remoción. La tabla 1.6 muestra el tipo de fuente generadora de metales pesados, metales, metaloides y las cantidades generadas anualmente. Igual que en las tablas anteriores, en rojo se muestran los 5 metales y el metaloide que son considerados dentro de los más tóxicos.

Tabla 1.6 Fuentes antropogénicas de metales tóxicos y elementos relacionados (ton/año) [3]

	Energía (quemada de combustibles)				Metales		Agri- cultura	Manu- factura	Eliminación de residuos		Total
	Carbón ^c	Aceite ^c	Madera	Energía ^c	No ferrosos	Fe y acero			Residuos sólidos	Aguas residuales	
As	23,830	57	210	820	19,090	1,945	7,730	7,550	793	12,842	124,820
Cd	8,529	143	120	125	7,371	156	3,666	2,450	1,147	24,319	38,979
Cr	308,775	1,408		5,700	13,350	15,620	92,680	50,610	20,339	61,290	172,480
Cu	5,185	1,959	900	720	16,588	1,601	411	33,740	27,970	40,905	147,370
Hg	4,670		180	1,800	229		5,245	1,145	2,420	498	11,860
Mn	1,087,212	1,395		11,400	17,905	25,000	230,600	20,515	25,256	134,055	1,708,270
Ni	181,162	27,070	1,200	10,500	14,631	5,238	60,246	7,440	259	60,710	380,650
Pb	8,158	250,449	2,100	720	54,725	9,732	192	9,300	42,100	16,470	346,150
Se	33,878	4,845		18,000	13,630	2	6,566	4,250	348	5,904	88,740
V	46,925	76,120		300	789	1,151	25,470	550	1,295	676	230,000
Zn	11,100	2,159		18,000	97,287	34,325	824,935	85,015	65,100	103,715	1,729,880
%	31.12	76.34	80.89	20.51	42.80	34.5	13.5	35.26	35.85	38.17	21.5

^cRendimiento directo de combustión, incluyendo el Pb derivado del petróleo y eliminación de cenizas de carbón

La fila de porcentajes indica el porcentaje en conjunto de los 6 elementos marcados en rojo con respecto al total de los que aparecen en la lista (11)

Si bien en el proyecto a realizar solamente se removerá 1 metal pesado (Hg) en forma iónica, de la tabla anterior se puede observar que los 5 metales y 1 metaloide marcados en rojo, juntos representan un porcentaje diferente para cada tipo de fuente. En el caso de las aguas residuales, estos metales y metaloide representan casi un 40% del total de los presentados aquí, aunque los generados en mayor cantidad son el Mn y el Zn que juntos, representan más del 50%. Se puede ver entonces que la cantidad generada de estos 5 metales y el metaloide son considerables como para plantear su remoción a futuro en dichas aguas.

1.3 Propiedades químicas y especiación de los metales de interés en agua

1.3.1 Tipo de especies en el agua

El primer paso para el desarrollo de este proyecto es saber de qué forma se encuentran algunos metales en el agua, tanto en la potable como en la residual tratada. De esta manera, se podrá saber las condiciones en las que prevalecen en el agua (incluido el que se quiere remover) y determinar entonces como se puede hacer más eficaz su remoción con partículas funcionalizadas. En los sistemas hidrológicos, la especiación metálica está determinada por la combinación de las propiedades químicas del metal individual y de las condiciones ambientales que se le imponen. En la tabla 1.7 se pueden ver las características generales que presentan algunos de los cationes más representativos cuando se encuentran en solución acuosa.

Tabla1.7 Tipo de especies de los metales de interés, presentes en el agua bajo ciertas condiciones [17]

METAL	ESTADO DE OXIDACIÓN EN AGUA	ESPECIES PREVALECIENTES EN EL AGUA	CARACTERÍSTICAS DE LAS ESPECIES
ARSÉNICO	III y V	Arsenatos como forma más estable. Arsenitos con bajo pH y condiciones de reducción.	La mayor parte del As se encuentra insoluble en el agua. Bajo las mismas condiciones, las formas inorgánicas prevalecen sobre las orgánicas. Los arsénicos inorgánicos trivalentes son más peligrosos que las formas pentavalentes.
CADMIO	II	El catión Cd^{+2} predomina en aguas “suaves” no contaminadas y con bajo pH	Forma una gran cantidad de complejos solubles con carbonatos, sulfatos, cloruros e hidróxidos. Se remueve en mayor proporción por vía de adsorción sobre sólidos orgánicos.
CROMO	III y VI	Los dos estados de oxidación están presentes dependiendo del tipo de proceso o actividad	El Cr^{+6} es extremadamente soluble, lo cual incrementa la dificultad para removerlo. Además de que tiene una gran toxicidad. Durante el proceso de tratamiento de aguas residuales, el Cr^{+6} precipita como compuestos insolubles en forma de Cr^{+3} .
MERCURIO	II	Existe en 3 estados de oxidación: como mercurio elemental (0), como compuestos mercuriosos (I) y como compuestos mercúricos (II)	Las sales mercuriosas son menos solubles y por lo tanto, menos tóxicas. Ciertas bacterias convierten mercurio metálico Hg^{+2} a compuestos más tóxicos.
NÍQUEL	II	En aguas aerobias y a pH neutro, el níquel es octaédricamente coordinado	Sólo el 0.5% del Ni en los ríos del mundo está en solución, 3.1% está adsorbido, 47%

		como $(\text{Ni}[\text{H}_2\text{O}]_6)^{+2}$	existe como una capa precipitada, 14.9% se asocia con materia orgánica y 34.4% existe en forma cristalina.
PLOMO	II	El estado de oxidación más común es el Pb (II) como sales solubles. La mayor parte de las sales de Pb son escasamente solubles	El principal mecanismo que controla la solubilidad tanto en agua dulce como salina, es la adsorción sobre partículas suspendidas. El Pb en aguas residuales se asocia con sólidos suspendidos. También existe como complejos solubles o coloidales con ligandos del tipo sulfhidril, carboxil y aminas.

También se puede graficar la relación que existe entre el tamaño del ión que está en una solución y su solubilidad o insolubilidad que pueda presentar según su carga. El tipo de especie que forma un ion en una solución, es función de la carga iónica que contenga y del radio del mismo. Iones grandes y con baja carga existen en forma hidratada en una solución. Mientras que iones pequeños con alta carga son solamente solubles como oxianiones. Mientras que por otra parte, iones con una relación intermedia carga/tamaño, son insolubles en condiciones neutrales. La figura 1.3 muestra algunos iones y su solubilidad.

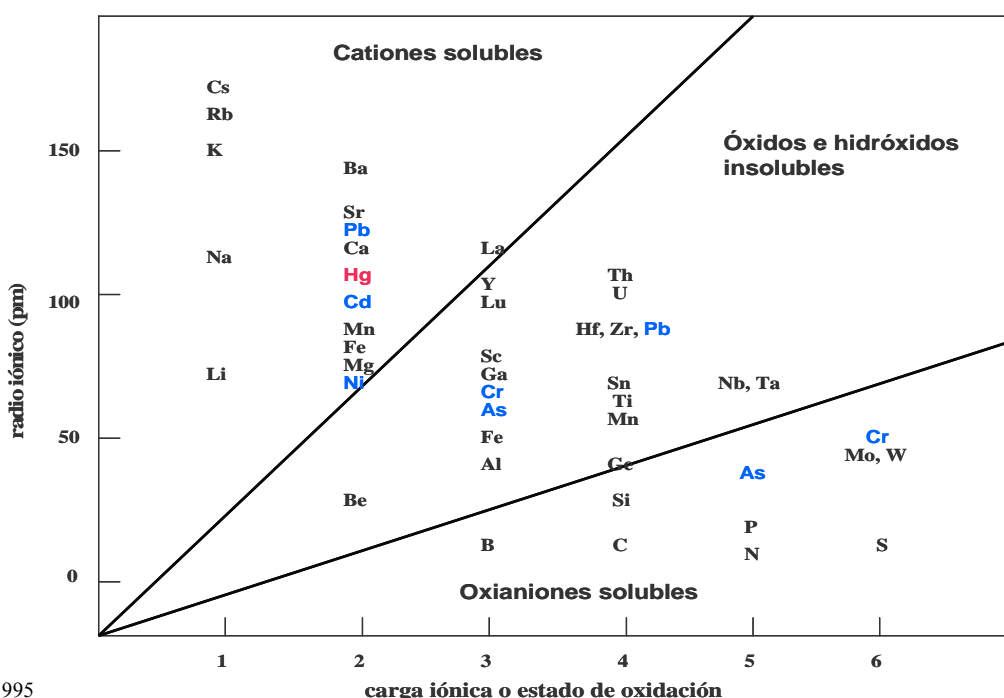


Figura 1.3 Solubilidad de elementos litofílicos [20]

En la gráfica anterior, se puede ver en color rojo, en que condiciones se encuentra en general el ión específico que se quiere remover. Con carga +1 ó +2, el ión Hg se presentará como un catión soluble, lo cual por lo general dificulta su remoción de los medios acuosos.

1.4 Problemática en México de los metales pesados en el agua

1.4.1 Los metales pesados como elementos tóxicos en el agua

El problema en particular de los metales pesados en el agua es un verdadero capítulo aparte, ya que de entre todos los compuestos de tipo inorgánico que contaminan los cuerpos de agua (cianuros, nitritos, sulfitos, asbestos, sulfuro de hidrógeno, amoniaco, etc.), los metales pesados están entre los más nocivos de los contaminantes elementales (de elementos) y se presentan tanto en aguas superficiales como subterráneas [22].

Si bien no es un metal pesado, en México, son ya graves los problemas causados por el arsénico (arsenosis) en la región lagunera (Coahuila y Durango) y en el suroeste (Guerrero) debido a la sobreexplotación de los mantos acuíferos. Al ir obteniendo el agua a profundidades más grandes, el deslave de las rocas aumenta la cantidad de arsénico desprendido y como consecuencia, la concentración de este metaloide supera en mucho la norma. Si bien el agua de pozo no se utiliza para la preparación de alimentos y/o consumo, el contacto con la misma ha originado problemas graves de cáncer en la piel al exponerse las personas al sol. En la mayoría de las zonas semidesérticas del centro-norte del país, los problemas ocasionados por la elevada cantidad de arsénico van en aumento, dado que en la mayoría de estos lugares el agua potable se obtiene de pozos profundos.

Por otro lado, los pocos datos que se tienen de la contaminación por metales pesados en lagunas y ríos de la República Mexicana, indican una distribución no uniforme y por debajo de la norma para Cr, Ni y Cd (excepto para Hg y el Pb) y que se concentra más en los sedimentos de dichos cuerpos de agua. Así, mientras la norma NOM-001-ECOL-1997 indica una concentración mínima de descarga de 0.5, 2, 0.1, 0.01, 0.2 ppm de Cr, Ni, Cd, Hg y Pb respectivamente, el promedio de los máximos registrados son de 0.276, 0.09, 0.1, 0.083 y 0.709 para los mismos metales.

La información sobre no está registrada y mucho menos se cuenta con base de datos de las descargas industriales de las ramas generadoras de metales pesados en gran escala, como lo son la industria de la piel (Tenerías), las industrias cromadoras y las mineras. La poca información que se tiene al respecto son reportes e informes llevados a cabo por gobiernos estatales y municipales y encargados a empresas privadas dedicadas al ramo de las auditorías y estudios ambientales, así como a instituciones educativas (universidades).

1.4.2 El problema específico del mercurio

De entre todos los metales pesados considerados para su remoción en aguas residuales, se eligió el mercurio por muchas razones. Si bien de entre los elementos considerados de los más tóxicos, el Hg es el que en menor cantidad se genera a nivel mundial, también se puede decir que este elemento y sus especies organometálicas son consideradas las más tóxicas para el ambiente, especialmente en los sistemas acuáticos [23].

Por la cantidad de efectos toxicológicos que se atribuyen al Hg y sus derivados, éste ha generado la mayor preocupación de entre todos los metales pesados [18, 22]. Se ha considerado a este elemento como un verdadero “villano” entre todos los metales pesados por las dificultades que se tienen para su remoción de los cuerpos de agua. [20]. Aunque el mercurio es un líquido poco volátil (0.224 Pa a 25°C), cuando se derrama mercurio líquido, se forman pequeñas gotas y se evapora hasta alcanzar el equilibrio [24]. Esta propiedad del mercurio de evaporarse a temperatura ambiente, es que lo transporta la atmósfera y de ahí lo regresa a los suelos y océanos por medio de las precipitaciones húmedas y secas.

En este ciclo natural, las concentraciones del metal en el ambiente se regulan sin afectar a otros ciclos naturales y cadenas alimenticias [25]. Los estudios hechos en algunas de las cuencas más importantes de México y que se presentan a continuación, hacen suponer que el problema continúa e incluso es más grave en nuestros días, ya que no se tiene información sobre algún programa de remediación. Esto se puede confirmar por el estudio realizado en el año 2003 (realizado antes en 1992) en los cauces y estuarios del río Coatzacoalcos y que indican una alta concentración de Hg en sus cauces y estuarios [25].

1.4.3 Problemática a nivel continental

En el caso de América del Norte (Canadá, EEUU y México) existen más de 240 sitios donde la concentración excede el nivel natural de mercurio en el ambiente. Para Estados Unidos, los focos rojos se establecieron con base en las normas ambientales de cada estado. Para Canadá y México, los lugares con alta concentración de mercurio fueron seleccionados como focos rojos si ésta rebasaba las 10 ppb [25]. Esta cantidad rebasa con un 1000% la cantidad mínima de Hg permitido en el agua potable y en un 200% la cantidad mínima permitida para su descarga en ríos y lagos.

1.4.4 problemática a nivel nacional

En México, la problemática del mercurio se circunscribe a 4 regiones: el noreste (Coahuila, Nuevo León, Tamaulipas), el golfo (Veracruz), centro suroeste (Michoacán, Guerrero y Puebla) y centro norte (Zacatecas, Hidalgo y San Luis Potosí). Si bien el problema se presenta con altibajos en toda la república, no se tienen datos (o no se tiene acceso a la información) sobre ciertas zonas en las que los municipios o los gobiernos estatales no llevan un registro de las emisiones de Hg al ambiente o bien, se niega el acceso a cualquier base de datos sobre el tema.

Aunque la información que se presenta tiene aproximadamente entre 15 y 18 años, es de esperarse que las condiciones actuales no podrán ser mejores que las que se presentaban en esos tiempos. La regla general es que las condiciones van empeorando conforme pasa el tiempo, a menos que se tuviera un verdadero programa de contingencias ambientales que remediaran el problema a corto o largo plazo, cosa que no ha existido ni existe en la actualidad.

Región Noreste. En esta región están implicados 38 municipios y en estudios realizados en 3 etapas entre los años 1990-1993, se monitorearon 15 puntos en la cuenca del río San Juan, la cual abarca una superficie de 33,000 km². Los valores obtenidos abarcan un intervalo bastante extenso que va desde los 11.86 hasta los 0.28 mg/L (ppm) de Hg [26-28].

Región Golfo. Aquí se abarcan 7 zonas que presentan características hidrológicas y ecológicas propias que se encuentran y desembocan a lo largo del río Coatzacoalcos: Río Usapanapa, Minatitlán, Arroyo San Francisco, Río Calzadas, Arroyo Teapa, Laguna Pajaritos y desembocadura y parte central del río Coatzacoalcos. En este caso, las concentraciones de Hg son menores en comparación con la región Noreste, ya que se tienen valores registrados de las diferentes estaciones que van de 0.5 ppm como valor máximo, hasta valores menores a 0.2 ppm para la mayoría de ellos. Aún así, los valores menores obtenidos son 10 veces mayores a los valores máximos que se aceptan hoy en la actualidad en las normas oficiales mexicanas 001 y 002 [29]

Centro Suoreste. Los valores reportados de Hg para esta región de la cuenca del río Balsas están entre los 0.65 y 0.005 ppm. Abarca una gran cantidad de municipios que se encuentran a lo largo de 3 estados, en donde existe también, una gran cantidad de industrias que vierten sus aguas residuales a los afluentes de dicho río. Se reportan sin embargo, valores por debajo de la norma actual para las descargas industriales de 3 empresas de la región, al menos en lo que respecta a Hg [30]

1.5 Procesos de eliminación de metales pesados

Existen diferentes procesos para eliminar metales en las aguas residuales y potables. Si bien algunos son efectivos, lo son hasta cierto punto, ya que a concentraciones muy bajas de metales (menos del 1% del total disuelto), disminuye su efectividad [18]. Por otro lado, en algunos tratamientos el costo de la remoción es elevado además de que se agregan compuestos químicos que sobrepasan la concentración de los metales que se quieren remover. La tabla 1.8 muestra algunos procesos de eliminación de metales, incluido el propuesto en este trabajo.

Tabla 1.8 Algunas operaciones unitarias para eliminar metales pesados [6,31,32]

PROCESO DE ELIMINACIÓN	CARACTERÍSTICAS
PRECIPITACIÓN	Involucra la adición de reactivos químicos solubles, específicos para la eliminación de sustancias disueltas y suspendidas. Los productos químicos liberan sus iones y reaccionan con los iones existentes en el agua, formando precipitados.
INTERCAMBIO IÓNICO	Proceso en el que los iones que mantienen a los grupos funcionales sobre la superficie de un sólido mediante fuerzas electrostáticas, se intercambian por iones de diferentes especies en solución.
BIOSORCIÓN	Se lleva a cabo por medio de una biomasa completa, viva o muerta. Los mecanismos son fisicoquímicos (adsorción) o de intercambio iónico. Se pueden recuperar los metales destruyendo o no la biomasa.
ADSORCIÓN (CARBÓN ACTIVADO)	La intensidad de las cargas interfaciales depende del valor de pH. La capacidad de adsorción puede ser modificada por agentes acomplejantes, quelantes y la presencia de bacterias.
ÓSMOSIS INVERSA	Depende de la sorción preferencial del agua sobre la superficie de la membrana. El agua pura de la capa sorbida es forzada por la presión ejercida a través de los poros de la membrana. El proceso no es una simple separación o tamiz, o un proceso de ultrafiltración.
PARTÍCULAS FUNCIONALIZADAS	Moléculas orgánicas sobre un soporte inorgánico, de tal manera que dichas moléculas sean químicamente afines a los cationes a remover del agua.

Existen otros procesos de eliminación en los que tanto con materiales naturales como artificiales se puede eliminar un gran porcentaje de metales pesados, entre estos están las plumas de ave, las membranas de metilmetacrilato, y las nanopartículas de Au atómico.

1.6 El proceso Sol-Gel

Una vez que se sabe que la generación de metales pesados es un problema grave, que se genera una gran cantidad anual, la forma en que se encuentran en el agua y las diferentes técnicas que se han implementado para su remoción, se plantea entonces que materiales son los que se proponen para plantear un nuevo tipo de remoción. Para esto se hará uso del proceso Sol-Gel, con el cual se formará el soporte inorgánico que servirá como base para enlazar las moléculas inorgánicas, encargadas de atrapar los iones metálicos del agua residual.

1.6.1 Antecedentes del proceso Sol-Gel

Sin duda alguna, la revolución científico-tecnológica más importante de esta época consiste en el diseño y fabricación de nuevos materiales con estructuras y propiedades específicas. La tecnología ha avanzado en forma exponencial, mientras se hacen investigaciones en busca de materiales útiles para la vida moderna. Con el avance de la ciencia y la tecnología, es posible diseñar materiales bajo pedido, que cumplen con las características y propiedades requeridas para cada aplicación [8].

Para el caso particular de los diferentes materiales preparados con el método sol-gel, se puede hablar de un uso tradicional y muy variado de los mismos. Se han utilizado como base para materiales cerámicos, base o soporte para catalizadores, recubrimiento de superficies (películas anticorrosivas, superconductoras, recubrimientos antirreflejantes), como soporte para elementos electrónicos, como materia prima para instrumentos ópticos (fibra óptica, filtros ópticos) y como materia prima para biomateriales (restauración y sustitución de huesos, materiales dentales), etc., entre otras aplicaciones [2, 8].

El proceso sol-gel consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química, que inicia a partir de una solución homogénea llamada SOL [8]. Dicha solución homogénea consiste en un alcóxido metálico, un disolvente, generalmente de la misma naturaleza del alcóxido, agua y un catalizador de la hidrólisis. La figura 1.4 muestra un esquema representativo de dicha solución. La solución homogénea con que se inicia el proceso se considera un sistema coloidal que se describe como una dispersión de partículas con un diámetro aproximado de 100 Å.

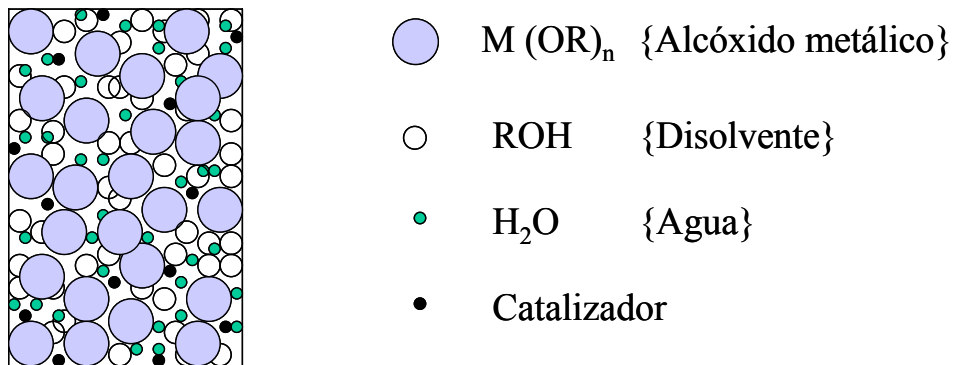


FIGURA 1.4 Sistema coloidal (SOL) y sus componentes para la formación de partículas de SiO_2

Donde el radical alquilo (R) tiene la misma naturaleza en el alcóxido y el disolvente, es decir, R puede ser metil, etil, propil, etc. El catalizador puede ser un ácido o una base, por lo general el ácido es el HCl y la base el NH₄OH. En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido las cuales aumentan de tamaño en función del tiempo hasta que se forma el gel [2]. Las partículas individuales de los precursores puros son menores a las micelas que se forman en el SOL durante la reacción.

El sol se puede preparar en medio ácido (pH=3.6), básico (pH=8-12) o neutro (pH=7). Dependiendo de estas condiciones de pH, las partículas que se obtendrán serán partículas grandes y materiales macroporosos (pH básico), partículas de tamaños variables y poros también variables (pH neutro), pero si el medio es ácido, se obtendrán partículas monodispersas y los materiales obtenidos serán microporosos [8].

El interés por los procesos sol-gel de cerámicas inorgánicas y materiales vidriados, comenzó a mediados del siglo XIX con los estudios de Ebelmen (1846-1847) [33-34] y Graham [35] sobre geles de silicio. Estos investigadores observaron que la hidrólisis de tetraetilortosilicato (TEOS) bajo condiciones ácidas, producía SiO₂ en forma de un material “parecido al vidrio”. De este gel viscoso se podían obtener fibras, lentes ópticos monolíticos u otros compuestos. Sin embargo, eran necesarios tiempos de secado extremadamente largos (1 año o más) para evitar que los geles de silicio se fracturaran en un polvo fino, por lo que este desarrollo tuvo muy poco interés tecnológico [9].

Desde finales del siglo XIX hasta la década de los años 20's del siglo pasado, los geles llegaron a ser de interés considerable para los químicos, dando como resultado un volumen elevado de literatura descriptiva [36-48], pero la comprensión de los principios físico-químicos fue muy limitada.

Roy *et. al* [39-41] así como Mc. Carthy *et. al.* [42] utilizaron el método sol-gel durante los años 50's y 60's para sintetizar un gran número de nuevos compuestos que incluían Al, Si, Ti, Zr, etc., que podrían ser fabricados sin utilizar el método tradicional de polvos cerámicos. Durante el mismo período, los trabajos pioneros de Iller en química del silicio [43], condujeron al desarrollo comercial de polvos de silicio: las esferas Ludox de la Dupont. Storber *et al.* [44] extendieron los experimentos de Iller

para mostrar que usando amoníaco como catalizador para el TEOS, la reacción de hidrólisis podía controlar tanto la morfología como el tamaño de los polvos, produciendo las llamadas esferas de Stober de polvo de silicio.

Otro factor esencial para el incremento de la comprensión científica de los procesos sol-gel, es la disponibilidad de nuevas técnicas analíticas y computacionales capaces de investigar a escala nanométrica los procesos químicos de hidrólisis, policondensación, sinéresis y densificación de materiales.

1.6.2 Precursores empleados en el proceso Sol-Gel

Los precursores empleados para formar compuestos en el proceso Sol-Gel pueden ser de dos tipos: A) soluciones acuosas de sales inorgánicas y B) Alcóxidos metálicos.

1.6.2.1 Soluciones acuosas de sales inorgánicas

La manera más sencilla de preparar geles es a partir de soluciones acuosas de sales inorgánicas en donde un catión metálico M^{+2} se solvata por las moléculas dipolares de agua, formando enlaces del tipo $M-OH_2$. Debido a esta polaridad, el enlace O-H se debilita dando lugar a las siguientes especies [45]:



Los equilibrios mostrados dependen tanto de la carga Z^{+2} del catión como del pH de la solución. De esta forma, se tienen intervalos de pH en donde H_2O , OH^- y O^{-2} son ligandos comunes al ion metálico central. Por lo general, los enlaces del tipo $M-OH$ se presentan en cationes con estados de oxidación bajos y medio ácido, mientras que enlaces del tipo $M-O^{-2}$ se presentan para cationes en estado de oxidación alta y en medio básico. Cuando el pH es intermedio, se forman enlaces del tipo $M-OH$ cuya principal propiedad es que dan lugar a reacciones de condensación o policondensación [45].

1.6.2.2 Alcóxidos metálicos

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquilo (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R) [46]. Los alcóxidos metálicos se pueden considerar como una derivación de los alcoholes, puesto que al

reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol se sustituye por un átomo metálico. De esta forma, se pueden obtener compuestos como NaOCH_3 (metóxido de sodio), $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (isopropóxido de aluminio), etc. Las propiedades tanto físicas como químicas de los alcóxidos dependen de algunos factores tales como:

- 1) El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal
- 2) El efecto electrónico del radical alquílico (-R), el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O a través de una donación o eliminación de la densidad electrónica del grupo alquilo.
- 3) La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos [2]

1.6.3 Propiedades físicas de los alcóxidos metálicos

1.6.3.1 Grado de oligomerización o polimerización.

La formación de oligómeros se debe a la expansión de la esfera de coordinación del metal por medio de enlaces intermoleculares con los átomos donadores de los grupos alcóxidos vecinos. El grado de oligomerización depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquilo presente, aunque en algunos casos se ha demostrado que dicho grado de oligomerización de los alcóxidos en solución es función de la naturaleza del disolvente y de la concentración del soluto. Se puede decir en términos generales que al aumentar el tamaño del átomo central se aumenta la complejidad molecular, ya que existe una tendencia a elevar el número de coordinación del metal, que sin embargo puede disminuir por el volumen y la longitud de los radicales alquílicos debido a efectos estéricos.

Desde un punto de vista estructural, se ha propuesto una teoría en la cual se relaciona el grado de oligomerización con el número de coordinación del átomo central. Según esta teoría, los alcóxidos optan por la unidad estructural más pequeña posible cuando los átomos alcanzan un alto número de coordinación [47]

1.6.3.2 Volatilidad

La gran volatilidad de algunos alcóxidos utilizados en el proceso sol-gel es muy importante debido a que esto permite llevar a cabo más fácilmente la purificación de dichos precursores por destilación. Dicha volatilidad se relaciona con el tamaño y forma molecular del grupo alcoxi y de la naturaleza del átomo central, el cual afecta a la polarización del enlace $-M-O-C-$. Aunque también se ve afectada por el grado de oligomerización y las fuerzas intermoleculares. El enlace $-M-O-C-$ puede aumentar o disminuir su polaridad por el efecto inductivo de los grupos alquílicos y con ello su volatilidad también se ve afectada.

Desde el punto de vista de la fuerzas intermoleculares, el tamaño y forma de los grupos alcoxi afecta la volatilidad, la cual será menor cuando la cadena del grupo alquilo sea mayor. Por otro lado, las ramificaciones de los grupos alcoxi y el átomo central influyen de una manera determinante en el grado de asociación molecular. Esto último se debe a que se establece un fuerte enlace del tipo metil-alcóxi-metal, por lo que el grado de oligomerización es mayor, mientras que la volatilidad disminuye. Se puede concluir que aunque son muchos los parámetros que influyen en la volatilidad de los alcóxidos, se acepta de manera general que a un mayor grado de oligomerización, se tiene una menor volatilidad.

1.6.3.3 Viscosidad

La viscosidad de los alcóxidos metálicos se ve afectada por el tamaño y ramificaciones de los grupos alquílicos y por el grado de asociación molecular de los mismos. Se ha observado que cuando existe una alta polimerización se tendrá una mayor viscosidad. La hidrólisis de los alcóxidos algunas veces tiende a restringir la viscosidad. En el proceso sol-gel los alcóxidos se disuelven generalmente en sus alcoholes correspondientes, por lo que la viscosidad de la solución depende de la cantidad de disolvente así como de la cantidad de alcóxido disuelto y de las posibles interacciones de las moléculas.

1.6.4 Propiedades químicas de los alcóxidos

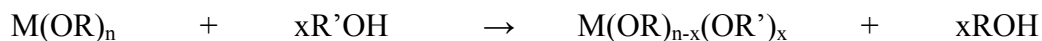
Las propiedades químicas de los alcóxidos son muy amplias, pero se tratará aquí solamente algunas de las más importantes

1.6.4.1 Reacciones con los alcoholes

Cuando en los procesos sol-gel los alcóxidos se disuelven en alcoholes, se considera al disolvente como un medio inerte que no interviene en los procesos químicos. Se conocen al menos dos casos diferentes [48]:

- a) Alcóxidos disueltos en sus alcoholes primarios
- b) Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos

En ambos casos, el alcohol interactúa con el alcóxido cambiando sus propiedades originales. Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo, se obtiene como subproducto de las reacciones de hidrólisis y condensación. Además, forma parte del equilibrio de reacción como se estableció anteriormente. En el caso en que los alcóxidos sean disueltos en alcohol con grupos alquílicos diferentes, al interacción se hace más compleja, ya que puede ocurrir un intercambio del grupo alquílico y esto se le conoce como *reacción de alcoholólisis*. Dicho proceso se presenta de la siguiente manera:



Las reacciones de alcoholólisis se utilizan para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial así como para variar las velocidades de hidrólisis y reactividad de precursores metálicos. Este tipo de reacciones siguen un mecanismo de reacción nucleofílica bimolecular SN_2 , aunque se puede ver afectado por el impedimento estérico que causan los grupos alcoxi voluminosos.

1.6.4.2 Reacciones de hidrólisis

Una aplicación sobresaliente de la aplicación directa en el método sol-gel es la gran facilidad con que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua. Es mediante la hidólisis que los alcóxidos se transforman en grupos hidroxilo (-M-OH) y alcóxido (-M-OR), así como grupos metaloxano (-M-O-M), que son intermediarios para formar la red final. Una vez formados estos últimos, la reacción de condensación se lleva a cabo de manera inmediata para formar un óxido. Tanto la hidrólisis como la condensación ocurren casi simultáneamente por lo que es difícil describir los procesos por separado [48]. La concentración de agua juega un papel fundamental, ya que de ésta depende el

tipo de gel que se vaya a obtener. Cuando la reacción se lleva a cabo con cantidades estequiométricas de agua, se obtienen productos poliméricos del tipo: $[MO_x(OR)_{y-2x}]_n$

Estos compuestos han sido estudiados [49] y constituyen especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos, oligoméricos y los óxidos macromoleculares.

1.6.5 Etapas del proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel se puede dividir en dos etapas principales, la etapa de preparación del gel y la postgelación.

1.6.5.1 Etapa de preparación del Gel.

En esta etapa, los reactivos se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico reacciona con el agua teniendo como disolvente un alcohol. Este último aparece al final como un subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando está presente un catalizador básico, es probable que una sustitución nucleofílica bimolecular sea el mecanismo de reacción responsable mediante el cual se pasa de sol a gel. Cuando se agrega un ácido como catalizador, entonces el mecanismo de reacción es una sustitución electrofílica.

Como ya se dijo, es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación y de manera esquemática se pueden representar de la siguiente manera:

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN



En la hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis para

generar redes poliméricas del tipo –M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como de sus propiedades. Hay que recalcar que el hecho de que las reacciones de hidrólisis y condensación se lleven a cabo casi simultáneamente, implica que ninguna se realiza de manera total. La reacción de condensación tiene una gran influencia sobre la gelación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel [50-50]

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales.

- I. pH de la reacción
- II. Concentración de agua
- III. Naturaleza del disolvente
- IV. Temperatura de reacción
- V. Tiempo de reacción

La gelificación puede llevarse a cabo en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización, condensando más rápidamente, mientras que en medio ácido, la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

1.6.5.2 Etapa de postgelación

Esta etapa se presenta después del punto de gelación e involucra todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles [51] tales como evaporación de agua ocluida en el gel, así como del disolvente. También incluye la remoción de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel así como cambios estructurales que sufre el material. Cuando el gel se seca se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como *xerogel*.

1.6.5.3 Ventajas y desventajas

El proceso sol-gel presenta varias ventajas en comparación con los métodos tradicionales para preparar diversos materiales tales como vidrios, fibras ópticas,

cerámicos, catalizadores y semiconductores. Dentro de estas ventajas se encuentran las siguientes [52]:

- 1) Los precursores utilizados (alcóxidos metálicos) son fáciles de purificar
- 2) Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza, ya que se parte de una solución homogénea
- 3) Es relativamente fácil introducir nuevos elementos a la red
- 4) Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución
- 5) La densificación de los sólidos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas
- 6) La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos [53]
- 7) Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final
- 8) El área específica del material obtenido puede ser variada, dependiendo de las condiciones de reacción, varía desde 30 m²/g hasta 1200 m²/g.
- 9) Se minimizan las pérdidas por evaporación y contaminación del aire
- 10) Se puede evitar la interacción con el recipiente de reacción
- 11) Se pueden formar diferentes fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos (fibras de vidrio) [54]

Sin embargo y por otra parte, al método Sol-Gel además de ventajas, se le han encontrado algunas desventajas importantes entre las que se encuentran [2]:

- 1.- Altos costos de materias primas
- 2.- Poros residuales muy finos (para monolitos)
- 3.- Carbón residual (si no se hace un secado o calcinado adecuado)
- 4.- Calentamiento peligros de soluciones orgánicas
- 5.- Tiempos de procesado un poco largos

1.7 Grupo funcional a quimisorber en las partículas

El grupo funcional que se pretende adherir a la superficie de las partículas debe estar muy relacionado con el metal a remover. Al menos 45 compuestos químicos han

sido reportados por diferentes autores, y que sirven para la remoción de algún tipo de metal, metal pesado o metaloide de diferentes tipos de soluciones acuosas. La mayoría de estos compuestos contienen los grupos funcionales carboxilo (-COOH), amino (-NH₂) o tiol (-SH) [55]. En este caso el grupo funcional más adecuado para el metal que se pretende remover es el grupo funcional tiol o mercaptano (-SH). Desde la bibliografía sobre química básica [56] hasta diferentes artículos publicados dan como referencia para atrapar mercurio, compuestos o alguna otra molécula que tenga integrado uno o varios átomos de azufre. Así, hace dos décadas se publica un artículo donde se menciona la utilización de compuestos modificados con mercaptanos para remover de agua de mar, metales traza de la misma familia del mercurio (Cd y Zn) además de otros como el plomo y el cobre, con muy buenos resultados [57].

Años más tarde, salen a la luz artículos en los que se utiliza arcilla como material de soporte y se funcionaliza con un tiol (2-mercaptopbenzotiazol). Dicha matriz de adsorción sirve para remover Hg (II) y elementos de la misma familia como el Zn (II) y Cd (II) así como Pb (II), todo esto en agua preparada en laboratorio [58]. Un trabajo parecido se publicó en el mismo año en el que se funcionaliza un mineral arcilloso (Montmorinolita) con 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para adsorber Pb (II) y Hg (II) con gran eficiencia, siendo menos efectivo el proceso para elementos de la familia del mercurio como el Cd (II) y el Zn (II) [59].

Otros autores, aunque le encuentran muchas desventajas a las arcillas, junto con las zeolitas y el carbón activado, confirman que los compuestos azufrados son los mejores para atrapar mercurio del agua. Sin embargo, consideran la sílica mesoporosa como el mejor soporte para realizar esto [60]. Esto último se confirma con la utilización de la sílica mesoporosa pero en forma de placas con un porcentaje diferente de funcionalización (25, 75 y 100%) con compuestos azufrados. Además de que dicho material puede regenerarse y conservar su capacidad de remoción de Hg [61]

Otros autores han utilizado no solamente compuestos con azufre, sino una combinación de éstos con compuestos nitrogenados. Así, derivados del iminditiocarbamato fueron utilizados para la remoción principalmente de Hg tanto de agua de garrafón como de mar. La remoción se considera buena si se toma en cuenta la presencia de diferentes iones metálicos que actuarían como interferentes en la remoción

del mercurio. Dichos iones son tan variados como el Mg (II), Ca (II), Cr (II), Mn (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) y Pb (II) [25]. Por otro lado, sílica mesoporosa con grupos amino en su superficie, fue modificada con moléculas de un compuesto con grupos amino y tiol, de tal forma que se adquirió una gran capacidad de adsorción de iones Hg. Además de que el lavado del material obtenido con tiourea, regeneraba el mismo para un uso posterior.

En este último trabajo, se teoriza sobre la gran capacidad de interacción entre un ácido suave (en este caso el Hg^{+2}) y una base suave (RSH y RS^-) como una explicación de cómo el grupo funcional tiol o tiocarbonil puede remover con cierta facilidad los iones mercurio del agua. Por esta misma razón se explica cómo ácidos fuertes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^{+2} y K^{+1}) presentes en el agua, no pueden interactuar con bases débiles y en consecuencia, no interfieren en la remoción del mercurio, es decir, existe una selectividad hacia ciertos iones que no se da para otros [62].

Por último, algunos autores han interconectado la teoría ácido-base fuerte-débil con análisis termodinámicos. En la teoría, los ácidos y bases se dividen en fuertes y débiles, así como los ácidos y bases que están en el límite de estos dos (*borderline*). Pearson [63] postula con base a esta teoría que: “ácidos fuertes se enlazan fuertemente a bases fuertes y ácidos débiles se enlazan fuertemente a bases débiles”. Con base a esta teoría se puede tener un arreglo como lo muestra la tabla 1.9.

Tabla 1.9 Clasificación de ácidos y bases débiles

Ácidos débiles	Bases débiles
Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4} Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{+2} , Hg^+ , Hg^{+2} , CH_3Hg^+ CH_2 , BH_3 , TI^+ , $\text{Ca}(\text{CH}_3)_3$	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , C_2H_4 , C_6H_6 R_3P , R_3As , R^- , CN^- , CO , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$

Lok-Ho, 1995

Como se puede ver en la tabla anterior en color rojo, una base débil como lo es una cadena alifática con un grupo SH en un extremo, puede enlazarse de manera muy fuerte con un ácido débil como lo es el Hg en sus dos formas: Hg^{+1} y Hg^{+2} .

En lo que respecta a los análisis termodinámicos, se relaciona la distribución de la energía en los sitios de adsorción sobre la superficie, ya que se infiere que una

porosidad uniforme de adsorbentes nanoestructurados serían los responsables de la conducta de adsorción selectiva. De esta forma, utilizando tablas de datos termodinámicos y la reacción $\text{H}_2\text{S} + \text{M}^{+2} \rightarrow \text{MS} + 2\text{H}^+$ para representar los procesos de enlaces metálicos iónicos, se puede estimar que en la ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, los valores de ΔG° tienen valores negativos muy grandes para el Hg, comparados con los obtenidos para metales como el Cu, Cd, Pb y Ni.

Se postula con base a esto, que los volúmenes restringidos de los poros reducen los valores de ΔS° de las reacciones anteriores, resultando en valores de ΔG° positivos (no espontáneos) para la mayoría de las reacciones ligando-metal. Sólo en la reacción con Hg^{+2} , el cambio de entalpía (ΔH°) sería suficientemente negativo para mantener así una reacción espontánea [64, 65].

Todo lo anteriormente dicho no deja lugar a dudas para que se utilice un compuesto azufrado para la remoción de mercurio de aguas residuales.

1.8 Justificación del trabajo

Son muchos los trabajos realizados en el área de la ciencia de los materiales que han utilizando partículas de sílice, donde el material sirve como materia prima para formar una gran cantidad de productos como recubrimientos, fibras ópticas, películas, etc., normalmente a través de la producción de un sólido vía la sinterización a temperaturas y atmósferas controladas. Por otro lado, las partículas formadas pueden servir exclusivamente como soporte para una gran variedad de moléculas en la superficie de las mismas, por medio de la quimisorción.

Entre los diferentes productos que se pueden quimisorber se encuentran catalizadores, enzimas, moléculas oleóforas, y un sinnúmero de moléculas orgánicas e inorgánicas según la necesidad o tarea a realizar, lo que ha originado una gran variedad de materiales con características específicas (antiadherentes, antiabrasivos, protectores, conductores, conservadores de superficies, resistentes al impacto, biocompatibles, etc.). Por esta razón, se plantean los siguientes puntos que justifican el proyecto a realizar:

1. Con base en lo redactado anteriormente, se propone utilizar partículas como soporte para quimisorber sobre ellas moléculas afines al Hg.
2. Existen muy pocos artículos científicos a nivel mundial (5 ó 6) donde se han realizados pruebas de remoción de metales pesados en aguas que no son preparadas en laboratorio (de río, de laguna o residuos industriales) [55].
3. De igual forma, no existe en México, trabajo alguno donde se realice remoción de cationes metálicos mediante partículas funcionalizadas, en aguas de tipo residual o en descargas industriales.
4. Los resultados que se obtengan darán información verdadera y confiable de la aplicación de esta tecnología sobre procesos que suceden en la realidad y que son de actualidad. Al final, se sabrá hasta que grado sirve este tipo de tecnologías y en cuanto puede contribuir a disminuir la contaminación en los diferentes tipos de agua.
5. Se pretende obtener un polvo seco y fácil de transportar y almacenar debido al pequeño volumen que puedan ocupar, además de que puede ser competitivo con otro tipo de materiales utilizados para los mismos fines, como lo puede ser el carbón activado.
6. Se puede tener en el mediano y largo plazo, un ahorro considerable al disminuir los gastos destinados al tratamiento de enfermedades relacionadas con la ingesta de metales pesados.

En el presente proyecto se llevarán a cabo algunos experimentos utilizando agua de composición conocida, preparada en el laboratorio, misma que servirá como referencia (pruebas testigo), pero la mayor parte del trabajo experimental se hará utilizando agua residual a la que se agregará Hg en una cantidad que sobrepase la norma. El agua residual provendrá de un tratamiento secundario de tipo biológico aerobio, la cual tiene diversas sustancias orgánicas e inorgánicas disueltas.

Un estudio costo-beneficio será determinante, dada la conveniencia de utilizar otro material como “competidor”, como lo podría ser el carbón activado para el mismo fin. Generar un gramo de partículas funcionalizadas con un mercaptano cuesta aproximadamente \$15.00. Mientras que un gramo de carbón comercial de buena calidad cuesta aproximadamente \$1.83. La información anterior tendría que complementarse con los resultados obtenidos, ya que se podría generar un material costoso (en comparación con el carbón activado) pero efectivo en cantidad de metal removido o velocidad de remoción. O bien, un material más barato que el carbón activado pero poco efectivo para la remoción Hg. Un estudio de esta naturaleza sería determinante para rechazar o aceptar la tecnología basada en partículas funcionalizadas, la cual podría resultar muy versátil (para remover cualquier metal a cualquier concentración) o bien, propiciar un ahorro de dinero al disminuir las dimensiones de los equipos utilizados para el tratamiento (menor tiempo de contacto o residencia).

Se propone la aplicación de la tecnología de partículas funcionalizadas como tratamiento terciario de aguas residuales, ya que algunos efluentes secundarios conservan una cantidad significativa de metales, aunque algunas veces en concentraciones por debajo del límite de la norma, razón por la cual pasa desapercibida. Eliminar metales pesados del agua puede traer grandes beneficios, ya que al regar cultivos con aguas libres de estos elementos, se evita su consumo y por ende, una gran cantidad de enfermedades que se relacionan con la ingesta de estos elementos.

Como ejemplo, en la tabla 1.10 pueden verse los beneficios que se pueden obtener al disminuir la cantidad de arsénico en el agua potable, lo que rinde un beneficio directo al disminuir los gastos destinados al sector salud al reducirse la incidencia de ciertas enfermedades, además de otros beneficios potenciales que relacionan la presencia de arsénico en agua potable con algunas enfermedades graves.

Como sería imposible eliminar por completo los metales pesados de la vida cotidiana, lo que se pretende en el presente proyecto es proponer un tratamiento para aminorar, aunque sea en un grado muy pequeño, el ciclo de consumo-desecho-consumo de dichos metales.

Tabla 1.10 Beneficios estimados por la reducción de arsénico en agua potable en Estados Unidos (millones de dólares, año 1999) [66]

Niveles de arsénico (µg/L)	Cuantificación total de beneficios a la salud ¹ (millones USD/año)	Potencial no cuantificado de beneficios a la salud, incluye reducción en:
3	\$ 213.8-490.9	<ul style="list-style-type: none"> • Cáncer de piel • Cáncer de riñón • Cáncer de fosas nasales • Cáncer de hígado • Cáncer de próstata • Efectos cardiovasculares • Efectos pulmonares • Efectos inmunológicos • Efectos neurológicos • Efectos endocrinos
5	\$ 191.1-355.6	
10	\$ 139.6-197.7	
20	\$ 66.2-75.3	

¹ Beneficios en la reducción de cáncer de pulmón y de vejiga

Como cualquier sustancia que se elimine del “ambiente” se tendrá que depositar en el “ambiente”, se tendría que analizar la propuesta como un planteamiento para la redistribución en la naturaleza de los metales pesados. Esto quiere decir que están en una determinada concentración en la naturaleza y en determinados lugares, y al eliminarlos y confinarlos, se distribuirán en otra forma y en otro lugar, tratando de que tengan el menor contacto posible con el organismo humano, y de tal forma que se desechen cada vez menos en los residuos domésticos líquidos.

Una vez propuesto que material se va a utilizar así como el grupo funcional que se va a quimisorber sobre el mismo, entonces se plantea una hipótesis de cómo y en base a qué se espera que funcione el sistema propuesto. Para esto se necesita plantear una hipótesis donde se haga una proposición con fundamentos, en los que se diga por qué va a funcionar el sistema como se espera.

HIPÓTESIS

Debido a que la velocidad de difusión de la materia hacía partículas sólidas inmersas en líquido es inversamente proporcional al cuadrado del radio de las mismas, y grupos funcionales quimisorbidos en ellas proporcionan cierta selectividad química, el intercambio de cationes de mercurio hacia las partículas será mayor cuanto más pequeñas sean éstas, y se potenciará la velocidad y/o la cantidad de cationes a atrapar en el medio líquido.

OBJETIVO GENERAL

Contribuir al desarrollo de la tecnología para la remoción de Hg presente en aguas residuales municipales tratadas, mediante el empleo de partículas cerámicas funcionalizadas químicamente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Generar estructuras de sílice monodispersas y caracterizarlas mediante técnicas analíticas y fisicoquímicas.

Modificar la superficie de las partículas generadas, con una molécula que incluya un grupo funcional mercaptano, el cual tiene mayor afinidad química por los iones de Hg que se desea remover del agua residual.

Realizar las pruebas de remoción en aguas residuales posteriores a un tratamiento secundario agregando una concentración de Hg por arriba de la norma. Obtener la eficiencia con que se remueve el metal disuelto en el medio acuoso.

Capítulo 2

METODOLOGÍA

2.1 Descripción de las etapas

Para llevar a cabo los experimentos, éstos se realizarán en 3 etapas: la primera es la formación de las partículas a un tamaño determinado, la segunda será la quimisorción de las moléculas orgánicas sobre las partículas y, por último, la remoción de los iones en el agua residual.

2.1.1 Diámetro de la partícula

2.1.1.1 Formación y tamaño de las partículas

Diferentes tamaños de partículas pueden ser formadas mediante el método Sol-Gel utilizando concentraciones fijas de Tetraetilortosilicato (TEOS) y etanol y concentraciones variables de hidróxido de amonio y agua. Existe una relación directa entre la cantidad de agua y amoniaco para formar un tamaño específico de partículas. Variando estos dos reactivos se tendrá un tamaño de partícula adecuado, por lo que se puede “jugar” con las concentraciones de amoniaco y agua para obtener diferentes tamaños de partícula. Sin embargo, se puede ver en la tabla 2.1 que aunque la concentración de TEOS y etanol son siempre las mismas, la cantidad de agua y amoniaco se mantienen constantes en su relación. Esto quiere decir que si se divide la cantidad de agua entre la de hidróxido de amonio (o al revés), se obtendrá un valor constante en todos los casos.

Tabla 2.1 Relación de reactivos para la formación de diferentes tamaños de partículas de SiO₂ (moles)

Etanol	TEOS	NH₄OH	H₂O
1.74	0.035	0.051	0.316
“	“	0.057	0.356
“	“	0.064	0.394
“	“	0.070	0.434
“	“	0.076	0.474
“	“	0.083	0.513
“	“	0.089	0.555

Cuando la reacción se lleva a cabo en un medio que está entre 7 y 11 existe una repulsión electrostática en el medio hacia las especies formadas, causando la adición y condensación de los monómeros y, evitando por otro lado, la agregación. Por otro lado, la velocidad de la hidrólisis se relaciona estrechamente con la esfericidad y el diámetro que tengan las partículas. Esta velocidad será proporcional también a la relación constante que se mantenga entre el hidróxido de amonio y el agua, así como a la temperatura [67]. Las características de los reactivos utilizados para la formación de las partículas se muestran en la tabla 2.2.:

Tabla 2.2 Características de los reactivos utilizados en la formación de partículas

Reactivo	Marca	Pureza
TEOS	Aldrich	99%
Etanol	Baker	Absoluto
NH ₄ OH	Baker	28-30%
Agua	s/m	desionizada

2.1.1.2 Síntesis de las partículas

En un matraz Kitazato de 250 mL se agregaron 0.035 mol de TEOS y 1.17 mol de etanol, el cual actúa como solvente, se mantiene en agitación ligera para que se mezclen bien los dos líquidos. Posteriormente, se agregan 0.089 mol de NH₄OH y 0.55 mol de agua. El contenido del vaso se agrega al matraz con el fin de dar inicio al proceso de hidrólisis y condensación, así como a la formación del sol. La agitación se aumenta un poco y se mantiene de manera continua por un lapso de 24 horas, con esto se asegura la reacción completa de todos los reactivos. Las figuras 2.1 a 2.3 muestran la evolución del proceso desde el tiempo 0 hasta que se detiene la reacción a las 24 hrs.

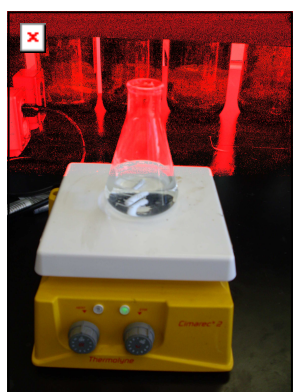


Figura 2.1



Figura 2.2



Figura 2.3

Se puede ver de izquierda a derecha en las figuras anteriores como se comienza con una solución transparente y posteriormente se termina con una solución blanca, con la fluidez y consistencia de la leche o del agua con cal.

2.1.2 Formación de las partículas

Las partículas están constituidas de una red tridimensional de tipo inorgánico que crece conforme se llevan a cabo la hidrólisis y la condensación. El proceso consta de varias etapas y en cada una se forman varias especies químicas que le van dando forma a la red. En la primera etapa (hidrólisis), la molécula de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidroliza para formar moléculas de tetrahidroxisilanos $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, que son las unidades fundamentales que darán inicio a la formación de la red. Estas unidades fundamentales se pueden semejar a eslabones (monómeros) que forman una cadena polimérica y constan de 4 grupos silanol (-Si-OH). En la formación de estas unidades fundamentales se genera también etanol, que se agrega al que se utiliza como solvente del TEOS.

En la segunda etapa (condensación), las unidades fundamentales se unen y liberan una molécula de agua. Al unirse se forma una molécula donde está insertado el grupo siloxano (-Si-O-Si) que es el inicio de la red inorgánica que constituirá toda la partícula. Además de esto, se libera agua que se integra a la ya existente al inicio de la hidrólisis.

La tercera y cuarta etapa consisten en la policondensación de las moléculas que contienen los grupos siloxano para dar forma a la red tridimensional en al que los grupos siloxano quedan rodeados de grupos -OH, y que al final del proceso de crecimiento de las partículas quedan expuestas en la superficie de las mismas. Las figuras 2.4, 2.5 y 2.6 muestran gráficamente los procesos antes descritos y que en teoría, se llevan a cabo en el matraz mencionado en el inciso anterior. Las etapas no se suceden una después de otras, así por ejemplo, la hidrólisis y la condensación ocurren simultáneamente.

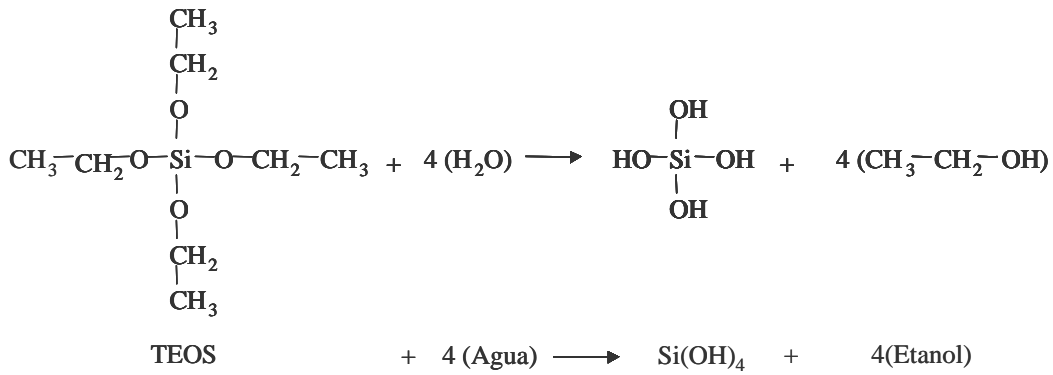


FIGURA 2.4 Hidrólisis

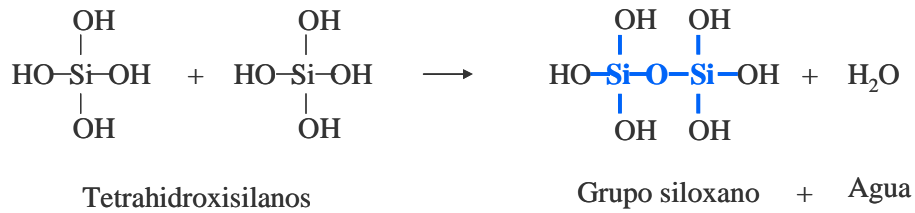


FIGURA 2.5 Condensación

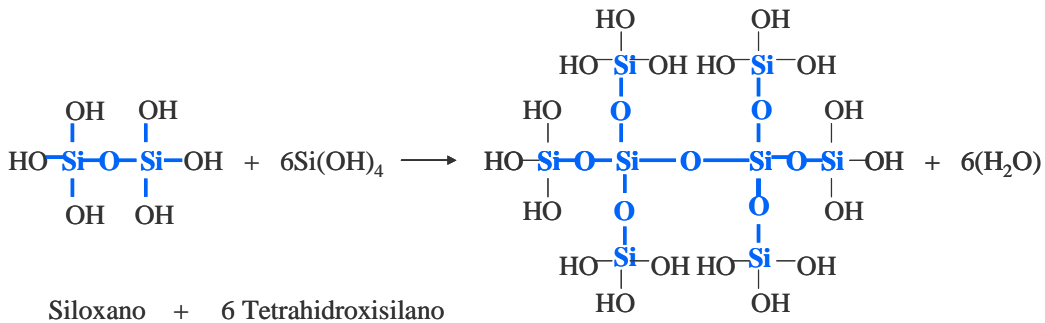


FIGURA 2.6 Policondensación y formación de la red

Una vez pasado el tiempo de reacción, se procede a eliminar el hidróxido de amonio mediante varios lavados con etanol. El material se lleva posteriormente a una estufa para su secado a una temperatura de entre 90 y 100°C para la remoción de todo líquido que se encuentre impregnado en la fase sólida. El polvo obtenido es de un blanco con destellos tornasol. Se muele posteriormente en un mortero de ágata y se obtiene un polvo muy fino y sin brillo. Este material obtenido está listo para su análisis morfológico y fisicoquímico por estudios en el microscopio electrónico de barrido

(SEM), análisis de dispersión dinámica de la luz (DLS) y de adsorción-desorción (SBET)

2.1.3 Preparación de muestras y observación en el SEM

En el caso del SEM, éste se utilizará para ver el tamaño y la forma de las partículas generadas, antes y después de la remoción del metal del agua. El equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca JEOL, modelo JSM-6060LV. El polvo debe estar seco en el portamuestras y se puede colocar de dos maneras. La primera es dejar caer en el portamuestras, una gota del líquido donde se generaron las partículas, de tal manera que se disperse en la superficie de éste último, pero cuidando de que no sature la superficie. La gota debe ser tomada de la totalidad de líquido formado y estando éste en agitación, de esta forma se garantiza una muestra homogénea y representativa.

La otra forma es colocar el polvo seco de una muestra homogénea de material en una cinta de carbón de dos caras, una de las cuales se pega a al portamuestras, mientras que en la otra se adhiere el material de estudio. Dicha cinta de carbón es conductora para que los electrones secundarios puedan interactuar con el material. Una vez en los portamuestras, se les coloca un recubrimiento conductor de Au o de C, de tal forma que queden con una pequeña película de dicho recubrimiento. El recubrimiento se lleva a cabo con un aparato marca EMS (para recubrimiento con Au) y uno marca Pelco CC-7A (para recubrimiento con carbón).

Esta película les permitirá a los electrones secundarios o retrodispersos poder viajar por el material e interactuar con los electrones de su banda conductora y obtener buenas imágenes, así como poder hacer un mejor análisis elemental. El recubrimiento no debe de interferir con los elementos a determinar en las muestras, es decir, no debe de interferir ni cubrir las señales del elemento a buscar (elementos muy cercanos o adyacentes de la misma familia o grupo en la tabla periódica). Las imágenes obtenidas darán información sobre la morfología, la superficie y el tamaño de las partículas. Para tener una mejor idea del tamaño y saber si son mono o polidispersas se observan varias partes del portamuestras. Las figuras 2.7 y 2.8 muestran los equipos para recubrir las muestras de Au y de C respectivamente.



Figura 2.7 Equipo para recubrir las muestras con oro

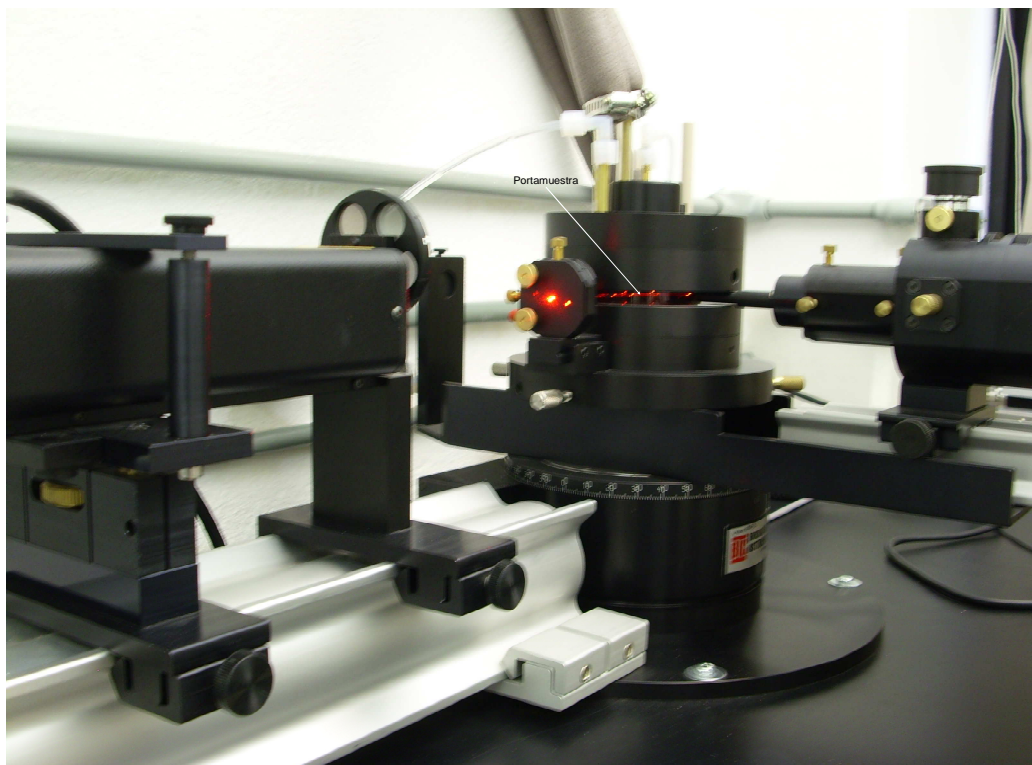


Figura 2.8 Equipo para recubrir las muestras con carbón

2.1.4 Análisis de dispersión dinámica de la luz (DLS)

El tamaño promedio de todo el intervalo de partículas formadas también se puede ver en el equipo de dispersión dinámica de la luz, y para esto se procedió llevar la solución preparada originalmente para su análisis en este equipo. Para esto se toma una con una pipeta Pasteur o un tubo capilar una pequeña muestra homogénea de la solución original y se deja caer en una celda de cuarzo. La muestra debe dispersarse mediante agitación ligera de tal forma que se pueda ver una suspensión de partículas que permita el libre paso de un rayo laser a través de ellas. La figura 2.9 muestra el equipo y la forma en que el rayo laser llega al portamuestras. El equipo es un Brookhaven modelo BI-APD.

Figura 2.9 Equipo de dispersión de luz para medir tamaño de partícula



Por otro lado, la muestra debe estar lo más limpia posible de partículas ajenas a las preparadas como puede ser polvo, fibras de papel u otra partícula que cause interferencia en la lectura. Sobretudo porque cualquier otra partícula ajena por lo general tiene un tamaño superior a las partículas formadas. Los datos se leen en una computadora que muestra por medio de un software, las ecuaciones que utiliza para medir el promedio de las partículas, los porcentajes de cada una de las partículas que

está presente en la muestra y su frecuencia, tomando como referencia el mayor valor obtenido para el tamaño de partícula.

2.1.5 Análisis de SBET

Una vez que se sabe el tamaño promedio de las partículas o bien en su caso, que porcentaje de ellas tiene una mayor frecuencia en la solución preparada, se procede a hacer un estudio para saber cuál es el área que tiene el material por cada gramo preparado, así como el volumen y el tamaño de sus poros. Esto se determina por medio de isotermas de adsorción-desorción a 77°K. Las muestras se degasifican a 543 °K en una atmósfera de vacío durante 5 horas. El volumen del N₂ adsorbido se normaliza a temperatura y presión estándar. El área superficial específica (SBET) fue calculada por la ecuación B.E.T. aplicada al intervalo de presiones relativas $0.05 < P/P_0 < 0.30$. El diámetro promedio del poro fue calculado aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (B.J..H.) a las dos secciones de las isotermas de adsorción de N₂. El volumen acumulativo del poro fue obtenido de las isotermas a $P/P_0 = 0.99$

2.1.6 Funcionalización de las partículas

Una vez obtenidas las partículas y caracterizadas es necesario funcionalizarlas. Para esto, existen tres formas de hacerlo. En el primer caso se agregan en un vaso de precipitado medio gramo de las partículas junto con media mol de metanol. Se aplica una agitación moderada para dispersar las partículas en el solvente. Posteriormente, se agregan al vaso de precipitado 0.17 mol de agua desionizada y 2 ó 3 gotas de ácido clorhídrico (catalizador), así como el reactivo que contiene el grupo funcional -SH.

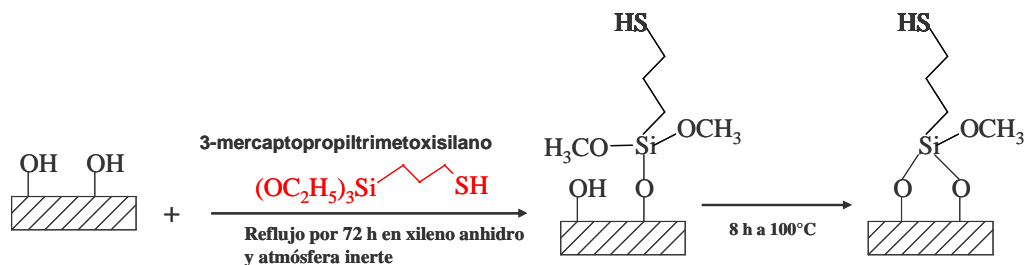
El compuesto a utilizar fue el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, ya que es una molécula pequeña y no muy compleja, además de contar con una base por donde dicha molécula se adherirá a las partículas y que consta de un átomo de Si y 3 moléculas metoxi (silanización). La silanización, es la forma más simple de que una molécula con este grupo de átomos se adhiera a una superficie con una gran cantidad de grupos silanos (-Si-OH) en su superficie [31]. La agitación continúa por tiempo aproximado de 2 horas, evitando la pérdida del solvente. El material funcionalizado se enjuaga varias veces (unas 3 ó 4) con 50 mL de metanol para remover los residuos del compuesto utilizado.

Otra forma de funcionalizar las partículas es agregar el compuesto con el grupo funcional al matraz donde se están formando las partículas. Para esto se coloca en un matraz 1.202 moles de etanol y 0.035 moles de TEOS y se procede a agitarlos suavemente para obtener una solución homogénea. En otro matraz se colocan 0.515 moles de etanol, 0.555 moles de agua y 0.09 moles de hidróxido de amonio. El contenido de este último matraz se agrega al primero y se espera a la formación del sol, es decir, una solución tipo coloidal en la que las partículas de sílica se comienzan a formar. Después de una media hora se agrega al matraz 0.005 moles de MPTS. De esta forma el MPTS se adhiere a la superficie de las partículas que ya se formaron. Se deja en agitación por 24 horas y posteriormente, como en el caso anterior, se lava el material varias veces para eliminar los residuos del reactivo con el grupo tiol.

La última forma de funcionalizar las partículas es utilizando calor y un solvente diferente al utilizado en los dos casos anteriores. Para esto se coloca en un matraz de 3 bocas, 2 gramos de partículas y 150 mL de xileno, se agita suavemente para que las partículas se dispersen en el solvente mientras se inicia el calentamiento de esta mezcla. Al mismo tiempo se agregan muy lentamente (gota a gota) 0.75 mL (4 mmol) de MPTS, y una vez agregado todo el reactivo, se aumenta la agitación de la solución. La temperatura se lleva hasta el punto de ebullición del solvente (aprox. 144°C), por lo que en una de las bocas del matraz se coloca un refrigerante para que toda la solución permanezca en reflujo.

Se introduce en una de las bocas del matraz un termómetro para medir la temperatura del líquido, mientras que por la otra boca se introduce una manguera y un tubo de vidrio conectado a una línea de nitrógeno gaseoso. De esta forma, se tiene una atmósfera seca e inerte. Todo el sistema permanece en estas condiciones por 72 horas. Después de enfriarse, el sólido se filtra en un filtro Gooch de poro fino, y posteriormente lavado con xileno y acetona hasta que la solución filtrada no de positivo para los grupos tiol. Por último, el polvo se seca en una estufa a una temperatura de 100°C. La figura 2.10 muestra de manera esquemática este último proceso.

Figura 2.10 Modificación superficial de las partículas de silicio con un grupo mercaptano



Arakaki L., Airoidi C., 2000

2.1.7 Material de referencia a utilizar

Se utilizará carbón activado comercial como material de referencia para compararlo con la remoción que tengan las partículas funcionalizadas. La cantidad utilizada será la misma que de partículas, de esta forma se comparará gramo por gramo

2.1.8 Metal a remover

A falta de una fuente industrial de mercurio de donde se pudieran obtener muestras de agua contaminada con este metal, se procedió a agregarlo a agua residual obtenida de una planta de tratamiento. Para esto se prepararon soluciones de Hg^{+2} con concentraciones 0.03 ppm. Se consideró una concentración de Hg de ese valor, primero porque es de 1.5 a 6 veces mayor a los límites máximos permisibles para su descarga en cuerpos de agua (ríos, embalses naturales y artificiales y aguas costeras), con lo cual ya se considera un valor alto y que podría ser considerado ya un problema grave de contaminación. En segundo lugar, porque ese valor se puede leer de manera directa en los equipos de análisis (Absorción Atómica o ICPMS) sin necesidad de hacer disoluciones, con lo cual se realiza el trabajo en un menor tiempo posible.

Si bien cualquiera de las dos técnicas para el análisis de Hg recomienda acidificar las muestras con el fin de mantener los iones disueltos, dichas soluciones no se acidificaban. El hecho de no agregar ácido fue con el fin de realizar los experimentos lo más apegado a lo que sería en la realidad, además de que las soluciones se preparaban el mismo día y una hora antes de que iniciaran las pruebas, para que el mercurio no se adhiriera a las paredes del recipiente donde era preparado. Aunque, hay que recalcar que las muestras que se mandaban a su análisis sí se acidificaban con 1 ó 2 gotas de ácido nítrico ultrapuro (concentraciones menores a 0.1 ppb de metales pesados).

2.1.9 Características del agua residual

El agua residual con la que se trabajará para la remoción del Hg es agua residual tratada que ya pasó por un tratamiento secundario. Por esta razón, toda la materia orgánica está mineralizada y se tienen una gran cantidad de iones disueltos y alguna cantidad de sólidos suspendidos. La tabla 2.3 muestra las características del agua utilizada. Se puede ver en esta tabla que todos los metales pesados están por debajo de lo que marca la norma. De ahí la necesidad de agregarle mercurio de manera artificial.

Tabla 2.3 Características del agua utilizada por la remoción del Hg

PARÁMETRO	RESULTADO	INCERTIDUMBRE	UNIDADES	MÁXIMO PERMISIBLE*
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)	19.9	±1.32	mg/L	75
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	12.0	±1.6	mg/L	75
Sólidos Sedimentables (SS)	<0.1	±0.1	mg/L	1.00
Grasas y Aceites	6.3	±0.5	mg/L	15.0
pH ¹	7.4	±0.02	Unidades de pH	5 a 10
Temperatura ¹	21.9	±0.1	mg/L	75
Fósforo Total	5.754	±0.033	mg/L	20.00
NMP-Fecales	6061.4	-----	NMP/100M	1000.0
Huevos de Helminto	Ausentes	-----	Org/L	5
Nitrógeno Total	26.2	±0.028	mg/L	40
Cianuros	<0.0091	-----	mg/L	2.0
Arsénico	<0.008	-----	mg/L	0.2
Mercurio	<0.001	-----	mg/L	0.005
Cadmio	<0.050	-----	mg/L	0.05
Cromo	<0.200	-----	mg/L	0.5
Cobre	<0.100	-----	mg/L	4.0
Níquel	<0.200	-----	mg/L	2.0
Plomo	<0.200	-----	mg/L	5.0
Zinc	<0.100	-----	mg/L	10
Materia Flotante	-----	-----		Ausente

¹ Datos obtenidos en el lugar de muestreo

*Depende del cuerpo receptor (NOM-001-ECOL-97)

2.2 Experimentación

La experimentación consistió, a grandes rasgos, en tomar alícuotas cada determinado tiempo, de matraces que contenían agua residual con partículas funcionalizadas. A continuación se describe el procedimiento que se siguió.

Los experimentos se llevaron a cabo iniciando con la preparación del agua residual tratada y agregándole el mercurio. Para esto, en un matraz aforado de 2 litros se agregaba agua residual y se añadió Hg^{+2} en una cantidad tal que se tuviera una concentración de 0.03 ppm. Utilizando la ecuación $C_1V_1=C_2V_2$, la cantidad agregada de mercurio fue en este caso de 0.06 mL de una botella con concentración de 1000 ppm. Para evitar que se tomaran alícuotas de un solo matraz, influyendo con esto en el volumen total (volumen variable) y hacer más complicado el experimento, se determinó utilizar 6 matraces Erlenmeyer de 250 mL y tomar un volumen fijo de cada uno en determinado tiempo y sin volver a tomar volumen alguno de los mismos.

De esta manera, en los 6 matraces se colocó la misma cantidad de agua residual y mercurio (200 mL), así como la misma cantidad de partículas funcionalizadas (0.03 g). En 5 de ellos se tomaron alícuotas a los 5, 10, 20, 40 y 60 minutos respectivamente, y el sexto matraz fue un matraz “testigo”, en el que se tomó una alícuota al mismo tiempo que se tomaba el del último matraz (a los 60 minutos). En teoría, la cantidad de mercurio presente en el último de los matraces, sería la misma que en la de matraz “testigo”.

Se tomaron dos alícuotas de cada matraz con una jeringa de 20 mL, por lo que la cantidad que se utilizó para mandar a su análisis fue de 40 mL. Inmediatamente después de tomarse, las alícuotas se filtraban en filtros de membrana de 220 nm de diámetro de poro, y de manera también inmediata, se les añadía una gota de ácido nítrico ultrapuro (Ultrex). De esta forma, los iones se mantenían disueltos en la muestra, además de que con esta acción no se le agregaba iones metálicos de ninguna especie al agua residual. Las figuras 2.11 a 2.14 muestran la forma en que se colocaron los matraces. En la figura 2.11 se puede ver la diferencia de sólidos suspendidos entre el agua residual (izquierda) y la potable (derecha).



Figura 2.11 Agua residual preparada con Hg y lista para ser vertida en los matraces



Figura 2.12 Inicio de agitación



Figura 2.13 Filtración a los 5 minutos



Figura 2.14 Filtración de todas las muestras recolectadas a los 60 minutos

Debido a que con el arreglo anterior no se sabía cual era la carga que soportaban las partículas con Hg (en que momento se saturaban) fue necesario aumentar el tiempo de residencia de las partículas en los matraces, por lo que se agregaron otros 3, aumentando con esto 1 hr y media mas el tiempo de contacto. Los tiempos a los que se tomaron las siguientes alícuotas fueron a los 90, 120 y 150 minutos. La muestra “testigo” se siguió conservando y se tomó la alícuota al mismo tiempo que se tomaba la de los 150 minutos.

Los tubos en la gradilla que se muestran en la figura 2.14 se mandaban de manera directa e inmediata un equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica. Dicho equipo es de la marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 300.

Capítulo 3

RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Las partículas

3.1.1 Resultados obtenidos por SEM

Si bien en la parte experimental se mencionan cantidades específicas de reactivos para la formación de las partículas a utilizar, se hicieron varios experimentos para formar diferentes tamaños de partículas y se eligió el lote que estuviera más homogéneo en el diámetro. Las figuras 3.1 y 3.2, muestran el tamaño aproximado y la uniformidad en el diámetro de las partículas del lote elegido para las pruebas. Éstas se tomaron directamente de los matraces una vez formadas y se lavaron posteriormente con etanol y se secaron a 80°C durante un lapso de 8 horas.

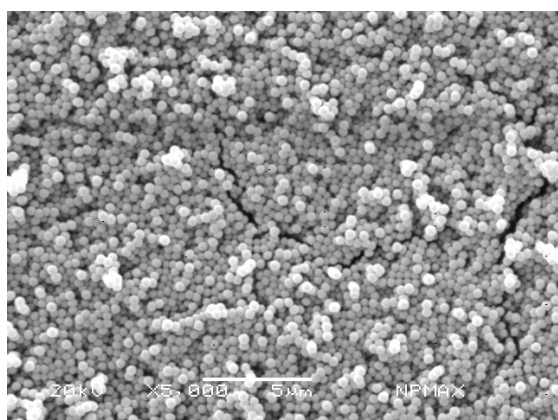


Figura 3.1

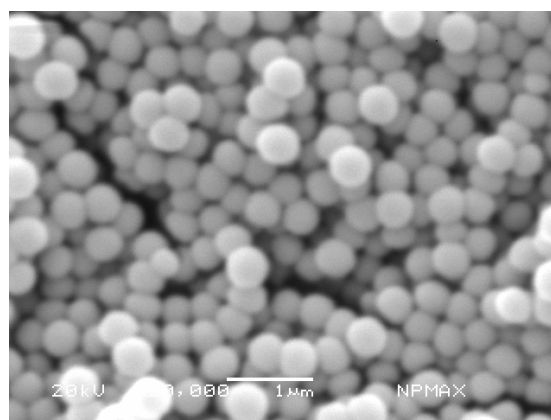


Figura 3.2

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran una buena monodispersión, esto, independientemente de que en el proceso de lavado, algunas de las partículas más pequeñas se eliminan al pasar por el filtro Gooch que se utiliza para tal fin. Lo que si se puede ver claramente es que la superficie de las partículas es “lisa”, es decir sin estrías o grietas. Esto quiere decir que las partículas no se fracturaron durante su formación y lavado, y presentan una gran resistencia mecánica.

3.1.2 Resultados obtenidos por DLS

La información proporcionada por la técnica de Dispersión Dinámica de la Luz (LDS) da cuenta de que existen en general dos tamaños de partículas que fueron

utilizadas en los experimentos, pero, dentro de esos dos grupos, existen a su vez pequeñas variaciones en los diámetros, el diámetro promedio dado por el equipo fue de 178.2 nm. La figura 3.3 muestra el histograma obtenido del intervalo de diámetros de las partículas utilizadas en los experimentos. El eje de las ordenadas es adimensional, mientras que el de las abscisas es lineal, aunque no proporcional.

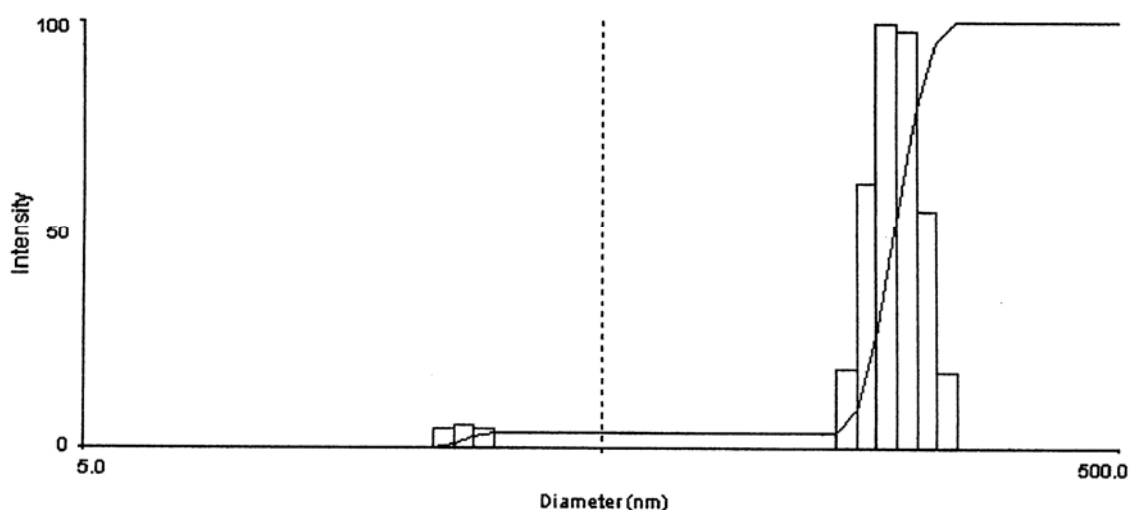


Figura 3.3 Distribución de diámetro vs intensidad o frecuencia de cada uno

Por otra parte, la tabla 3.1 muestra en tres columnas, lo representado en la figura 3.3: el diámetro, la frecuencia con que se repite dicho diámetro y la frecuencia acumulada.

Tabla 3.1 Distribución de diámetros obtenidos de partículas preparadas

d	G(d)	C(d)	d	G(d)	C(d)	d	G(d)	C(d)
18.96	0	0	50.51	0	4	134.57	0	4
20.73	0	0	55.22	0	4	147.11	19	9
22.66	0	0	60.36	0	4	160.82	62	26
24.77	4	1	65.99	0	4	175.80	100	53
27.08	5	3	72.14	0	4	192.18	98	80
29.60	4	4	78.86	0	4	210.09	56	95
32.36	0	4	86.20	0	4	229.66	18	100
35.37	0	4	94.24	0	4	251.06	0	100
38.67	0	4	103.01	0	4	123.10	0	100
42.27	0	4	112.61	0	4	112.61	0	100
46.21	0	4	123.10	0	4	123.10	0	100

Centrándose en el histograma y basándose en la tabla, se ve claramente la división de los diámetros en dos clases. En el primer grupo existen 3 tamaños de partícula que varían de los 24 a los 29 nm. Tal intervalo de tamaños y el porcentaje que representan del total (4%) permite descartarlos y no tomarlos en cuenta para los resultados finales, por lo que, se consideran como nulos o inexistentes.

Por otro lado, se tiene otra parte del histograma en el que se encuentra el 96% de los diámetros obtenidos para las partículas, que a la vez, se divide en 6 partes, con una diferencia entre la primera y la última parte de casi 82 nm, aunque las frecuencias entre cada una de las 6 partes varíe considerablemente. Si se eliminan también los dos extremos de esta parte del histograma se tendrá una parte muy representativa del tamaño promedio de todas las partículas, con un promedio de 184 nm para el total de las partículas utilizadas. Aunque el diámetro promedio obtenido por el equipo fue de 178.2 nm, éste no varía mucho con respecto al considerado.

El tiempo de lectura para la medición del diámetro fue de 10 segundos, con un error global de 7.852×10^{-4} y el equipo utilizó 4 algoritmos para medir el error y ajustar la mejor curva con: una ecuación lineal, una cuadrática, una cúbica y una cuártica, obteniéndose menores errores en el siguiente orden de menor a mayor: cúbica, cuadrática, cuártica y lineal respectivamente. Esto indica que el tamaño del error es mucho menor si se ajustan los valores a una ecuación cúbica.

3.1.3 Resultados obtenidos por SBET

Se realizaron estudios de adsorción-desorción a los materiales utilizados en el presente trabajo. Por un lado, están las partículas que se formaron para funcionalizarlas y en donde se utilizaron dos grupos funcionales: un grupo mercaptano para la remoción de Hg, así como un grupo amino para remoción de Cr. Este último fue utilizado desde el inicio del proyecto, como se verá en el siguiente capítulo. Por otro lado, se realizó el análisis de SBET en dos materiales muy porosos y que sirven como base a catalizadores, por lo que tienen un área superficial muy grande. Están hechos con el mismo proceso sol-gel, pero con una técnica ex profeso para obtener un número muy grande de poros en su estructura. Los materiales con gran área superficial están etiquetados como “X” y “X1”, las partículas utilizadas para el presente proyecto están etiquetadas como “NPMAX” y, una vez funcionalizadas con mercaptano y un grupo amino, se etiquetaron como “P + MAP + Δ ” y “P + AP + Δ ” respectivamente. Los

materiales con gran área superficial sirvieron solamente como referencia para comparar las áreas obtenidas de los materiales utilizados.

La figura 3.4 muestra los estudios de SBET de los 5 materiales mencionados. Se puede ver claramente como los materiales X y X1 tienen un área mucho mayor al de las partículas formadas (NPMAX) y, todavía mayor al de las partículas funcionalizadas. Esto suena lógico si se considera que las partículas, una vez funcionalizadas, tienen una menor área debido a que los poros y el área superficial son ocupados por las moléculas orgánicas que se adhieren a su superficie. Por último, se puede ver como las partículas funcionalizadas con el grupo amino tienen un área un poco mayor que las que se funcionalizaron con mercaptano.

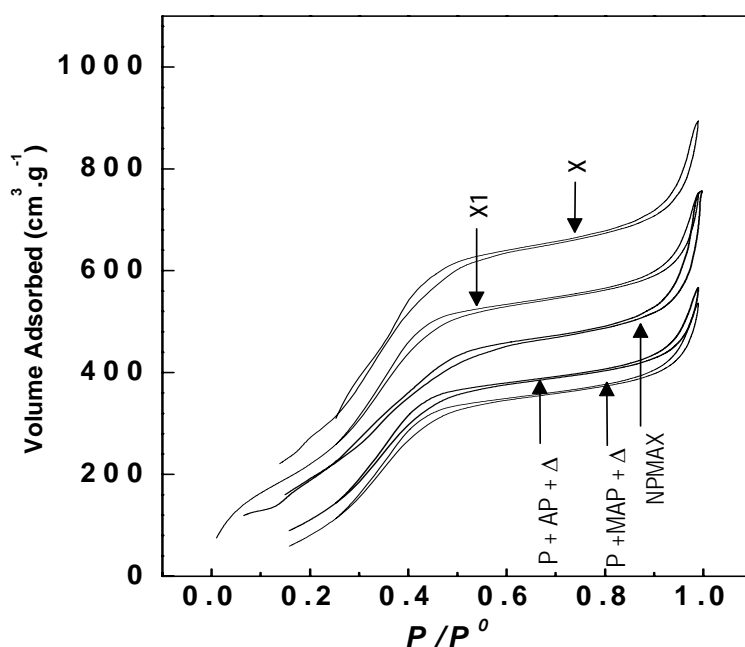


Figura 3.4 Estudios de SBET para partículas de SiO₂ y ya funcionalizadas

Estos resultados contrastan con los obtenidos de manera experimental tal y como se muestra en la tabla 3.2, que da cuenta del área superficial de cada material, así como el diámetro de su poro y el volumen ocupado por el mismo, por cada gramo de material.

Tabla 3.2 Resultados obtenidos por estudio de SBET para 5 materiales

Muestra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
X	987	40	1.89
X1	965	39	1.81
NPMAX	363	19	0.81
P + MAP + Δ	71	10	0.58
P + AP + Δ	82	9	0.49

De la tabla anterior se puede ver que las partículas tienen un área superficial grande, eso quiere decir que no son muy compactas, pero, por otro lado, su diámetro de poro es muy pequeño y cae dentro de la clasificación de material microporoso (poros menores a 2 nm).

3.2 Funcionalización de las partículas (análisis de espectroscopía IR, RAMAN)

3.2.1 Análisis IR de partículas sin funcionalizar

Una vez que se sabe el tamaño aproximado de las partículas, el área superficial con que cuenta y la textura que tiene (tamaño y forma de poro) se procede a identificar los grupos funcionales que tiene en su superficie. Para esto se procede a realizar un estudio de espectroscopia de IR. De principio se sabe que las partículas están formadas de óxido de silicio y agua molecular y adsorbida, por lo que se espera que los grupos funcionales correspondientes a esos compuestos, aparezcan en el espectro. La figura 3.5 muestra el espectro de IR de las partículas de SiO₂.

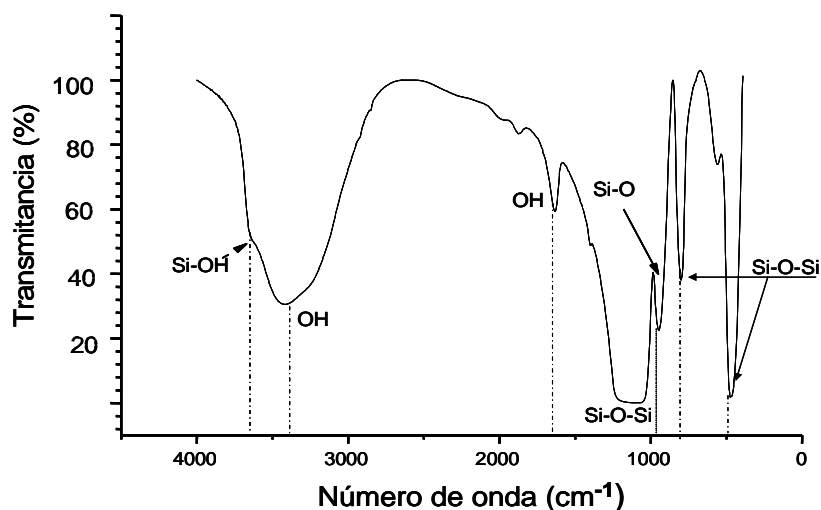


Figura 3.5 Espectro de IR de partículas de óxido de silicio

Comenzando de izquierda a derecha, se puede ver en la figura 3.5 una pequeña protuberancia que tiene su centro en los 3650 cm^{-1} . Esta banda está en general, en el intervalo que va de los 3700 a los 3200 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos funcionales silanol (Si-OH). Se considera que existen en la superficie de las partículas, una gran cantidad de grupos silanol, que están lo bastante juntos como para formar enlaces de hidrógeno entre ellos. Esto se puede confirmar por el pico que aparece cerca de los 3350 cm^{-1} , el cual corresponde precisamente a los enlaces de hidrógeno entre los silanoles. Además, la banda mencionado al inicio está por debajo de los 3738 cm^{-1} , el cual corresponde a grupos silanoles aislados, lo cual no es el caso en esta situación [69].

Los silanoles de la superficie también dan lugar a bandas de tensión -OH, que están también en el intervalo de los 3700 a los 3200 cm^{-1} y que, corresponden igualmente al agua absorbida por el material. La banda correspondiente a esta agua absorbida se encuentra en los 3350 cm^{-1} , por lo que esta banda representa entonces, tanto los enlaces de hidrógeno entre silanoles como el agua absorbida por el material. En lo que respecta al agua molecular contenida en el material, esta se puede identificar por medio del pico que se encuentra aproximadamente en los 1630 cm^{-1} [69].

En lo que respecta a los enlaces Si-O-Si, estos se pueden localizar en la región de bajos números de onda. Así, en el intervalo que va de los 1200 a los 1000 cm^{-1} se pueden observar las vibraciones asimétricas de tensión correspondientes a las cadenas Si-O-Si de los grupos silanol, y que en la figura 3.5 se ve como una banda de punta “chata” bastante extensa en su forma vertical, que abarca el intervalo antes mencionado. Quizás un exceso en la concentración de las partículas formadas en la pastilla de análisis, hizo que no se formara una punta en esta banda, pero que debería de estar aproximadamente en los 1085 cm^{-1} . Por otro lado, las vibraciones simétricas de tensión de esta misma cadena se pueden observar en la banda que se forma en aproximadamente 800 cm^{-1} [69]. En contraparte, las vibraciones de torsión de esta misma cadena se pueden ver claramente en una banda que está aproximadamente en los 460 cm^{-1} [69, 70].

Por último, las vibraciones de tensión del arreglo Si-O se puede ver como un apéndice que sobresale de la banda de 1200 a 1000 cm^{-1} , y es una banda que se encuentra aproximadamente en los 950 cm^{-1} [69].

3.2.2 Análisis IR de partículas funcionalizadas

3.2.2.1 Análisis de las bandas del MPTS

La figura 3.6 muestra 3 gráficas de IR, cada una de las cuales representa, de arriba hacia abajo, la molécula orgánica que se añadió sobre las partículas, las partículas mismas y las partículas con la molécula ya quimisorbida sobre su superficie. En primer lugar se puede observar en la gráfica correspondiente al MPTS, que la banda característica del grupo funcional tiol (-SH) aparece muy débil aproximadamente a los 2560 cm^{-1} . Esto se debe a que, en comparación con los enlaces S-O en donde se pueden ver bandas muy intensas, los enlaces S-H, junto con los S-S tienen bandas muy débiles debido a sus pequeños (o inexistentes) momentos dipolares [71].

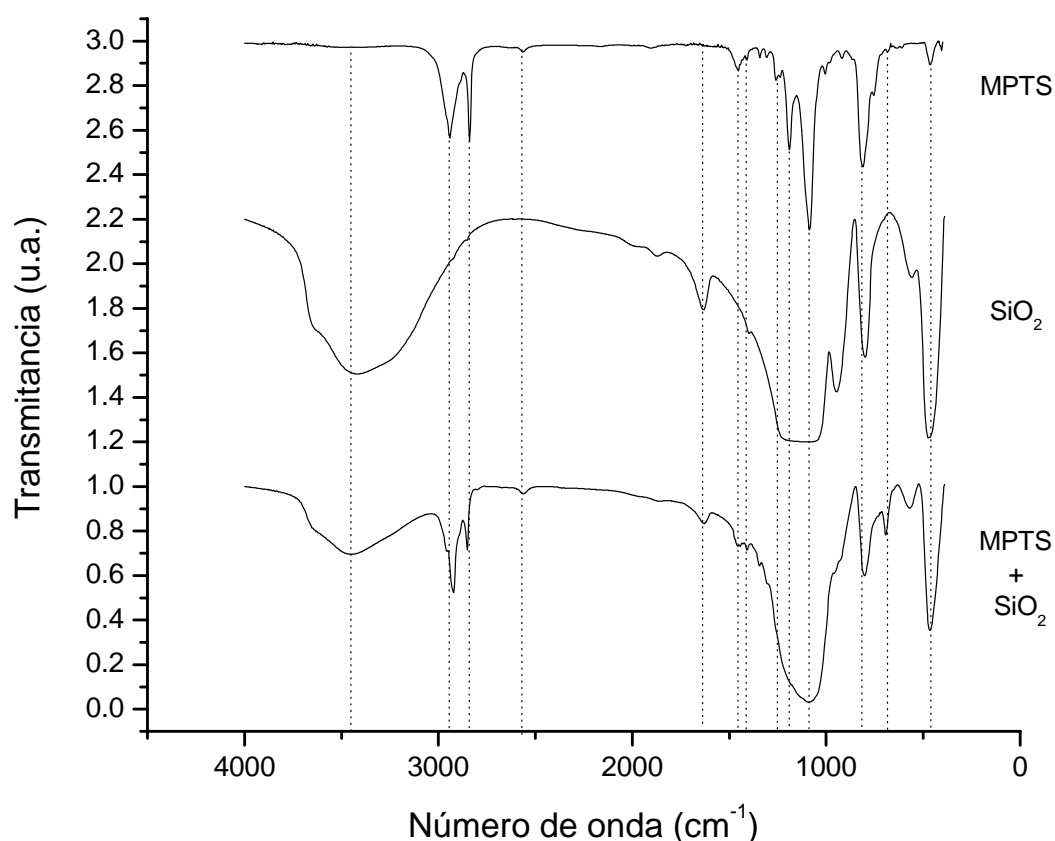


Figura 3.6 Espectro IR de partículas funcionalizadas con MPTS

En cambio, existen dos bandas muy fuertes y casi de la misma intensidad que se encuentran en los 2941 y los 2839 cm^{-1} , la primera de las cuales es una vibración asimétrica de tensión que indica la presencia de enlaces $\text{CH}_2\text{-SH}$, debido a que el grupo CH_2 próximo a un átomo de azufre no oxidado da lugar a una banda entre los 2948 y 2922 cm^{-1} [71]. La segunda banda corresponde a los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) de la

cadena alifática que une al silicio con el grupo tiol. Las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica que indican la presencia de estos últimos grupos se encuentran en las bandas que aparecen en los 2926 y los 2853 cm^{-1} respectivamente, y no varía más de $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$, razón por la cual el valor obtenido es aceptable y puede pertenecer a alguno de los dos tipos de vibración. También podría ser la señal de tensión simétrica del enlace C-S, pero está un poco más alejada del valor obtenido, ya que su intervalo va de los 2878 a los 2846 cm^{-1} [71]

Otras bandas se relacionan exclusivamente con el tipo de enlace C-S, siendo una de ellas el de una vibración de deformación y que aparece en los 1411 cm^{-1} . Esta señal es demasiado débil además de que aparece en uno de los extremos que debería contenerla (1440-1410 cm^{-1}) [70]. La otra señal que aparece es de oscilación, la cual es solo un poco más intensa que la anterior, y aparece en la banda de los 1259 cm^{-1} , aunque ésta sí se encuentra dentro de la región espectral que debería contenerla (1220-1270 cm^{-1}). Como se dijo en el primer párrafo, estas señales son muy débiles debido a su casi inexistente momento bipolar [70].

Por su parte, las bandas correspondientes a los enlaces -Si-CH₂- aparecen con dos señales, una con intensidad débil-media y la otra muy débil. La primera aparece en la banda de los 1454 cm^{-1} como una señal de intensidad variable y que se encuentra en uno de los extremos de la región espectral que debería contenerla (1415-1455 cm^{-1}) [71]. La otra señal es demasiado débil y aparece en los 684 cm^{-1} y es característica de los compuestos de cadena lineal, cuya absorción entre los 760-670 cm^{-1} se debe a las vibraciones de torsión de los grupos -CH₂- [69].

Por último, las bandas correspondientes a los enlaces Si-O-CH₃ aparecen en 3 señales muy intensas. La primera corresponde de manera general a los grupos Si-O-R (R=grupo alifático saturado) que tiene al menos una banda muy intensa entre los 1110-1000 cm^{-1} [70, 71] debido a una vibración asimétrica de tensión en los enlaces Si-O-C. En este caso, la banda aparece en los 1086 cm^{-1} y es la más intensa de todo el espectro. La vibración simétrica del mismo enlace se encuentra entre los 850-800 cm^{-1} , y en particular, aparece en los 810 cm^{-1} . En lo que respecta al grupo Si-O-CH₃, éste absorbe cerca de los 1820 cm^{-1} (vibración de tensión simétrica del grupo CH₃) y a los 1190 cm^{-1} (vibración de torsión de CH₃). En este caso, solamente aparece la banda correspondiente a la vibración de torsión y se encuentra específicamente en los 1191 cm^{-1} [70].

3.2.2.2 Análisis de las bandas de las partículas + MPTS

Una vez que el MPTS queda quimisorbido sobre la superficie de las partículas, las bandas se modifican en algunos casos de manera significativa, mientras que en otras, las diferencias son apenas perceptibles. En lo que respecta a los grupos hidroxilo (OH), se puede ver que la banda que va de los 3700 a los 3000 cm^{-1} disminuye de manera considerable, esto se debe en gran parte a que mucha del agua absorbida por las partículas se elimina como consecuencia de la adhesión de la molécula de MPTS y del secado que se da al material una vez funcionalizado. Por otro lado, la banda que se encuentra en los 1632 cm^{-1} también disminuye su intensidad, esto suena lógico en el sentido de que el número de grupos OH de la superficie ya no es el mismo una vez que los hidrógenos se desprenden y los oxígenos quedan unidos covalentemente con los átomos de silicio de la molécula de MPTS.

En contraparte, y con respecto a los enlaces entre la cadena alifática y el grupo tiol, existen contrastes muy marcados. Así, se tiene que para el grupo $\text{CH}_2\text{-S}$, la banda localizada en los 2941 cm^{-1} permanece materialmente con la misma intensidad, y esto también tiene sentido si se considera que la molécula de MPTS permanece intacta una vez que la molécula se adhiere a la superficie de las partículas. Para los enlaces exclusivamente entre los átomos C-S existen otras dos bandas: la que aparece en los 1411 cm^{-1} permanece igual pero se define mejor su forma, mientras que la señal de los 1259 cm^{-1} desaparece.

La señal del grupo -SH , que es el que caracteriza a la molécula permanece con la misma intensidad una vez que la molécula se adhiere a las partículas. La señal no puede ser más grande que la que tiene el compuesto puro, porque como ya se dijo, sus intensidades son débiles en el análisis de IR.

En el otro extremo de la molécula, y con respecto a las señales que indican la unión del silicio con la cadena alifática (Si-CH_2), se tiene que la banda que se localiza en los 1454 cm^{-1} no sufre modificación alguna en intensidad, aunque no está bien definida la señal. Este enlace también permanece sin cambios considerables aunque si debe existir una pequeña variación una vez que la molécula de MPTS se adhiere a las n partículas, por lo que el resultado es esperado.

Los grupos metoxi (O-CH₃) sí tienen una marcada diferencia en las partículas ya funcionalizadas. Estos ocupan un gran volumen de la molécula, y en el momento de adherirse a las partículas, uno o dos de estos grupos se desprenden, por lo que las bandas que se encuentran en los 1191 y los 1086 cm⁻¹ desaparecen y quedan integradas por una banda muy ancha que representan un gran número de cadenas compuestas de grupos siloxano (Si-O-Si) y que tiene su absorción máxima cerca de los 1085 cm⁻¹ [70]. La única señal del grupo metoxi que sobrevive es la que aparece en los 810 cm⁻¹, esto indica que la molécula utilizó 1 ó 2 grupos metoxi para adherirse a las partículas.

La banda que se encuentra en los 460 cm⁻¹ no tiene ninguna mención bibliográfica en el compuesto de MPTS, por lo que corresponderá a la estructura de las partículas. Esta banda disminuye su intensidad en aproximadamente una tercera parte con relación a la que aparece en la gráfica del SiO₂ y que corresponde a las vibraciones de torsión de los grupos siloxano (Si-O-Si) que se mencionaron en el párrafo anterior.

3.2.3 Análisis RAMAN de las partículas

El análisis de RAMAN de las partículas fue realizado debido a que esta técnica es complementaria de la técnica de IR. Así, si se tienen bandas que aparecen demasiado fuertes o débiles en alguna de las dos técnicas, es necesario corroborar con la otra técnica y asegurarse si la señal se manifiesta o no. De esta forma, se podrá confirmar si los grupos funcionales que se buscan en la muestra, realmente están presentes. En muchas ocasiones, la banda que se manifiesta con mucha fuerza en una técnica, aparece muy débil en la otra y viceversa. En la figura 3.7 se pueden ver dos gráficas, una en color más claro cuyo máximo valor alcanza las 4000 unidades de intensidad y que corresponde a las partículas formadas de SiO₂, y otra, de color más oscuro que tiene una cantidad considerable de bandas, cuyo mayor valor alcanza casi 9000 unidades de intensidad. Esta gráfica corresponde al mismo material anterior pero funcionalizado con la molécula orgánica que contiene mercaptano.

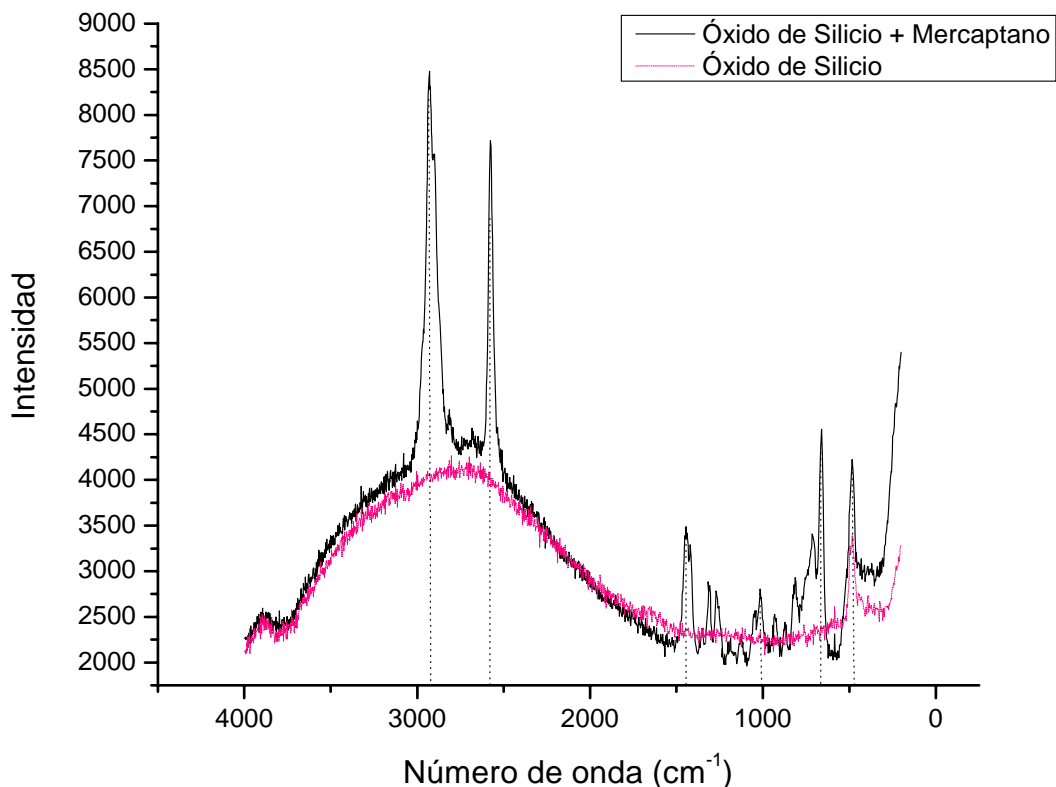


Figura 3.7 Espectro RAMAN de partículas de silicio puro y funcionalizadas

3.2.3.1 Análisis para partículas sin funcionalizar

Para el caso de la gráfica de color más claro, se puede ver una gran protuberancia que va de los 3700 a los 1600 cm^{-1} . En Raman, la región que va de los 3650 a los 3000 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión O-H. Este no es el caso, ya que la curva abarca un intervalo mucho más grande. Esta gran curva se puede deber al efecto de la luminiscencia causada por la muestra misma. La otra banda que resalta con respecto a toda la curva es la que se encuentra en los 495 cm^{-1} . Esta corresponde a la vibración de torsión simétrica de los enlaces Si-O-Si, y que se puede encontrar en el intervalo que va de los 550 a los 450 cm^{-1} [72, 73]. La vibración de torsión asimétrica de mismo enlace se debería de encontrar entre los 1100 y los 1000 cm^{-1} , pero la misma bibliografía menciona que esa señal es muy débil o inactiva [72].

3.2.3.2 Análisis de partículas funcionalizadas

Para la gráfica de color más oscuro, se puede ver claramente una serie de bandas característicos de los grupos funcionales de la molécula orgánica quimisorbida. De izquierda a derecha se puede ver en primer lugar, una banda que se encuentra en los 2925 cm^{-1} , el cual corresponde a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H de las cadenas alifáticas de la molécula orgánica. Esta banda se encuentra en una de las 3 regiones del

espectro vibracional de los compuestos orgánicos y que va de los 3700 a los 2500 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de tensión de los grupos X-H (X=C, O, N, S y los halógenos) [72]. En específico, esta banda se encuentra entre los 3000 y los 2800 cm^{-1} , además de ser una señal muy intensa y que también se manifiesta con la misma fuerza en IR.

Inmediatamente y a los 2575 cm^{-1} se muestra una banda igual de intensa que corresponde a las vibraciones de tensión de los enlaces S-H, que es el grupo que caracteriza a la molécula quimisorbida. Esta banda se muestra con una señal fuerte, en comparación con la apenas perceptible que se manifiesta en el IR. La señal se localiza en la región de los 2600 a los 2550 cm^{-1} , que se reporta en la bibliografía como una región donde se pueden localizar algunos grupos funcionales sulfurados [70, 72]. Las dos señales antes mencionadas son muy fuertes dado que son las de los grupos funcionales que quedan más “visibles” una vez que la molécula original queda adherida sobre las partículas.

La región por debajo de estos dos bandas es de una menor frecuencia y va de los 2500 a los 2000 cm^{-1} . En esta región deberían estar los grupos funcionales que exhiben vibraciones de tensión con triples enlaces, así como vibraciones de tensión asimétrica con dobles enlaces. Tampoco en esta región aparece alguna banda significativa debido a que no existen dobles enlaces en la molécula orgánica ni de la molécula con las partículas [72]

Inmediatamente, sigue una banda que se encuentra en los 1450 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación de los grupos metileno ($-\text{CH}_2$) y metilo ($-\text{CH}_3$) que se encuentran en la cadena alifática. Esta banda se encuentra en la región de los 1470 a 1400 cm^{-1} y manifiesta una intensidad mediana. Para el caso de los grupos metilo la banda que aparece corresponde a las vibraciones asimétricas [72].

Continuando hacia la región de baja frecuencia, se puede ver una banda que corresponde a los enlaces C-S, tiene una intensidad entre fuerte y mediana y se encuentra específicamente en los 665 cm^{-1} . Esta banda se encuentra en la región que va de los 790 a los 630 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de tensión entre el átomo de carbono (de una cadena alifática) y el azufre [72].

Las señales indicadas anteriormente son indicativos de que la molécula orgánica de MPTS se encuentra quimisorbida sobre la superficie de las partículas. Las dos señales grandes y las 2 medianas muestran los grupos funcionales que quedaron más “visibles”, una vez que la molécula orgánica queda adherida sobre las partículas.

3.2.3.3 Características del carbón activado

El carbón activado es un carbón comercial (Sigma-Aldrich) lavado con ácido (ácido clorhídrico) de tipo polvo fino, con una distribución de tamaño de partícula como sigue: de 10-15% del tamaño de los granos son más grandes a las 74 micras y del 70-75% del tamaño de los granos son más grandes a las 10 micras. El área superficial es calculada mediante la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) mediante la técnica de adsorción de nitrógeno y expresadas mediante una base seca, y esta es de aproximadamente 1000 m²/g de producto. Este tipo de carbón está hecho de turba, se utiliza para pruebas de cultivo celular y se considera una aproximación aceptable el que puede remover del 10 al 30 % de su propio peso. Una suspensión de este producto da al medio acuoso un pH de entre 6 y 8.

3.2.4 Concentración de azufre en las partículas

El análisis espectroscópico de las partículas funcionalizadas (IR y RAMAN) mostraron que la molécula con el grupo funcional tiol fue quimisorbida en las partículas, pero fue necesario saber en que proporción el átomo de azufre estaba presente en el material funcionalizado que se iba a añadir al agua residual. De esta forma se podría saber que cantidad de Hg se podría eliminar por lo que se realizó un análisis elemental de las partículas funcionalizadas.

Primero, se muestran en las figuras 3.8 y 3.9 dos fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) para ver como varió su morfología y/o tamaño una vez que las moléculas orgánicas modificaron su superficie.

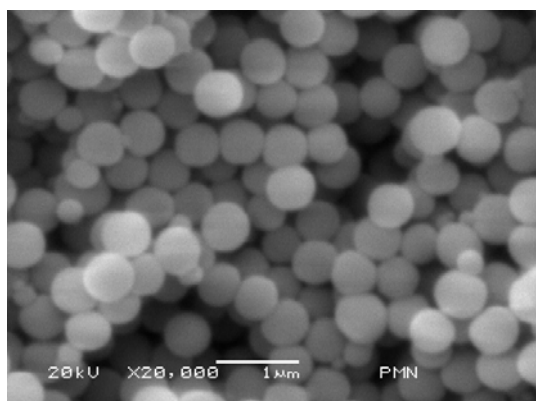


Figura 3.8

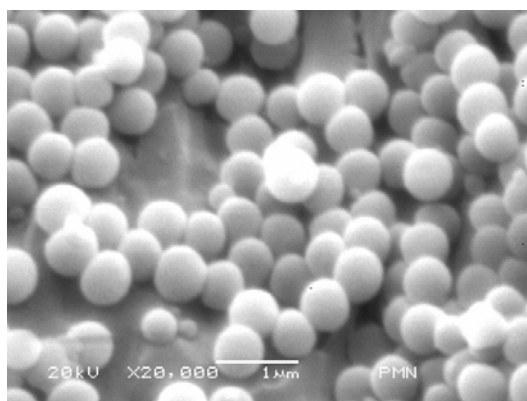


Figura 3.9

Se pueden ver en las dos figuras anteriores, como se obtuvieron partículas cuasiesféricas, con una superficie “lisa”, es decir, no se observan ni grietas ni líneas de ningún tipo que distorsionen la superficie de las mismas. El diámetro se observa un poco más grande en general, en comparación con el de las partículas iniciales de SiO₂.

Para estimar la cantidad de azufre sobre la superficie de las partículas, se tomaron lectura de varios lugares de una muestra del material preparado. Las áreas y puntos fueron elegidos al azar en dicha muestra, que fue vista al microscopio electrónico de barrido (SEM) y en donde se realizó un estudio de análisis elemental con el mismo equipo. Dicho estudio consiste en elegir un área o punto en particular, y el equipo determina de manera automática el o los elementos que se encuentran presentes así como su cantidad en peso (en porcentaje del total de la muestra).

Se tomaron las lecturas de 7 lugares de la muestra, el lugar de muestreo 1 es un área general, los siguientes 3 lugares son áreas específicas más pequeñas que por lo general abarcan a una sola partícula. Los 3 restantes son puntos tomados al azar de entre toda el área. La tabla 3.3 muestra las cantidades de azufre y otros elementos que se encontraron sobre la superficie de las partículas. Los valores se dan como porcentaje en peso y porcentaje atómico.

TABLA 3.3 Diferentes lugares de muestreo de las partículas funcionalizadas*

Lugar de muestreo	C		O		Si		S		Cu		Au	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
1	6.30	24.77	6.03	17.79	19.17	32.23	4.09	6.03	7.42	5.52	56.99	13.67

2			5.52	20.83	19.89	42.78	3.73	7.03	11.84	11.25	59.03	18.11
3			5.62	25.69	12.89	33.58	2.53	5.77	7.21	8.30	71.75	26.65
4	6.152	25.99	8.92	28.30	11.98	21.66	1.63	2.58	5.71	4.56	65.61	16.91
5			7.06	26.41	17.62	37.57	4.18	7.80	10.30	9.71	60.85	18.50
6			8.05	29.51	17.59	36.74	3.90	7.13	9.02	8.32	61.44	18.30
7			5.99	22.39	20.59	43.83	2.83	5.28	11.10	10.44	59.49	18.06

* Los datos originales se pueden consultar en los anexos

Si se realiza un promedio de las 7 lecturas del contenido de azufre en la muestra de partículas, se obtiene el valor de 3.27 % en peso o un porcentaje atómico del 5.94 %. Si se realiza el promedio por separado de las lecturas 2-4 y 5-7 se obtienen valores de 2.63 y 3.63 % en peso respectivamente. Esto quiere decir, que la evaluación del promedio de las áreas es menor, que si se hace de manera puntual, y esta última se acerca más al promedio general y al valor obtenido de toda el área elegida (lugar de muestreo 1)

La figura 3.10 corresponde al lugar de muestreo 1, y es el análisis de toda un área donde se abarcan gran cantidad de partículas. Las figuras 3.11 a 3.13 corresponden a los lugares de muestreo 2-4 y son áreas específicas de algunas de las partículas presentes en toda la muestra. Por otro lado, las figuras 3.14 a 3.16 corresponden a los lugares de muestreo 5-7 y es un análisis puntual sobre algunas de las partículas. Con este tipo de análisis elemental se trató de incluir las 3 formas de hacer un análisis elemental, por lo que se trató de abarcar desde lo más general hasta lo más particular. La presencia de Cu se debe al material del que está hecho el portamuestras, el Au se debe al recubrimiento que se les da a las muestras para proporcionar una mejor conducción de los electrones que genera el microscopio.

Sólo en dos análisis se pudo observar la presencia de carbono, y esto se debe a las cadenas alifáticas que tiene la molécula quimisorbida sobre las partículas. Las cantidades aparecidas en los dos análisis son muy parecidas, aunque con solo dos datos, no se puede inferir algo más. El oxígeno y el silicio se deben a las partículas que sirvieron como soporte para las moléculas orgánicas.

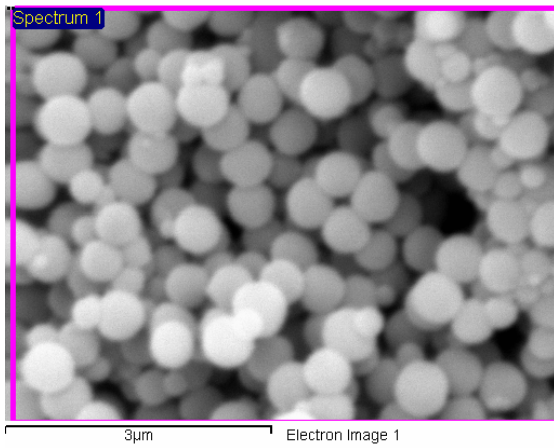


FIGURA 3.10 Lugar de muestreo 1

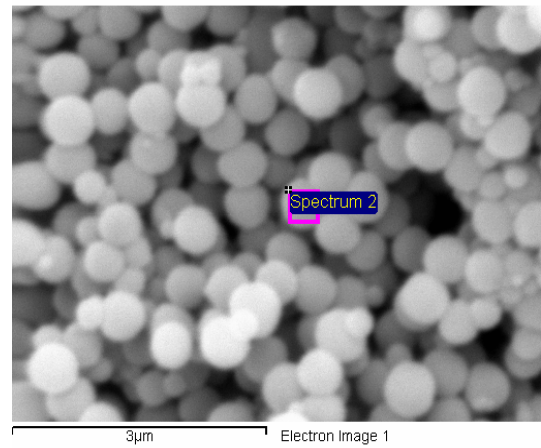


FIGURA 3.11 Lugar de muestreo 2

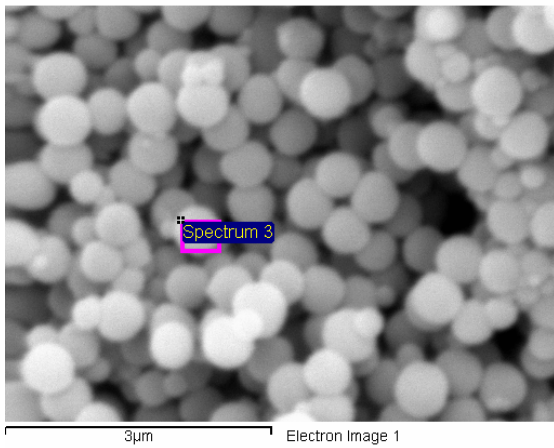


FIGURA 3.12 Lugar de muestreo 3

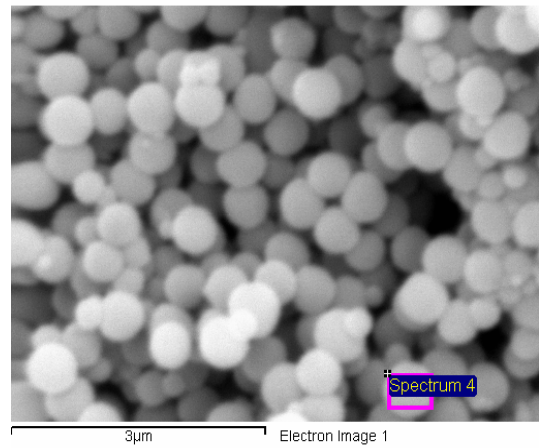


FIGURA 3.13 Lugar de muestreo 4

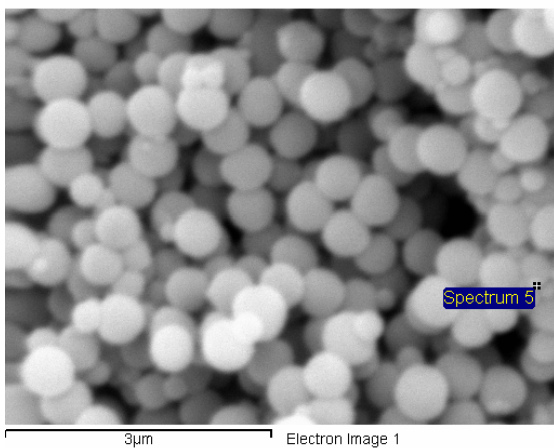


FIGURA 3.14 Lugar de muestreo 5

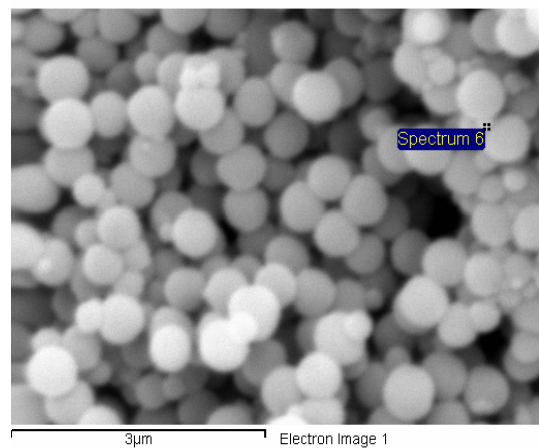


FIGURA 3.15 Lugar de muestreo 6

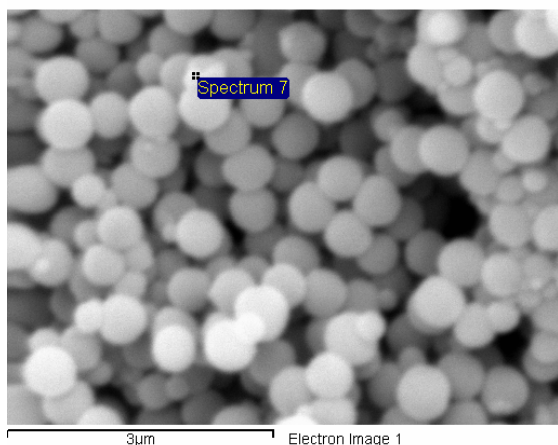


FIGURA 3.16 Lugar de muestreo 7

3.3 Experimentos

Una vez realizada la funcionalización de las partículas, así como su caracterización, se procedió a realizar los experimentos para la remoción de Hg del agua residual. Los resultados se muestran en tablas y figuras que representan tiempos de tomas de alícuotas en los diferentes matraces para comprobar si existía una remoción o no del metal.

Las tablas 3.4 y 3.5, así como las figuras 3.17 y 3.18 muestran la cantidad neta de Hg adsorbido por las partículas funcionalizadas y por el carbón activado. También se muestra la cantidad de Hg obtenido del matraz “testigo”. En primer lugar, los estándares preparados varían de un experimento a otro debido a que la limitante fue la capacidad de los matraces aforados (2 litros). En cada experimento se necesitaban de 1.2 a 1.6 litros, por lo que el restante se tenía que desechar, en este caso, almacenar en un recipiente especial. Para el siguiente experimento, se volvía a preparar la solución, generando con esto un error debido a las cantidades pequeñas de Hg concentrado que se manejaron.

3.3.1 Remoción de Hg con partículas funcionalizadas

En la tabla 3.4 se puede ver que en lo que respecta a las concentraciones de los matraces “testigo”, estos varían, aunque muy poco, debido a que son físicamente,

matraces diferentes de aquellos donde se toma la última alícuota (60, 90, 120, 150 min). Esta variación se debe a que cualquier pequeña variación en las cantidades de materiales disueltos en el agua, en la cantidad de partículas añadidas, o en la cantidad de partículas removidas durante la toma de la alícuota, pueden influir en las cantidades de Hg adsorbido. Dicho porcentaje varía entre un 0.3 y un 0.8 %. Cabe recordar que la cantidad de partículas funcionalizadas que se agregaron a cada matraz de 200 mL, fue de 0.03 g (0.15 g/L).

Tabla 3.4 Remoción de diferentes concentraciones de Hg por medio de partículas funcionalizadas

Tiempo de residencia (min)	Estándar 1 (29.31 ppb)	Estándar 2 (31.30 ppb)	Estándar 3 (30.62 ppb)	Estándar 4 (31.53 ppb)	Estándar 5 (32.10 ppb)	Estándar 6 (29.51 ppb)	Promedios (ppb)
0	29.31	31.30	30.62	31.53	32.1	29.51	30.72
5	26.95	28.35	27.3	29.25	29.73	27.83	28.23
10	26.15	27.3	25.75	28.03	27.85	26.85	26.98
20	23.62	23.8	22.36	26.32	25.47	24.63	24.36
40	21.25	20.6	19.8	22.71	21.92	23.19	21.57
60	18.75	18.07	17.75	19.05	20.15	21.23	19.16
90		17.8	17.32	18.52	19.33	19.92	18.57
120		17.68	17.03	18.25	19.33	19.63	18.38
150			16.97	18.23	19.32	19.59	18.52
Matraz “testigo”	18.69	17.79	17.08	18.15	19.17	19.65	18.42
Hg neto removido	10.56	13.62	13.65	13.30	12.78	9.92	12.30

Por otro lado, la figura 3.17 muestra los datos de la tabla 3.4 y se puede ver aquí la forma en que varían las concentraciones desde que inicia la agitación hasta que las partículas se saturan de iones Hg. Cada línea tiene una “ruta” diferente en cuanto a que las concentraciones de Hg inicial son también diferentes. En algunos tramos de cada una de las curvas se pueden ver tendencias lineales que, posteriormente y poco a poco, se convierten en líneas horizontales, indicando la saturación de las partículas al ya no poder adsorber más de lo que su capacidad les permite.

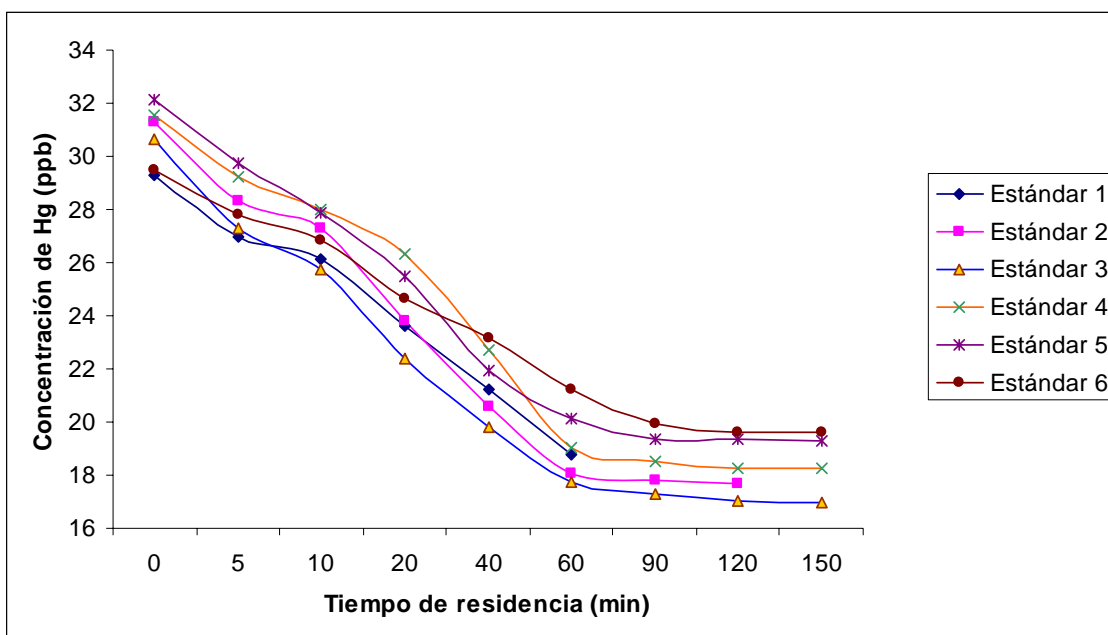


Figura 3.17 Curvas de las diferentes cantidades de Hg removidas del agua residual por las partículas funcionalizadas

Aunque las curvas no tienen un punto común de inicio, para fines prácticos existen dos pares de ellas que si pueden considerarse así: los estándares 2 y 4, así como los estándares 1 y 6. Aunque en general para todas las líneas, se puede decir que en cada experimento, la adsorción del Hg sufre muchas variaciones como para considerar que existe una dinámica o un patrón de adsorción. Lo que sí se puede decir es que para este diámetro de partículas y con una concentración específica de mercaptano en ellas, se inicia su saturación con cationes de Hg aproximadamente a los 75 minutos y posteriormente alcanza su saturación casi completa entre los 90-120 minutos.

Solamente se alcanzan a observar unas pequeñas pendientes de los estándares 3 y 6, lo cual indica que estas partículas en teoría, seguirían adsorbiendo Hg, aunque las cantidades serían insignificantes. Aún así, ninguna de las curvas llegó hasta al menos 5 ppb, que el límite máximo permisible de descarga de Hg, según la norma NOM-001.

3.3.2 Remoción de Hg con carbón activado

Para la tabla 3.5, igual que en el caso anterior, se puede observar una pequeña variación entre los matraces testigo y los últimos en tomarles alícuota. Aunque ambos matraces tienen “las mismas condiciones”, siempre la mínima diferencia en alguna de las variables impacta en el resultado final. Obviamente, para las concentraciones utilizadas (ppb), la diferencia se puede decir que es mínima, por no decir que los

resultados son iguales, sin perder de vista que la norma ha limitado la concentración de Hg en agua a 3 cifras significativas.

Comparando la cantidad promedio de Hg removido por el carbón activado con respecto a las partículas funcionalizadas, la diferencia es muy pequeña, tomando en cuenta que se están utilizando magnitudes de ppb. Aunque hay que recalcar que para concentraciones de Hg, esta diferencia puede ser significativa. Por último, se puede ver que la cantidad promedio de Hg removido es casi de 1 ppb menor a las partículas funcionalizadas, lo que es indicativo que ambos materiales trabajan casi con la misma efectividad para remover este metal del agua. Se recuerda también, que la cantidad de partículas de carbón activado utilizadas fue la misma que la de partículas funcionalizadas (0.15 g/L)

Tabla 3.5 Remoción de diferentes concentraciones de Hg en agua residual por medio de carbón activado

Tiempo de residencia (min)	Estándar 1 (28.92 ppb)	Estándar 2 (30.74 ppb)	Estándar 3 (31.07 ppb)	Estándar 4 (31.81 ppb)	Estándar 5 (31.67 ppb)	Estándar 6 (30.21ppb)	Promedios (ppb)
0	28.92	30.74	31.07	31.81	31.67	30.21	30.73
5	28.19	29.47	28.15	29.5	29.65	28.33	28.88
10	27.09	28.63	26.9	28.15	28	27.15	27.65
20	24.91	26.04	23.8	26.37	25.77	26.08	25.49
40	21.35	22.32	21.75	24.1	22.5	24.52	22.75
60	18.94	18.54	19.32	21.5	19.88	22.45	20.10
90		17.95	18.47	20.75	19.45	21.19	19.56
120		17.89	18.33	20.73	19.40	21.05	19.48
150			18.30	20.70	19.38	20.95	19.83
Matraz “testigo”	18.85	17.97	17.81	20.62	19.27	21.13	19.27
Hg neto removido	9.98	12.85	12.77	11.11	12.29	9.26	11.37

La figura 3.18 representa los datos de la tabla 3.5, y esta figura difiere de la 3.17 en el inicio de los experimentos (primeros 5 minutos), ya que en la primera figura se encuentran muy juntos y al final se “abren”, dando una diferencia entre el valor final más grande y el más pequeño de casi 3.7 ppb. De la misma forma que en la figura 3.17, la 3.18 muestra el inicio de una saturación de las partículas de carbón aproximadamente

a los 75 minutos. Cinco de las seis curvas se mantienen materialmente horizontales después de los 105 minutos, con un apequeña pendiente solamente para la solución estándar de 31.07 ppb.

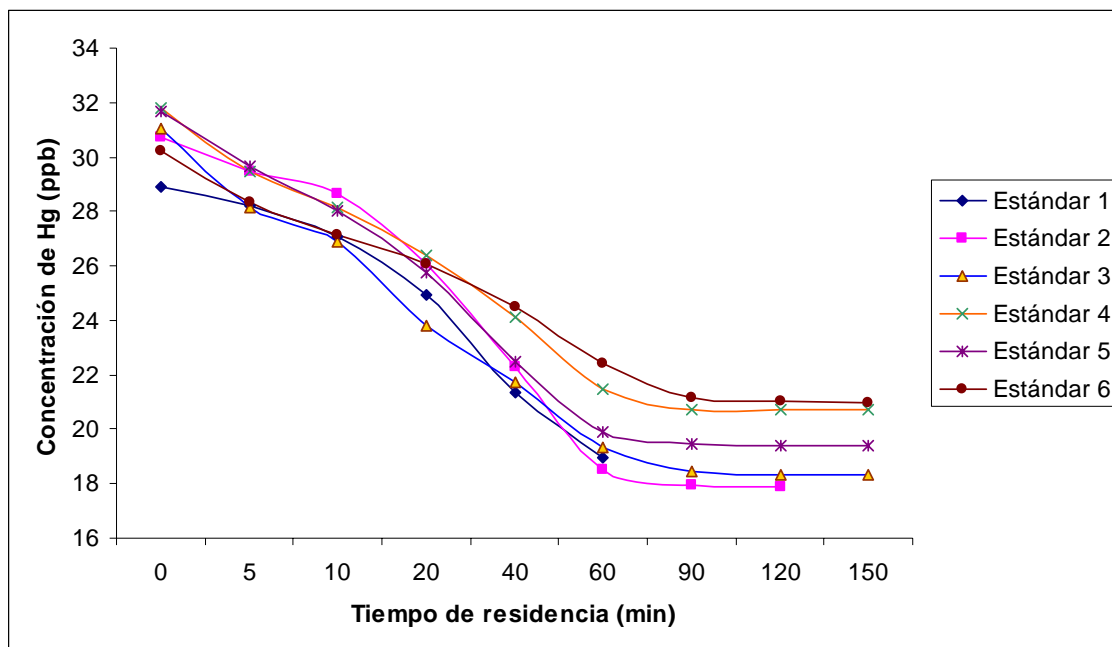


Figura 3.18 Curvas de las diferentes cantidades de Hg removidas del agua residual por carbón activado

3.3.2 Comparación de la remoción entre los dos materiales

Con los datos de la cantidad removida de Hg en el agua por los dos materiales utilizados en este proyecto, se graficará en términos más prácticos la cantidad de Hg que se remueve a cada determinado tiempo, y la cantidad de Hg remanente que queda en ese mismo lapso de tiempo.

Para esto no se utilizarán todas las curvas como en el caso anterior, sino que se hará uso de los promedios, como aparecen en las últimas columnas de las tablas 3.4 y 3.5. La figura 3.19 muestra las curvas correspondientes a estos valores, y se puede ver claramente que la diferencia de una con respecto a otra es pequeña. Salvo una pequeña variación en los primeros 10 minutos, en el resto del tiempo las curvas corren casi paralelamente. Esto implica una velocidad de remoción muy parecida de los dos materiales para una cantidad específica de Hg disuelto (30.7 ppb en promedio)

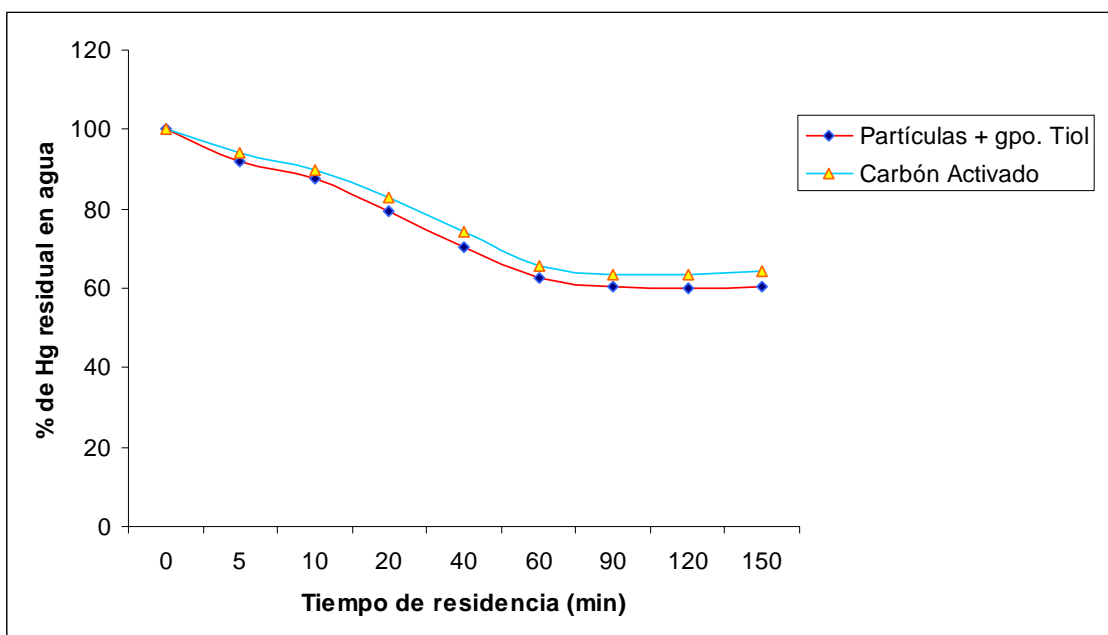


Figura 3.19 Grado de remoción de Hg en agua residual para dos tipos de materiales

3.3.3 Capacidad de remoción de los materiales utilizados

Ahora que se conoce el comportamiento de los materiales para remover el Hg del agua residual, es necesario saber cual es la capacidad de remoción del metal de cada uno de los materiales, es decir, que carga de Hg soporta cada material por cada gramo utilizado o por cada metro cuadrado del mismo. Para esto, es necesario saber que cantidad de cationes se removieron del agua residual, y relacionar después esto con la cantidad de material que se utilizó. Para cada una de las pruebas con los estándares utilizados de agua residual con Hg, se agregaron 0.03 g de partículas, por lo que se convierte la unidad utilizada (ppb) a milimoles y se divide entre la cantidad de material agregado (0.03 g de partículas o carbón activado).

Como ejemplo, se utilizará la cantidad de cationes de Hg removidos (en ppb) del Estándar 1 de partículas funcionalizadas (tabla 3.4). Las ppb se definen como los microgramos de material que están disueltos por cada litro o kilogramo de agua.

$$\frac{10.56 \cancel{\mu\text{g Hg}^{+2}}}{1000 \cancel{\mu\text{g Hg}^{+2}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mg Hg}^{+2}}}{1000 \cancel{\text{mg Hg}^{+2}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{g Hg}^{+2}}}{200.6 \cancel{\text{g Hg}^{+2}}} \cdot \frac{1 \cancel{\text{mol Hg}^{+2}}}{1 \cancel{\text{mol Hg}^{+2}}} = 0.00005 \text{ mmol Hg}^{+2}$$

Posteriormente se divide esta cantidad obtenida entre la cantidad de partículas utilizadas en cada matraz.

$$0.00005 \text{ mmol Hg}^{+2} / 0.03 \text{ g partículas} = 0.0017 \text{ mmol Hg}^{+2} / \text{g de partículas}$$

Las tablas 3.6 y 3.7 muestran las capacidades de carga de cada uno de los materiales utilizados.

Tabla 3.6 Capacidad de carga de las partículas funcionalizadas, como cantidad de cationes removidos por cada gramo de material añadido

	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	Promedio
(ppb)	10.56	13.62	13.65	13.30	12.78	9.92	12.30
(milimoles)	0.00005	0.00006	0.00006	0.00006	0.00006	0.00004	0.00006
mmol Hg ⁺² /g de partículas	0.0017	0.0022	0.0022	0.0022	0.0021	0.0016	0.0020

Tabla 3.7 Capacidad de carga del carbón activado, como cantidad de cationes removidos por cada gramo de material añadido

	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	Promedio
(ppb)	9.98	12.85	12.77	11.11	12.29	9.26	11.37
(milimoles)	0.00005	0.00006	0.00006	0.00005	0.00006	0.00004	0.00005
mmol Hg ⁺² /g de carbón	0.0016	0.0021	0.0021	0.0018	0.0020	0.0015	0.0018

Nuevamente si comparamos los promedios, la diferencia es muy pequeña en apariencia (0.0002 mmol/g partículas). En ciertos casos, este valor casi insignificante podría ser la diferencia para que un agua residual cumpla con la norma o no, considerando los valores reportados en la tabla 1.1. La diferencia también sería significativa para que el tiempo de residencia se alargara en el proceso al necesitar eliminar un poco más de cationes y cumplir con la norma.

3.3.4 Partículas después de la remoción

Si bien las partículas puras y funcionalizadas tienen una forma y estructura específica, como se puede ver en las figuras 3.1-3.2 y 3.8-3.9, en el momento de reaccionar con los cationes metálicos que se encuentran en el agua residual, varían su forma y estructura, además de que quedan embebidas en un material amorfo en el que la forma de las partículas apenas se asoma. Estos aglomerados se pueden explicar en sentido de que los cationes atrapados, junto con las moléculas quimisorbidas sobre la superficie de cada partícula, ejerce atracción sobre las partículas que las rodean. Esto, junto con algunos otros cationes presentes en el agua, como Na y Ca, forman estructuras que tienden a aglomerar las partículas hasta formar estructuras todavía más grandes con tamaños muy superiores (micras) a las partículas originales. Las figuras 3.20 a 3.25 muestran algunos ejemplos de los materiales obtenidos una vez removido el Hg del agua residual.

Lo que no se puede determinar es si todas las partículas antes de aglomerarse removieron lo más posible el Hg presente en el agua, o bien, conforme se iban saturando se iban aglomerando. Si sucedió esto último, se estaría pensando que la eficiencia de remoción fue pequeña debido a que se desperdiciaron una gran cantidad de sitios activos de cada una de las partículas. Las figuras 3.20 y 3.23 muestran diferentes tipos de aglomeración, por lo que se puede inferir que aunque pueda existir una gran selectividad por el Hg, cierta cantidad de partículas en determinados momentos removieron el metal de manera eficiente y en otras, simplemente fueron embebidas en toda la materia presente en el agua residual.

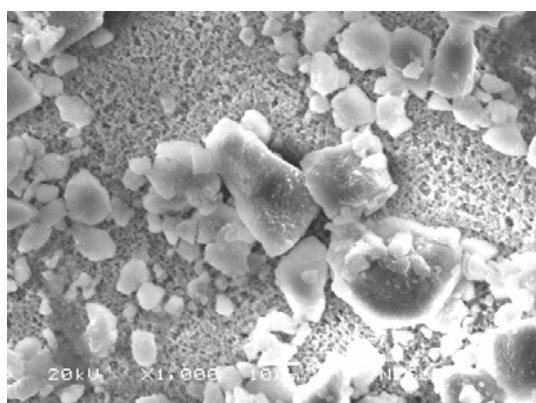


Figura 3.20

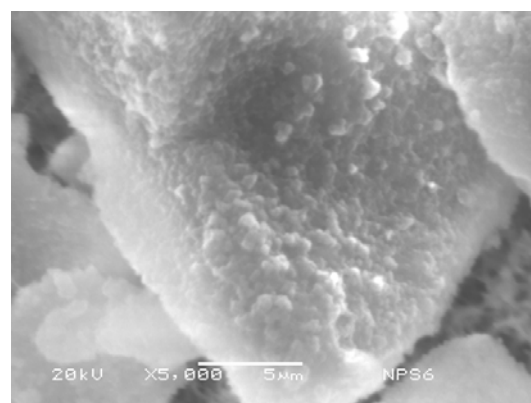


Figura 3.21

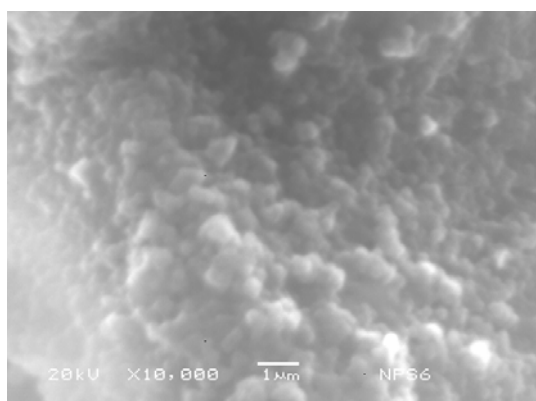


Figura 3.22

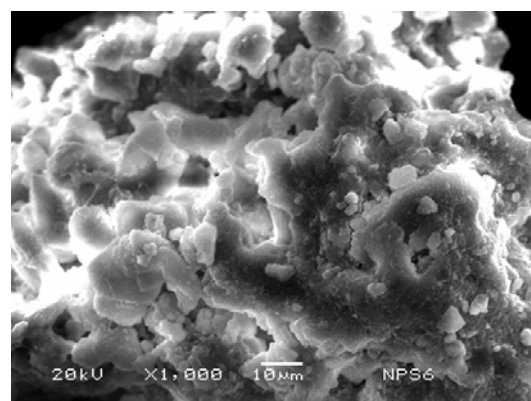


Figura 3.23

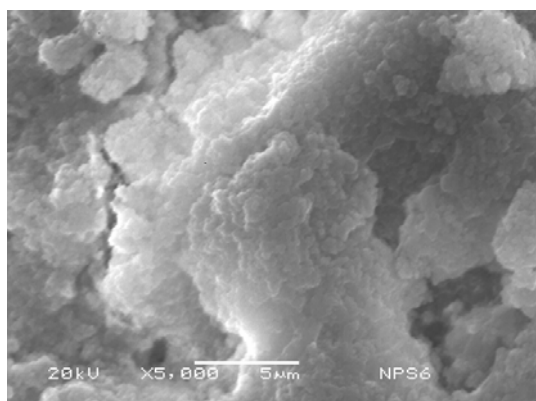


Figura 3.24

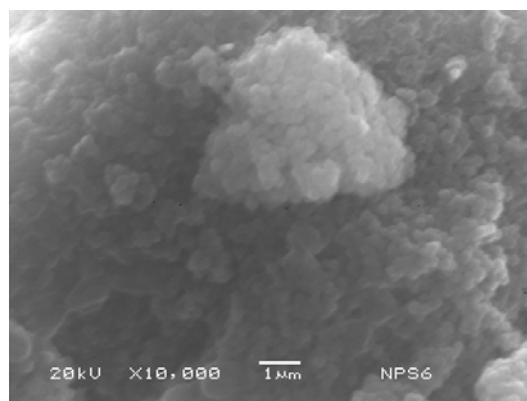


Figura 3.25

3.3.5 Análisis de adsorción de Hg sobre las partículas funcionalizadas

De la misma forma que se analizaron las partículas para saber la cantidad de azufre que existía en ellas (microanálisis elemental en el microscopio SEM), se determinó la cantidad de Hg que quedó atrapada en ellas después de ponerlas en contacto con el agua residual que contenía dicho metal pesado. Para esto, se analizó el material que quedó atrapado en las membranas utilizadas para filtrar el agua una vez que la remoción se había llevado a cabo. Se realizó el análisis a la membrana utilizada para el estándar 3 de la tabla 3.4 para un tiempo de 60 minutos. La tabla 3.8 muestra la cantidad de elementos encontrados en el análisis del material antes mencionado.

TABLA 3.8 Diferentes lugares de muestreo de partículas retenidas en las membranas utilizadas para filtrar el agua residual*

Lugar de muestreo	C		O		Si		S		Hg		Na	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
1	33.46	43.26	47.60	46.21	19.47	10.54	----	----	-0.13	-0.10	----	----
2	----	----	58.46	71.45	40.63	28.10	0.11	0.07	0.33	0.03	0.29	0.25
3	----	----	57.04	69.86	42.73	29.81	0.05	0.03	-0.19	-0.02	0.37	0.32
4	----	----	57.50	70.45	42.23	29.48	0.09	0.05	0.17	0.02	----	----
5	----	----	57.64	70.55	42.20	29.42	0.02	0.02	0.14	0.01	----	----
6	----	----	56.60	69.74	43.07	30.23	0.01	0.01	0.31	0.31	----	----
7	----	----	55.59	68.73	43.94	30.94	0.01	0.06	0.07	0.01	0.30	0.26
8	----	----	57.59	70.56	42.08	29.37	0.06	0.04	0.26	0.03	----	----

* Los datos originales se pueden consultar en los anexos

Se puede ver en primer lugar que el carbono aparece en solo una muestra, en las otras muestras no aparece debido a que se eliminó la información. Esto debido a que las muestras se cubrieron de una capa de grafito y no de Au, ya que este último elemento forma amalgamas con el Hg, de tal manera que elimina u oculta su señal cuando se quiere determinar su presencia. Los elementos como el O y el Si aparecen en una proporción 57/43 % aproximadamente. Esto varía con el 20/80 % que aparece en un material de SiO₂ puro, y esto es obvio en cuanto a que aquí mucho del material está embebido en una matriz muy diferente a la que se obtiene cuando se forman las partículas en su estado puro.

El azufre aparece en cantidades menores a las obtenidas antes de que se agregaran las partículas al agua residual. Esto se debe en parte a que quedó embebido en el volumen de los aglomerados formados, y los rayos X tienen solamente una pequeña distancia de penetración en la materia para detectar los elementos. Además de que dependiendo en que región se hiciera el análisis, podía o no aparecer el elemento buscado.

Se pueden observar por el caso del Hg, valores negativos en dos lugares, esto es indicativo que no se encontró ningún rastro de este metal. El lugar de muestreo 1 es un análisis general de toda un área, por lo que el equipo no tuvo la capacidad de detectar ningún rastro de Hg y S, este último presente en las partículas funcionalizadas. Aparte de este lugar de muestreo y el 3, los demás lugares siempre contienen algunas pequeñas cantidades de Hg. Las figuras 3.26 a 3.33 muestran los 8 lugares de muestreo indicados en la tabla 3.8.

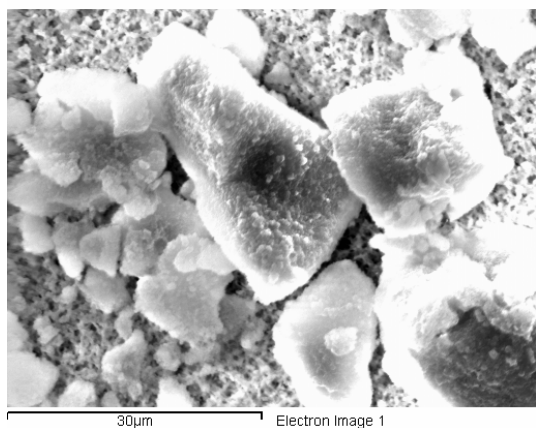


Figura 3.26 Lugar de muestreo 1 (gral)

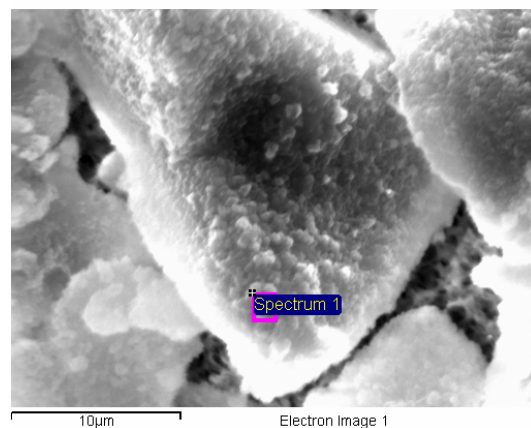


Figura 3.27 Lugar de muestreo 2

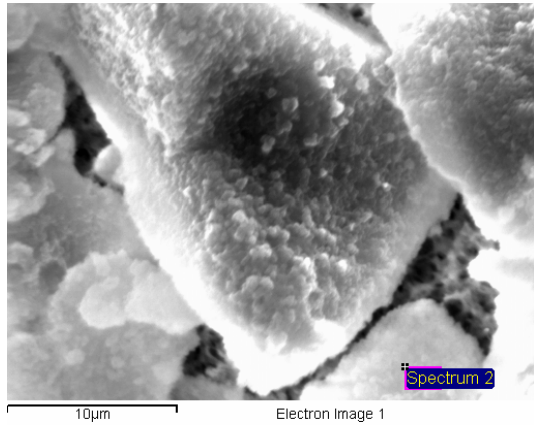


Figura 3.28 Lugar de muestreo 3

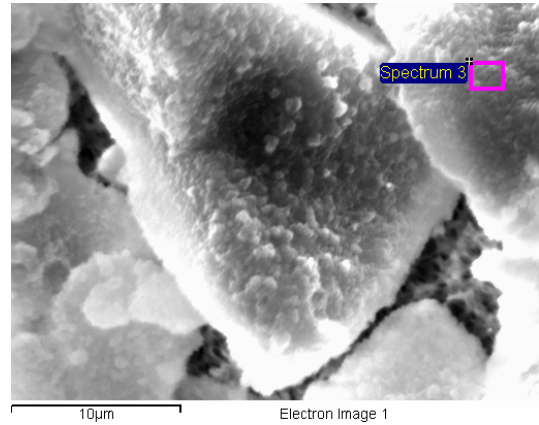


Figura 3.29 Lugar de muestreo 4

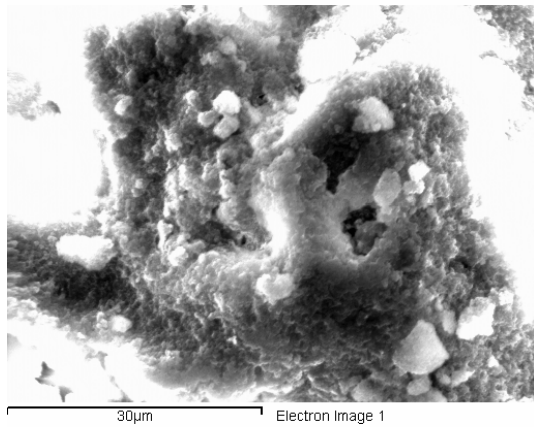


Figura 3.30 Lugar de muestreo 5 (gral)

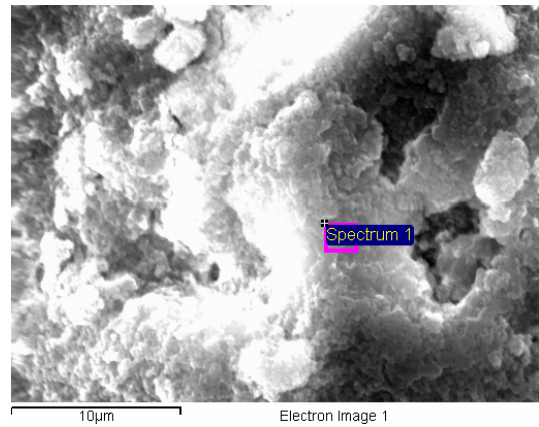


Figura 3.31 Lugar de muestreo 6

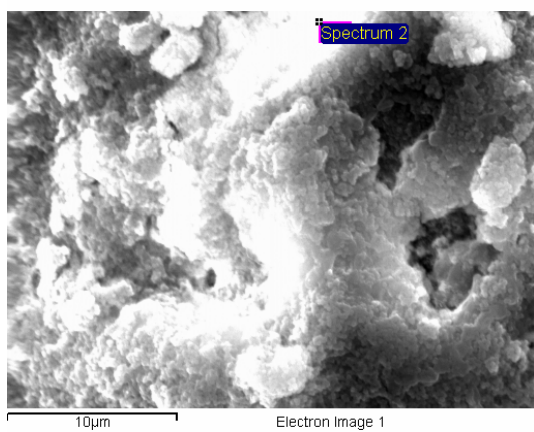


Figura 3.32 Lugar de muestreo 7

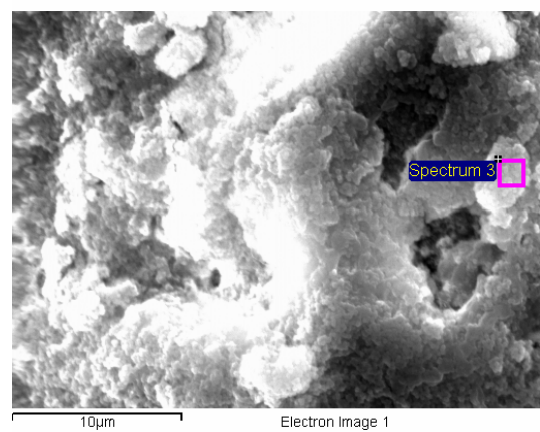


Figura 3.33 Lugar de muestreo 8

Las figuras 3.26 y 3.30 son análisis generales de toda un área mostrada, las restantes muestran las áreas analizadas delimitadas por un cuadrado y un número de espectro.

3.3.6 Análisis de adsorción de Hg sobre las partículas de carbón activado

Las partículas de carbón activado también fueron analizadas una vez que se observaron directamente de las membranas utilizadas para filtrar el agua. Las figuras 3.34 a 3.37 muestran algunas fotografías del microscopio electrónico de barrido para el carbón activado después de estar 60 minutos de tiempo de residencia (estándar 3, tabla 3.5)

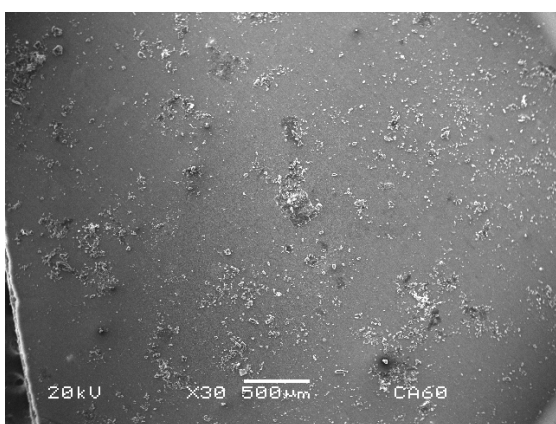


Figura 3.34

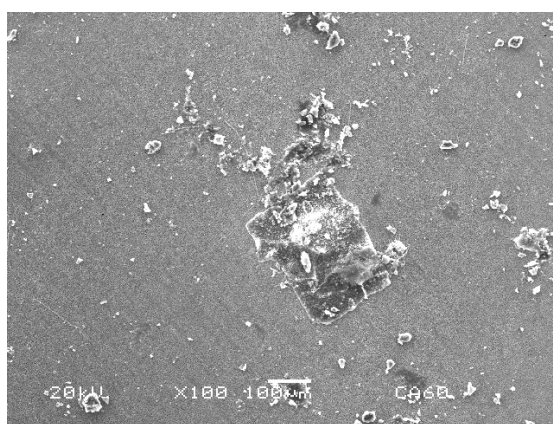


Figura 3.35

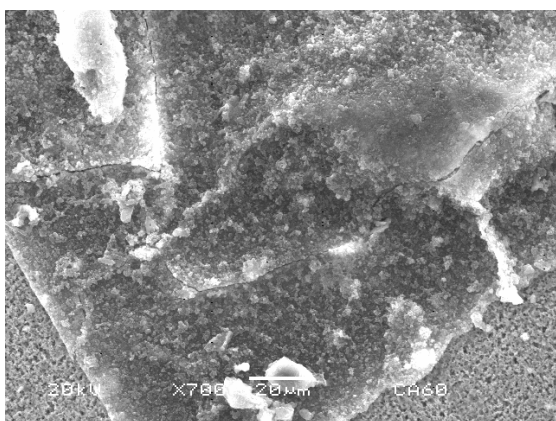


Figura 3.36

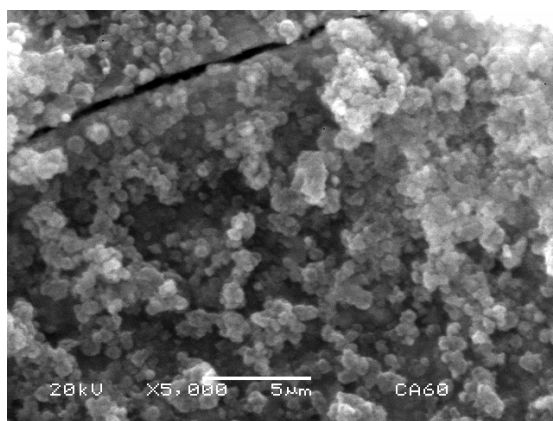


Figura 3.37

Por otra parte, las figuras 3.38 a 3.41 muestran fotografías del mismo material, solamente que con un mayor aumento y con 40 minutos de tiempo de residencia en las aguas residuales.

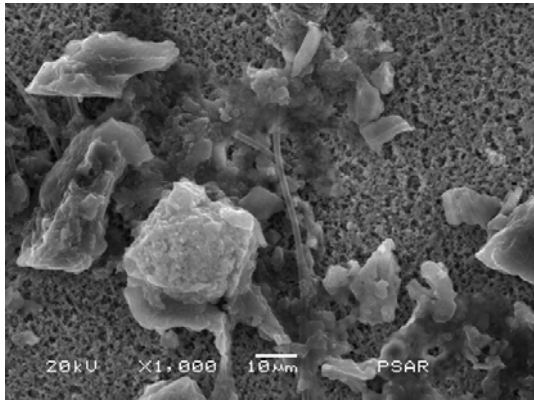


Figura 3.38

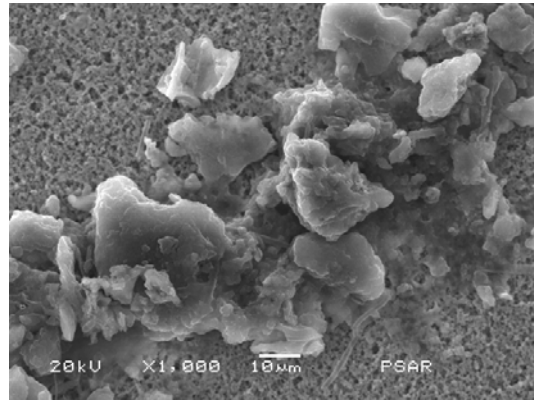


Figura 3.39

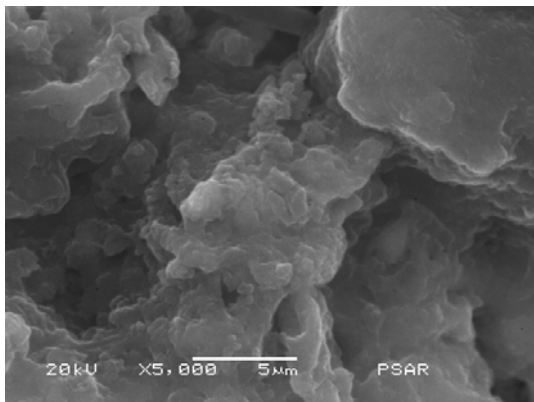


Figura 3.40

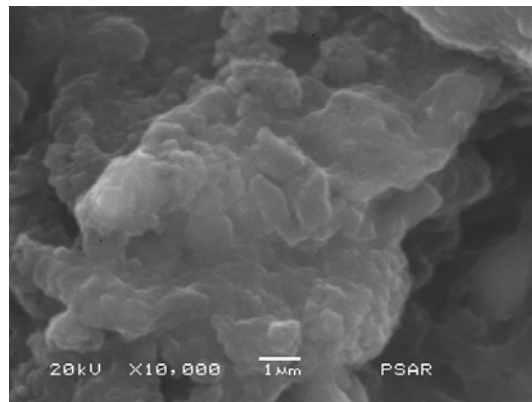


Figura 3.41

También se realizó un análisis de las partículas de carbón activado para saber si el Hg quedó retenido en el mismo y saber también que otros materiales retiene y que tan selectivo es.

TABLA 3.9 Diferentes lugares de muestreo de carbón activado retenido en las membranas utilizadas para filtrar el agua residual*

Lugar de muestreo	C	O	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cu	Zn
	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso
1	77.87	16.22	1.21	0.24	1.38	-----	1.30	0.64	0.19	0.55	0.40	-----
2	41.34	41.22	0.78	0.53	12.94	0.64	0.25	0.21	0.12	1.27	0.37	0.34
3	70.57	24.93	1.18	0.26	1.11	-----	0.98	0.52	-----	0.45	-----	-----
4	61.59	30.64	1.24	0.28	3.39	0.38	0.53	0.61	0.16	1.18	-----	-----
5	46.74	50.62	0.46	-----	1.71	-----	-----	0.21	-----	0.27	-----	-----

* Los datos originales se pueden consultar en los anexos

Por cuestiones de espacio, solamente se puso en la tabla 3.9, los resultados correspondientes al % en peso. Se puede ver en dicha tabla como el carbón activado retuvo una gran cantidad de metales disueltos que se encuentran en el agua residual y la cantidad de azufre es en algunos casos, igual o mayor al encontrado en las partículas funcionalizadas. Esto se puede explicar si se sabe que el carbón activado mismo contiene pequeñas trazas de este elemento así como la misma materia orgánica mineralizada que se encuentra en los sólidos suspendidos del agua residual, tal como se puede ver en los anexos.

Las figuras 3.42 a 3.46 muestran algunos lugares de análisis del carbón activado que corresponden a los lugares de muestreo de la tabla 3.9.

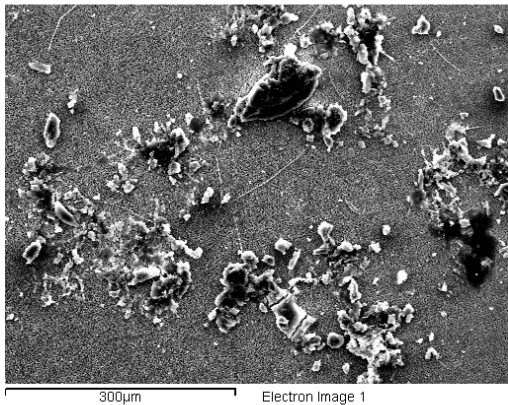


Figura 3.42 Lugar de muestreo 1 (gral)

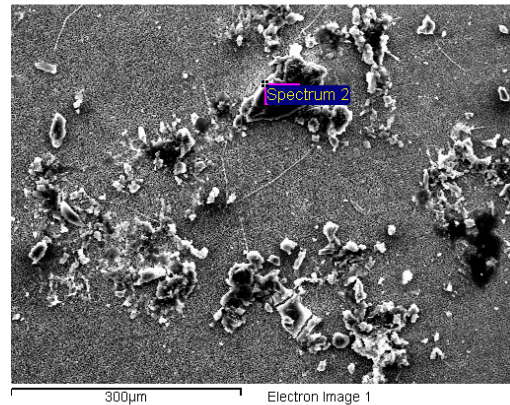


Figura 3.43 Lugar de muestreo 2

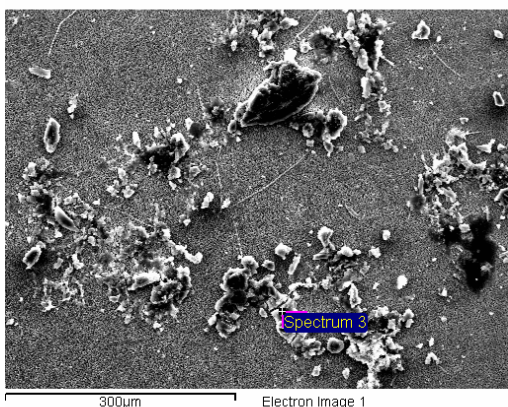


Figura 3.44 Lugar de muestreo 3

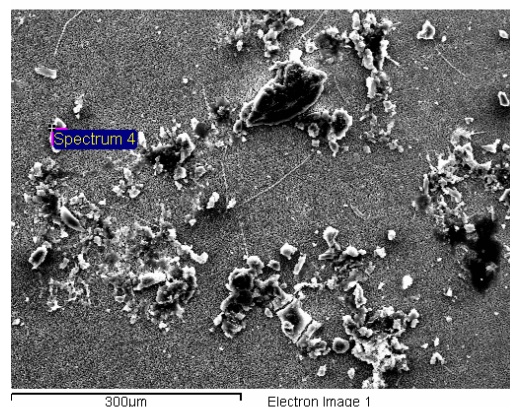


Figura 3.45 Lugar de muestreo 4

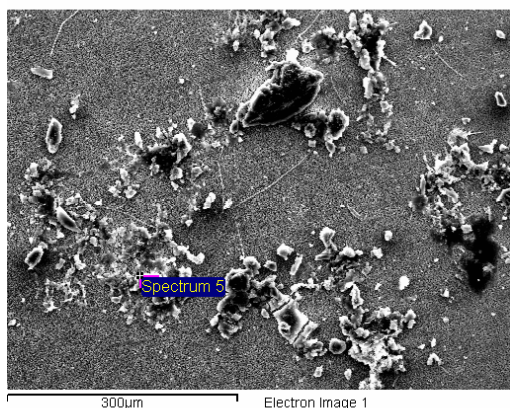


Figura 3.46 Lugar de muestreo 5

Primero, hay que decir que las muestras tanto de partículas funcionalizadas como de carbón activado se cubrieron con una capa de carbón y no de Au para evitar una amalgamación del Hg con el Au y evitar con esto la interferencia o desaparición de alguna señal. Se puede ver en primera instancia si se comparan las tablas 3.8 y 3.9, que efectivamente las partículas funcionalizadas son más selectivas, dado que solo aparecen en la primera tabla elementos constitutivos de las partículas, el grupo funcional quimisorbido sobre ellas (S) y el metal atrapado (Hg). La excepción es el Na que aparece en tres de los lugares analizados.

Por otro lado, en la tabla 3.9 se pueden ver 10 elementos que fueron atrapados en diferentes proporciones y en diferentes lugares de la muestra analizada. Los resultados muestran claramente como el carbón atrapa una gran cantidad de cationes, saturándose rápidamente y llenando todos sus espacios sin ningún tipo de selectividad. El C y el O son los elementos constitutivos del carbón activado, y en este caso, no se eliminó la señal.

El microanálisis elemental se realizó en un equipo de Espectroscopia de Emisión de Energía (EDS) Oxford Inca X_Sight con detector tipo WAFER de Si dopado con litio. Este es un equipo de tipo semicuantitativo, por lo que tiene una limitante para la detección de cualquier elemento que no esté al menos por arriba del 1% en peso de la muestra.

Sin embargo, el hecho de que se detecte la presencia de Hg en las partículas funcionalizadas (tabla 3.8) y no aparezca en las partículas de carbón activado (tabla 3.9) puede ser algo fortuito, ya que cada valor obtenido en la tabla de las partículas funcionalizadas tiene su grado de incertidumbre que en la mayoría de los casos es muy parecido al valor obtenido. Es decir, no se puede garantizar incluso, que los valores que reporta el equipo, puedan indicar la presencia de Hg en las partículas o no.

Para el caso de los valores de Hg reportados en la tabla 3.8 (partículas funcionalizadas), el promedio de la incertidumbre es de aproximadamente $\pm 0.15\%$, con lo que algunos valores estarían dentro, independientemente de que algunos valores en particular, quedan rebasados por su incertidumbre específica. Aunado a esto, la probabilidad de encontrar el elemento buscado en un área muy pequeña de análisis (de 1 a $30 \mu^2$) y si éste se encuentra en baja concentración, es mínima. Se recuerda que la concentración máxima de Hg que se añadió al agua residual fue de 30 ppb ó 0.03 ppm.

Por otra parte, la probabilidad de encontrar Hg unido al carbón activado disminuye también, debido a la forma en que éste último atrapa al metal. El Hg está unido al carbón activado por medio de fuerzas de Van der Waals, que son muy débiles (del orden de los 5-30 kJ/mol), en comparación con los enlaces covalentes, que tienen energía de enlace que van de los 250-400 kJ/mol [74]. El equipo para el microanálisis es un equipo al alto vacío (0.1 mP) y que utiliza para su funcionamiento haces de electrones con altos valores de energía (20-30 kV). Si bien no necesariamente el alto vacío o la alta energía utilizada en este equipo pudieron ser los factores que eliminaran el Hg del carbón, si son dos causantes probables de que el poco metal adherido al carbono pudiera volatilizarse antes de ser detectado.

Ahora bien, para los enlaces covalentes S-Hg se encontró un valor de 117.1 kJ/mol y se calculó mediante la siguiente ecuación [75]:

$$(X_A - X_B) = 0.208 [E_{AB} - (E_{AA} * E_{BB})^{1/2}]^{1/2}$$

X_A, X_B = electronegatividad de A y B

E_{AA}, E_{BB}, E_{AB} = energías de enlace A-A, B-B, y A-B (en kcal/mol)

Se consideró el enlace S-Hg como de tipo covalente, ya que aunque es la unión de un no metal con un metal (que por lo general es de tipo iónico), la diferencia de electronegatividades es muy pequeña para ser considerado de este tipo. Esta fuerza de

enlace que se tiene en las partículas funcionalizadas con el metal indica que hay una mayor la probabilidad de que pueda ser detectado el metal aún en cantidades muy pequeñas debido a que es más difícil su volatilización y/o el rompimiento de los enlaces S-Hg.

Capítulo 4

ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE CROMO

4.1 Remoción de Cromo

Si bien el proyecto se centró en la remoción de Hg de aguas residuales por medio de partículas funcionalizadas con un grupo tiol, en un principio se realizaron experimentos tendientes a remover otro tipo de metal pesado, como lo es el cromo (Cr^{+6}) por medio del mismo tipo de partículas, aunque con otras características debido a que se pertenecían a un lote diferente. Se utilizaron dos grupos funcionales, pero con una molécula de la misma estructura química.

4.1.1 Las partículas

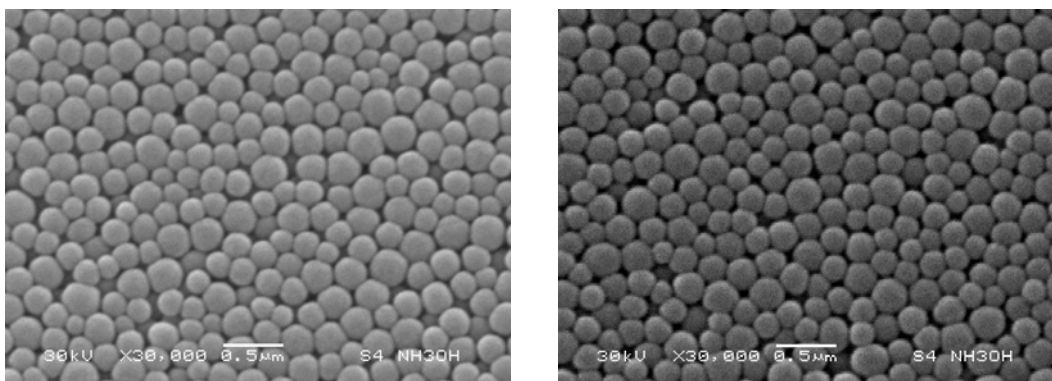
4.1.1.1 Análisis de SEM

Se formaron partículas de SiO_2 utilizando el método sol-gel. El proceso para su formación fue idéntico al utilizado para la formación de las partículas funcionalizadas para remover el Hg, únicamente cambiaron las concentraciones utilizadas. De esta forma, en un matraz de 250 mL se agregaron 0.035 mol de TEOS y 1.17 mol de etanol, agitando ligeramente para lograr una mezcla homogénea. En otro vaso de precipitado se agregan 0.07 mol de NH_4OH y 0.43 mol de H_2O . El contenido de este último matraz se agrega al primero y se mantuvo en agitación por 24 horas.

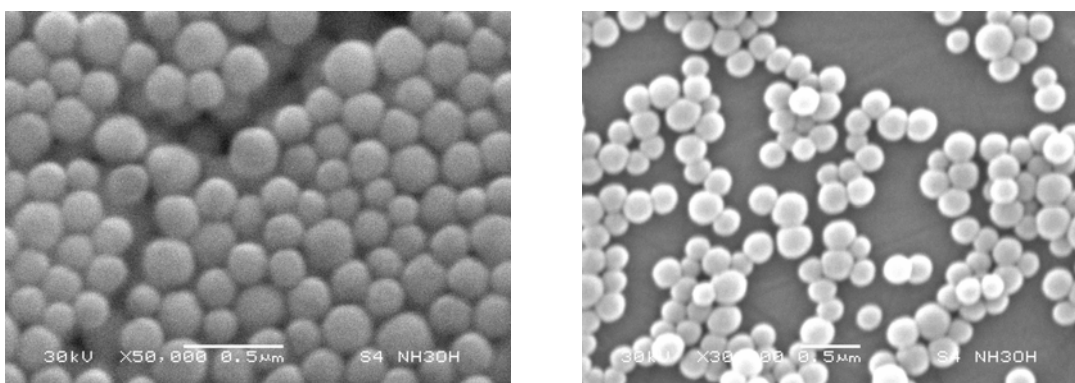
Las partículas formadas, según las figuras 4.1 y 4.2 obtenidas por el SEM indican que no existe una monodispersidad, y sus diámetros varían desde los 150 a los 300 nm. Este tipo de análisis es puntual, por lo que no es representativo de toda la muestra. Por otro lado, las partículas no son completamente esféricas aunque su superficie se ve sin ningún tipo de “grietas”, “arrugas” o líneas que interrumpan la topografía de su superficie de manera abrupta.

Esto se puede ver también en las figuras 4.3 y 4.4, en donde se tiene un acercamiento al mismo grupo de partículas de las primeras figuras, y en una de ellas se pueden ver las partículas sobre la superficie del portamuestras. En esta última fotografía se puede apreciar que no se ve ningún tipo de deformación o accidente superficial en las

partículas. La forma no completamente esférica que tienen, puede ser debido a las fuerzas que se ejercen entre las mismas partículas al eliminarse todo líquido entre ellas.



Figuras 4.1 y 4.2 Partículas de SiO₂ antes de su funcionalización



Figuras 4.3 y 4.4 Detalle de las partículas y vista sobre la superficie del portamuestras

4.1.1.2 Análisis de Dispersión Dinámica de la Luz

Los análisis de LDS indican un diámetro promedio de aproximadamente 105 nm. Este diámetro varía de manera considerable respecto al obtenido para las partículas con que se removió el Hg, ya que este es de 179 nm. La gráfica de la figura 4.5 da muestra de cómo la variación de los diámetros forman un discontinuo, en donde se observan 3 histogramas, uno de ellos es tan pequeño que se puede despreciar, quedando solamente 2 histogramas que representarían casi el 97% del total de las partículas presentes en la muestra analizada. El eje de las “Y” es adimensional y el de las “X” es lineal. Al considerarse una muestra homogénea la que se tomó de la solución original, se puede decir que ésta es representativa para la mayor parte de las partículas generadas.

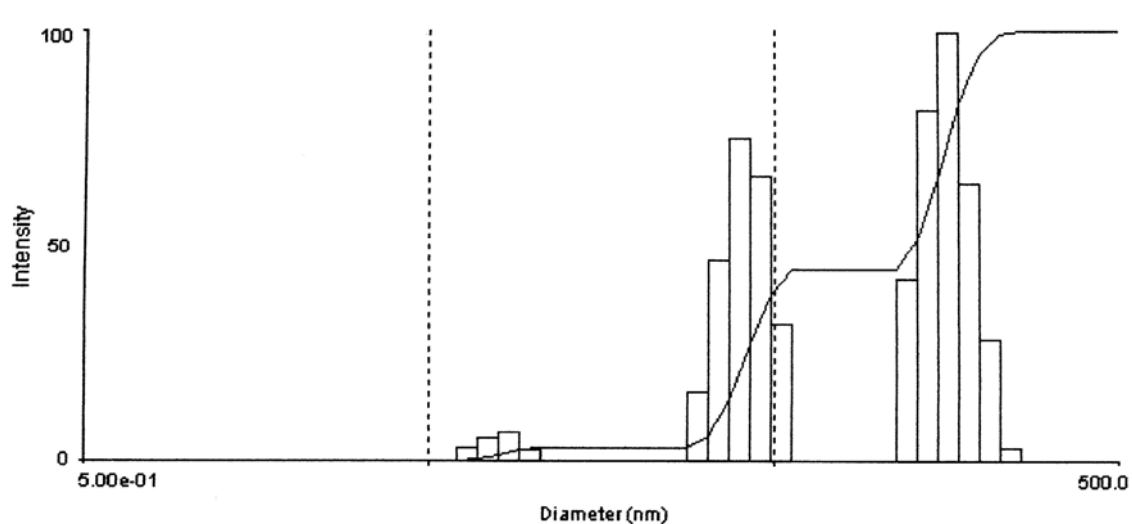


Figura 4.5 Distribución de diámetro vs intensidad o frecuencia de cada

La tabla 4.1 representa los valores graficados en la figura 4.5. Se puede ver como los valores de partículas menores a 10 nm son muy pequeños, y que comienzan a predominar los valores que se encuentran entre los 29 y los 50 nm. En la tercera columna de la tabla se ve como los valores de cerca de los 157 nm son los predominantes en todo el intervalo, representando un 100% en su frecuencia y un 83% de los valores acumulados.

Tabla 4.1 Distribución de diámetros obtenidos de partículas preparadas

d	G(d)	C(d)	d	G(d)	C(d)	d	G(d)	C(d)
4.84	0	0	22.36	0	3	103.33	0	44
5.56	0	0	25.70	0	3	118.76	43	52
6.39	3	1	29.53	16	6	136.49	82	66
7.34	5	2	33.94	47	14	156.87	100	83
8.44	7	3	39.01	76	27	180.30	65	95
9.70	3	3	44.83	67	39	207.22	28	99
11.15	0	3	51.53	32	44	238.16	3	100
12.81	0	3	59.22	0	44	273.72	0	100
14.73	0	3	68.07	0	44	314.59	0	100
16.93	0	3	78.23	0	44	361.56	0	100
19.45	0	3	89.91	0	44	415.54	0	100

4.1.2 resultados obtenidos por SBET

El área de las partículas por cada gramo de material fue de aproximadamente $89 \text{ m}^2/\text{g}$, con un tamaño de poro de 1 nm y un volumen promedio de poro de $0.66 \text{ m}^3/\text{g}$. No se pudo obtener la gráfica que representa la isoterma de adsorción. El área superficial y el volumen de poro indican que son partículas muy sólidas, casi o materialmente sin microporos. Este tipo de partículas formadas contrasta con las utilizadas para eliminar Hg, en que tienen casi 4 veces menos área de estas últimas, aunque el diámetro promedio sea solo 40% menor. Esto quiere decir que independientemente del tamaño formado, el material se puede tener características específicas.

4.2 Materiales utilizados

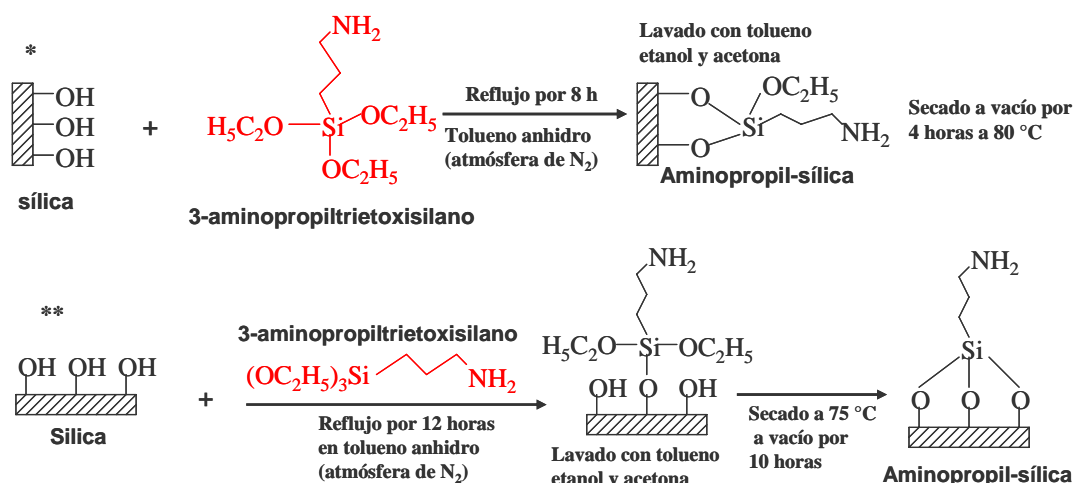
4.2.1 Funcionalización de las partículas

Para la funcionalización de las partículas se utilizaron dos moléculas con la misma estructura química pero con un grupo funcional diferente. Las moléculas orgánicas utilizadas fueron, en primer lugar y como en el caso de la remoción del Hg del capítulo anterior, el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS), y el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS). Se eligieron estas moléculas debido a que tienen una estructura química sencilla y tienden a “silanizarse” con la superficie de las partículas de SiO_2 , es decir, a quedar químicamente unidas mediante enlaces Si-O-Si, donde los silicios corresponden tanto a los que se encuentran en la superficie de las partículas como al que está integrado a una parte de las moléculas orgánicas antes mencionadas [55].

La forma en que fueron funcionalizadas las partículas con MPTS fue la misma descrita en el capítulo 2. Existen dos formas de funcionalizar las partículas con APTS, los procesos son similares, pero lo que cambia son los tiempos de reflujo y secado, así Gambero *et. al* [76]. proponen el reflujo de las partículas con APTS por 8 horas en tolueno anhidro y en una atmósfera inerte. Posteriormente, el material se lava con tolueno, etanol y acetona y se seca a vacío por 4 horas a 80°C . Con este proceso se obtiene un material quimisorbido a las superficies de las partículas en donde además de tener el grupo amino en una de las terminales de la molécula, se tiene un grupo etoxi.

Desde el punto de vista práctico, este tipo de molécula no serviría para los propósitos que se requieren dado que el volumen ocupado por el grupo metoxi aumentaría el efecto de impedimento estérico, que a la vez, impediría a la molécula atrapar de una manera más efectiva a los cationes del medio acuoso. De esta manera, se propuso otro procedimiento en el que el grupo funcional amino quedara “limpio”, sin ningún otro grupo funcional en su entorno para poder efectuar una remoción más rápida.

Para lograr llevar a cabo otro proceso diferente al descrito anteriormente, se colocaron 2 gramos de partículas en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se agregaron 0.3 mL de APTS y 200 mL de tolueno anhidro. Se puso a reflujo por 12 horas bajo atmósfera inerte de N₂. Posteriormente fueron lavadas las partículas con tolueno, etanol y acetona, en ese orden. Por último, el material obtenido fue secado a vacío a 75°C por 10 horas (Garg *et al.* [77]). La figura 4.6 muestra de manera esquemática la forma en que se llevan a cabo los dos tipos de funcionalización



*Gambero *et al.*, 1997

**Garg, *et al.*, 1996

Figura 4.6 Forma de modificar la superficie de las partículas para adicionar el grupo funcional amino.

4.2.2. Características del carbón activado

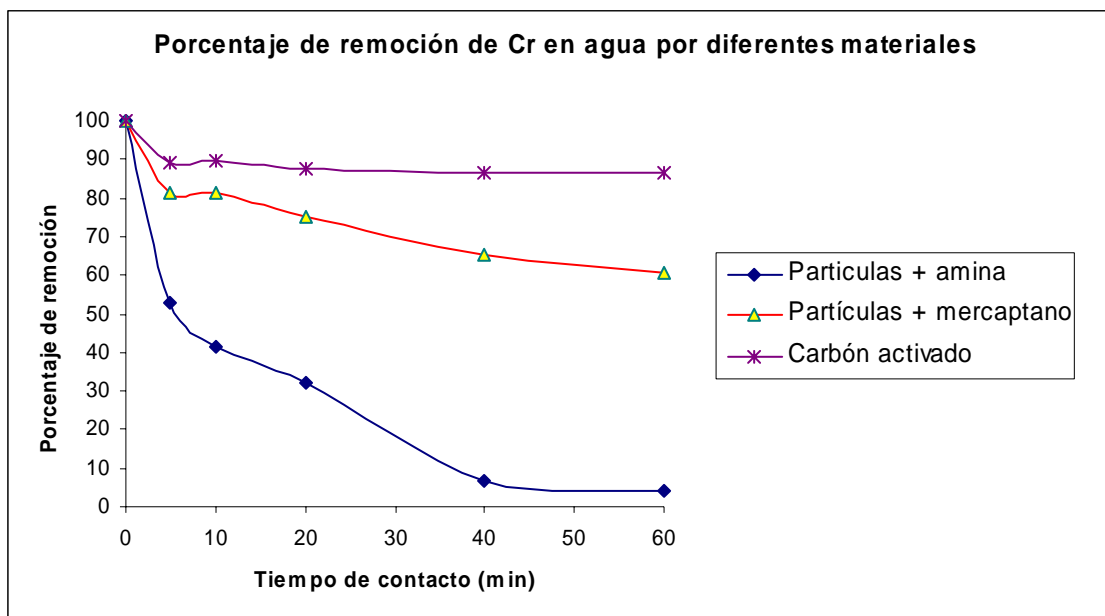
Las características del carbón activado son las mismas que las utilizadas para la remoción del Hg del agua residual, como se vio en el capítulo anterior.

4.3 Experimentos

Se realizaron un total de 18 experimentos, 6 con cada uno de los materiales utilizados como lo fueron las partículas funcionalizadas con grupo tiol, partículas funcionalizadas con grupo amino y con carbón activado. Los experimentos fueron realizados al azar y sin sustitución, es decir, la probabilidad de realizar el primer experimento de los 18 primeros posibles fue de 1/18, para el segundo experimento fue de 1/17, para el tercero 1/16, etc. La cantidad de partículas utilizadas fue de 0.1g de partículas funcionalizadas o carbón activado. Las características del agua residual fue la misma que para los experimentos de remoción de Hg, y la cantidad de Cr disuelto en la misma fue de 5 ppm. Esta se puede considerar una concentración bastante alta en comparación con la utilizada en los experimentos de remoción de Hg, pero en la realidad es una concentración baja si se considera que en algunos procesos como el curtido de pieles, se utilizan concentraciones de g/L.

El tiempo de residencia de las partículas en el agua fue de 1 hr, tomando alícuotas a los 5, 10, 20, 40 y 60 minutos, sin ningún matraz testigo. Los resultados obtenidos para los 3 materiales se pueden ver en la figura 4.7. En esta figura se tienen 3 curvas, que representan cada una el promedio de las 6 obtenidas para cada una de las pruebas.

Se puede ver en la figura 4.7 como la cantidad removida por las partículas funcionalizadas con el grupo amino remueven con una mayor velocidad el Cr del agua residual. Caso contrario es el carbón activado, el cual materialmente no remueve cationes de Cr después de los primeros 20 minutos. Las partículas funcionalizadas con el grupo tiol tienen una velocidad de remoción intermedia, como se puede ver claramente en la figura, aunque su curva todavía tiene una pendiente considerable a los 60 minutos -lo cual quiere decir que continuará removiendo Cr conforme pase el tiempo-, no se puede comparar con la curva del grupo amino, que aunque ya permanece casi horizontal a los 45 minutos, remueve más del doble de cationes en el medio acuoso en el mismo tiempo que lo hacen las partículas con grupo tiol.



Los valores de los 18 experimentos se pueden consultar en los anexos

Figura 4.7 Remoción de Cr en agua residual municipal por 3 diferentes materiales

Esta diferencia muy pronunciada entre un material y los otros dos se puede deber al par de electrones deslocalizados del grupo amino, que tienen la capacidad de atraer más rápidamente a los cationes del medio acuoso. En el caso del carbón activado, este tiene una mayor área pero sus interacciones con los cationes se deben a fuerzas muy débiles como las de Van der Waals, además de que contiene muchos poros que en un sistema dinámico de remoción se consideran zonas muertas donde el agua no puede tener un buen contacto. Por lo tanto, necesitaría este material más tiempo de adaptación al medio para que pudiera ser eficiente

4.3.1 Estado de las partículas después de la remoción

De la misma manera que con los experimentos de remoción de Hg, se tomaron varias imágenes con el microscopio electrónico de barrido para ver como quedan las partículas una vez que éstas han removido el Cr del agua residual. Las figuras 4.8 a 4.15 muestran algunas imágenes tomadas con el SEM. En las figuras 4.8 a 4.11 se puede ver como las partículas funcionalizadas con el grupo tiol tienden a formar grumos con el material retenido (cationes de Cr). La formación de tales estructuras puede ser debido a que algunos elementos presentes en el agua residual actúan como aglutinantes de todo el sistema (partículas-cationes de Cr).

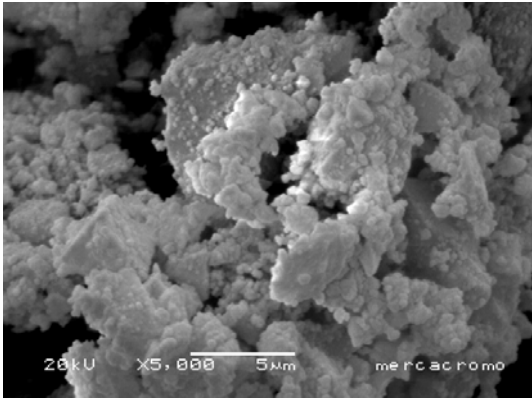


Figura 4.8

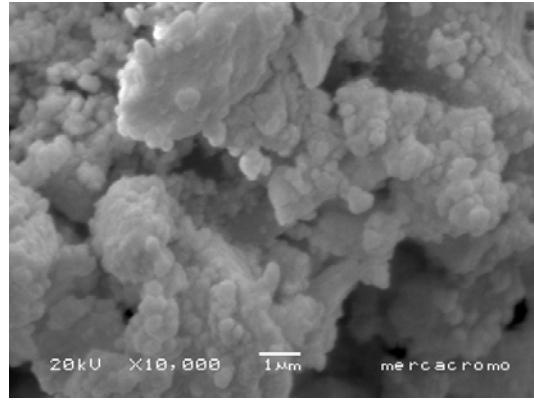


Figura 4.9

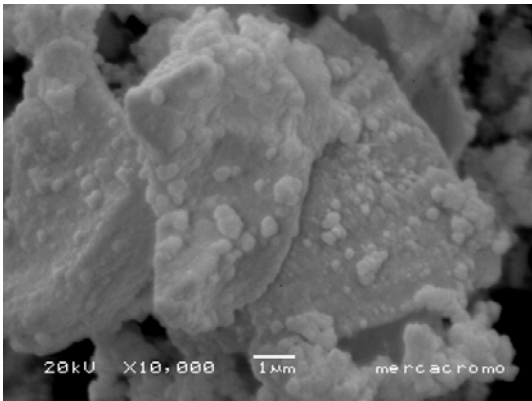


Figura 4.10

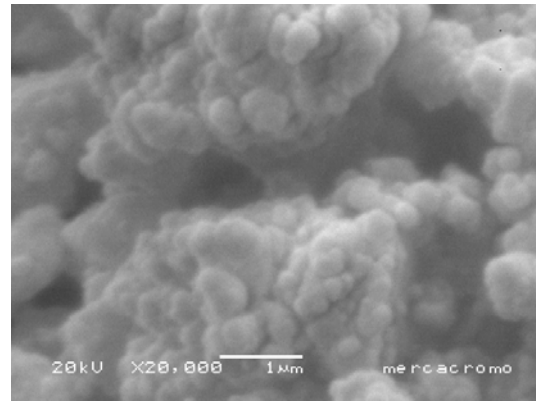


Figura 4.11

Las partículas se pueden ver con mayor detalle en la figura 4.11. No conservan en absoluto su forma original y parecen estar sobre estructuras sólidas, que es todo el material mineralizado que se encuentra en el agua residual.

Por otro lado, las figuras 4.12 a 4.15 muestran las partículas funcionalizadas con el grupo amino una vez que han removido el Cr del agua residual. Se puede ver aquí una diferencia con respecto a las figuras anteriores, ya que aquí se conserva mejor la forma de las partículas posteriores a la remoción. Las partículas se aglomeran en grupos más consistentes, como se puede ver en el detalle de la figura 4.15.

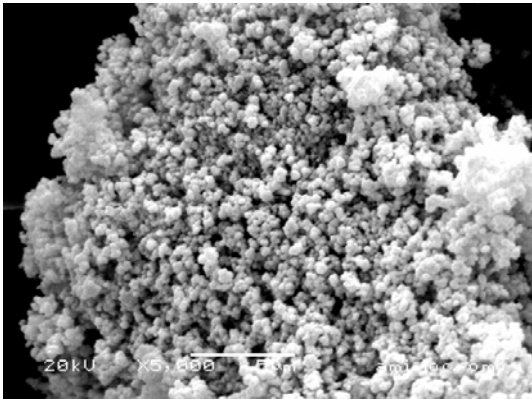


Figura 4.12

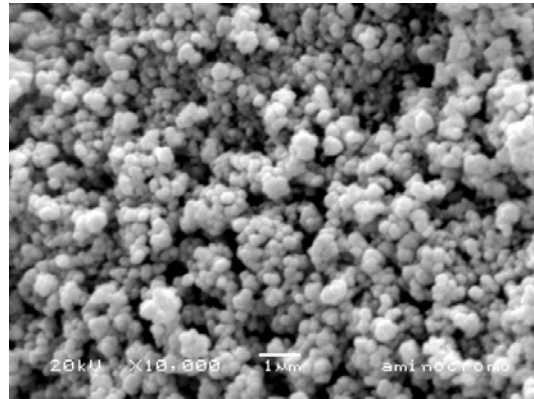


Figura 4.13

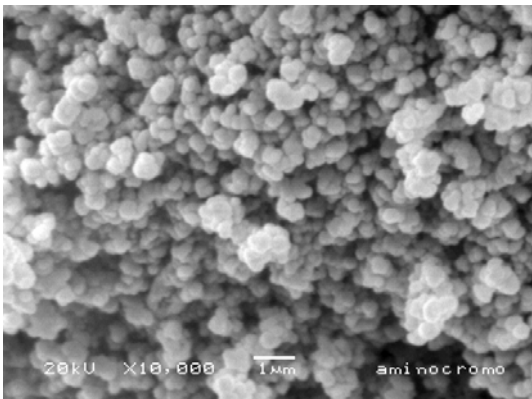


Figura 4.14

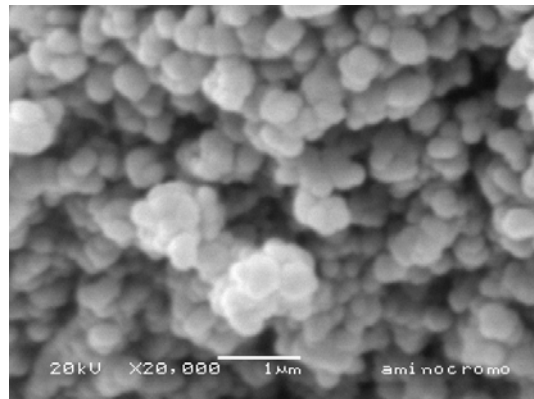


Figura 4.15

4.3.2 Análisis de adsorción de Cr sobre partículas funcionalizadas con grupo tiol

El análisis elemental de algunas muestras de material retenido en las membranas se realizó utilizando el microscopio electrónico de barrido. Se obtuvieron 5 lugares de muestreo tanto en pequeñas áreas del material, así como un análisis de puntos en específico del mismo. Se determinó hacer el análisis de áreas grandes de aglomerados de partículas y material mineralizado retenido, para que de esta forma el estudio fuera más representativo del total de partículas utilizadas para la remoción. En las figuras 4.16 a 4.20 se puede ver claramente que los aglomerados varían en tamaño y forma, y en los dos primeros lugares de muestreo se consideran áreas de aproximadamente $100 \mu^2$, mientras que en las restantes figuras el análisis es puntual. La tabla 4.2 resume los valores obtenidos en los 5 lugares de muestreo del material analizado.

Tabla 4.2 Lugares de muestreo de partículas retenidas en las membranas

Lugar de muestreo	O		Si		Cr	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
1	44.96	59.28	53.25	39.99	1.79	0.73
2	19.37	29.59	81.25	70.70	-0.62	-0.29
3	28.80	41.70	70.30	57.77	1.17	0.52
4	22.71	34.69	72.44	63.03	4.85	2.28
5	27.26	40.88	68.40	57.38	3.85	1.74

Contrariamente a lo que se podría pensar, en el lugar de muestreo 1 (un área de $100 \mu^2$) se puede ver una cantidad de Cr casi igual al lugar de muestreo 3 (un punto), cabe aclarar que los lugares de muestreo son diferentes. Esto implica que el Cr está distribuido de manera muy desigual en el material, esto como consecuencia del material mineralizado presente en el agua residual, que de alguna manera aglomera de manera diferente a las partículas una vez que el agua ha sido retirada de ellas. El promedio de 4 de los 5 lugares de muestreo sería de 2.9 %, obviamente, si se tomaran más puntos o áreas de muestreo, el promedio variaría dado la distribución tan desigual que existe del metal en los diferentes aglomerados de partículas y material mineralizado. Sería necesario un número más grande de puntos o áreas de análisis para considerar el promedio estadísticamente representativo.

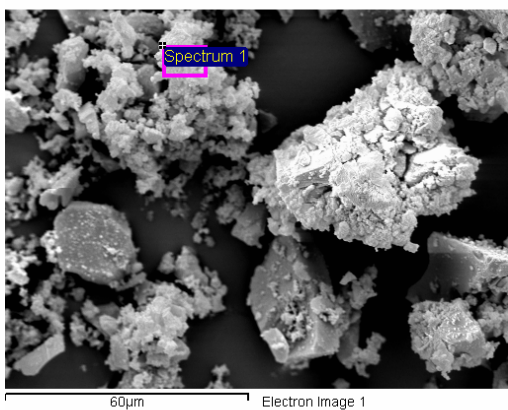


Figura 4.16 Lugar de muestreo 1

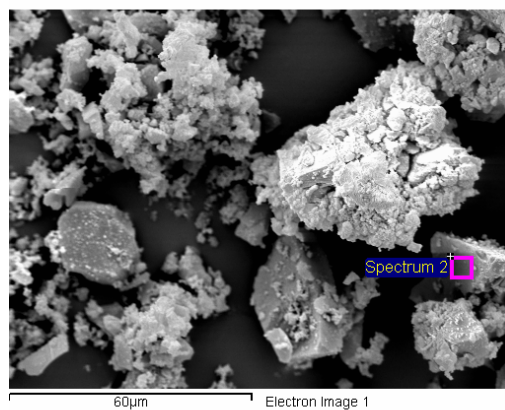


Figura 4.17 Lugar de muestreo 2

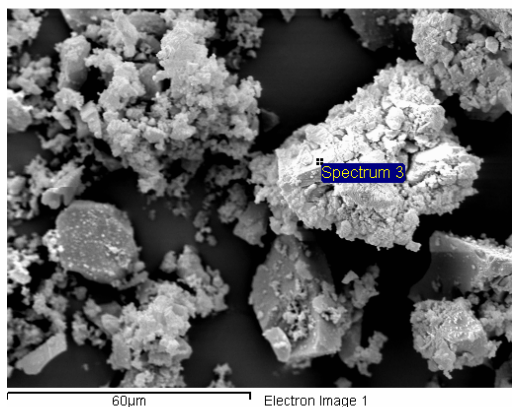


Figura 4.18 Lugar de muestreo 3

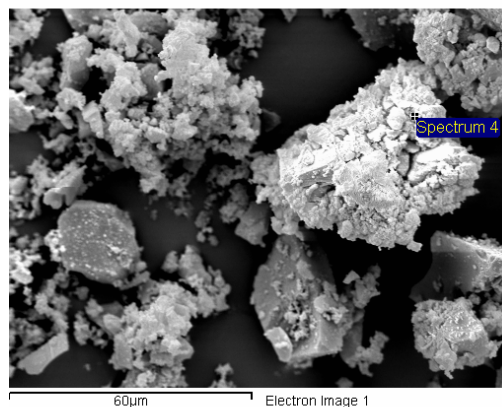


Figura 4.19 Lugar de muestreo 4

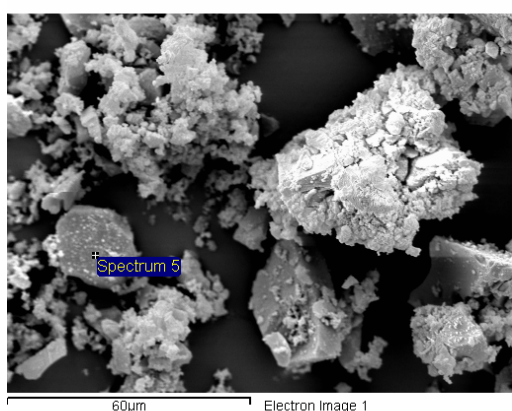


Figura 4.20 Lugar de muestreo 5

4.3.3 análisis de adsorción de Cr sobre partículas funcionalizadas con grupo amino

Para el análisis de las partículas funcionalizadas con grupo amino que sirvieron para remover Cr del agua residual, se tomaron 2 áreas de aproximadamente $100 \mu^2$ y un mapeo de un área de aproximadamente $30 \mu^2$. Las figuras 4.21 a 4.23 muestran las áreas analizadas para determinar la cantidad de cromo atrapada, y las figuras 4.24 a 4.26 muestran el mapeo general que se hizo a la figura 4.23 (un área en específico). Por otra parte, la tabla 4.3 muestra el resumen de las cantidades encontradas de oxígeno, silicio y cromo en las figuras 4.21 a 4.23

Tabla 4.3 Lugares de muestreo de partículas retenidas por las membranas.

Lugar de muestreo	O		Si		Cr	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
1	29.07	42.29	68.14	56.46	2.79	1.25
2	45.23	59.57	52.89	39.67	1.87	0.76
3	31.45	45.02	66.11	53.91	2.45	1.08

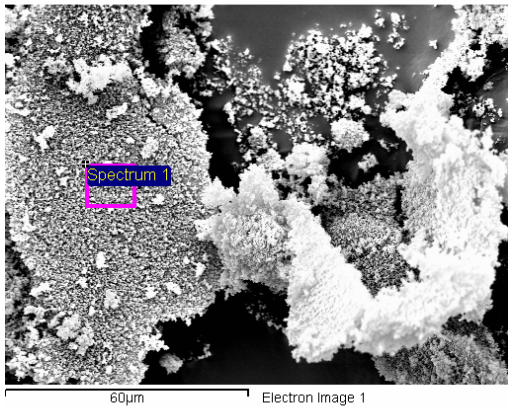


Figura 4.21 Lugar de muestreo 1

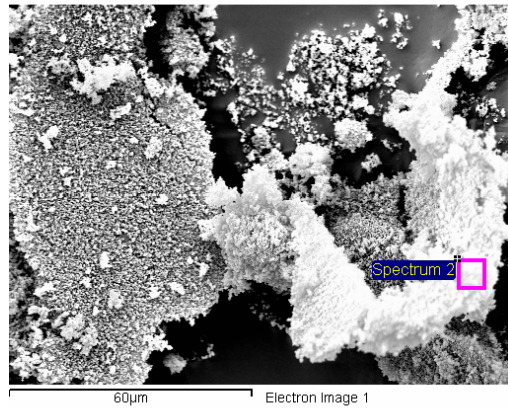


Figura 4.22 Lugar de muestreo 2

Por su parte, el mapeo de la figura 4.26 indica la distribución casi uniforme de Cr en toda el área exhibida. Se pueden ver como los puntos blancos (presencia de Cr) tienen una mejor distribución que la que tiene el Si en toda el área estudiada (figura 4.24)

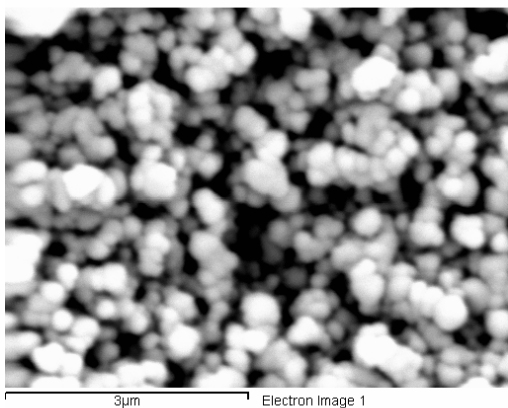


Figura 4.23 Lugar de muestreo 3

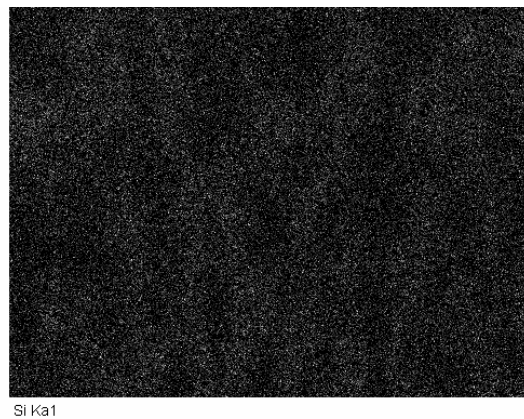


Figura 4.24 Mapeo del silicio (fig. 4.23)

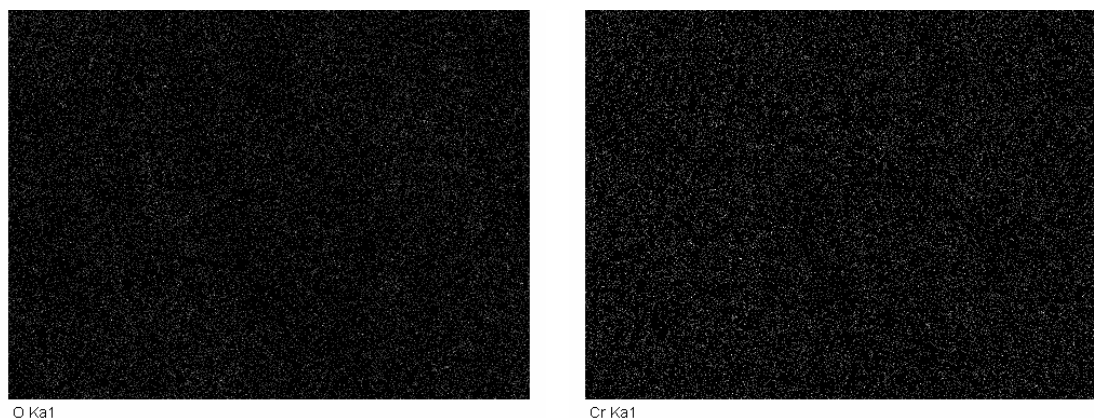


Figura 4.25 Mapeo del oxígeno (fig. 4.23) Figura 4.26 Mapeo del cromo (fig. 4.23)

4.3.4 Análisis de espectroscopia de IR

4.3.4.1 IR del grupo funcional tiol

El análisis de IR donde se funcionalizan las partículas con el grupo tiol y posteriormente se utilizan para remover el Cr, puede resumirse, ya que el análisis es el mismo que el realizado en el capítulo anterior. Se centrará la atención entonces al cuarto espectro (de arriba hacia abajo)

El cuarto espectro, que representa a las partículas funcionalizadas junto con el Cr removido, se obtuvo al recuperar parte de los residuos de partículas y otro tipo de materiales de la superficie de una de las membranas. Se procedió a formar la pastilla respectiva y analizar la misma en el espectrofotómetro de IR. En esta curva se puede ver como las señales correspondientes a los grupos $-\text{CH}_2-$ aumentan su tamaño, esto es lógico en cuanto a que de toda la molécula inicial de MPTS, la cadena alifática representa más de la mitad de la misma, por lo que su señal será magnificada en una mayor proporción. Las demás señales permaneces materialmente iguales, mencionando que las bandas que aparecen en los 800 y 500 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión y torsión del grupo Si-O-Si respectivamente.

Por último, la banda correspondiente al grupo funcional $-\text{SH}$ aparece de manera muy tenue tanto en el compuesto puro (espectro 2) hasta la curva en la que ya se removió el Cr. Debido a que la cantidad de Cr que atraparon las partículas funcionalizadas con el grupo tiol se puede ser algo considerable, se esperaba que la señal del grupo tiol (2550 cm^{-1}) disminuyera casi por completo, pero la señal es

materialmente la misma. Además de que en el IR la señal correspondiente a este grupo funcional es débil.

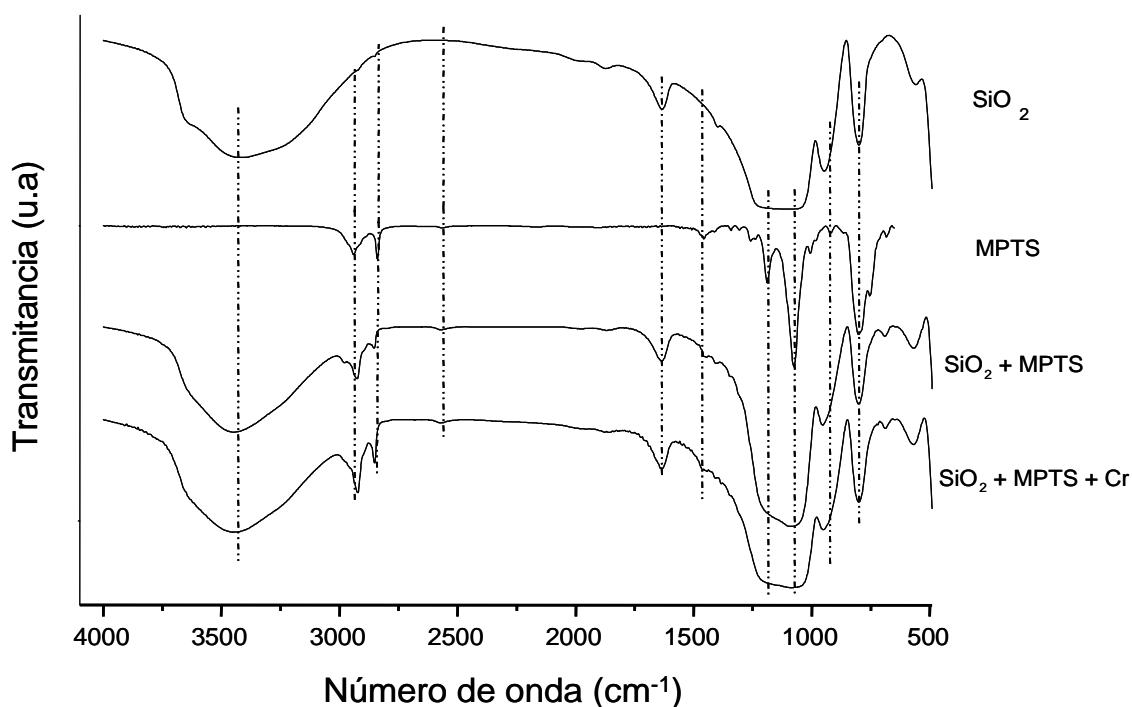


Figura 4.27 Espectros de IR para las diferentes etapas del proceso de funcionalización de partículas y remoción de Cr de agua residual

4.3.4.2 IR del grupo funcional amino

Para el caso de las partículas funcionalizadas con el grupo amino, el análisis se puede hacer de la misma manera que la que se realizó con las partículas funcionalizadas con el grupo tiol. Así, se puede ver en la figura 4.28 que en el tercer espectro (de arriba hacia abajo) aparecen dos bandas en los 2927 y 2884 cm⁻¹, que no son más que las señales que aparecen en el segundo espectro y que corresponden a los grupos -CH₂- de la cadena alifática que une el átomo de silicio con el grupo amino en la molécula de APTS [71].

Una banda de mediana intensidad se localiza en el segundo espectro, en aproximadamente 812 cm⁻¹, que corresponde a la señal que indica la presencia de los grupos -NH en un enlace fuera del plano [69]. Esta banda se encuentra en el intervalo en el que se pueden encontrar vibraciones de torsión amplias para los grupos amino, que se localizan entre los 909 y los 666 cm⁻¹ [71]. Esta banda se puede ver tanto en el tercero como en el cuarto espectro, aunque un poco disminuida (casi la mitad de la intensidad original). En estos dos espectros también se puede ver una banda que se

encuentra en los 1606 cm^{-1} , que corresponden a movimientos de torsión en forma de tijera de los átomos de nitrógeno e hidrógeno, que sin embargo, no aparece en el espectro correspondiente al APTS. Esta banda coincide con la banda que corresponde a la señal de enlace O-H del primer espectro. Esto se debe a que las bandas de los enlaces N-H y O-H a menudo se encuentran en la misma región del campo [69].

En el segundo espectro se puede ver que la banda más intensa se encuentra en los 1072 cm^{-1} y que corresponden a las vibraciones de tensión entre los átomos C-N. Esta banda desaparece en los espectros 3 y 4 por una banda muy ancha que abarca de los 900 a los 1200 cm^{-1} y que indica que existe una gran cantidad de enlaces -Si-O-Si entre la molécula de MPTS y la superficie de las partículas [69].

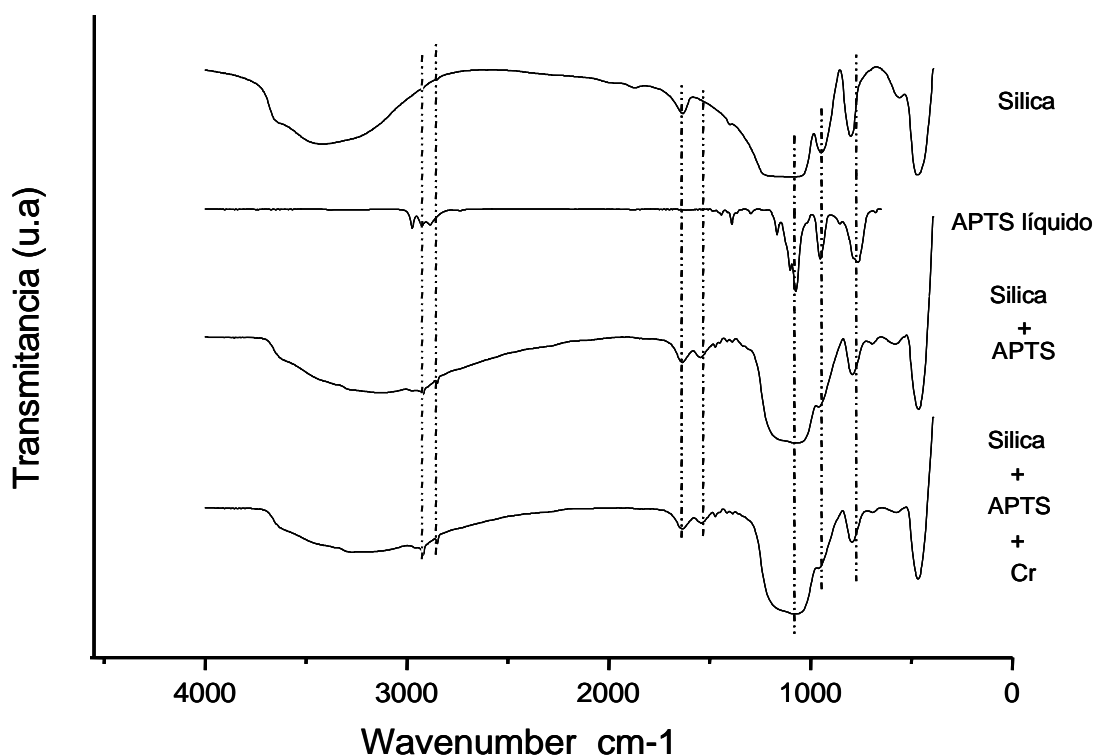


Figura 4.28 Espectros de IR para las diferentes etapas del proceso de funcionalización de partículas y remoción de Cr en agua residual

Pudiera pensarse con esto que todos los grupos etoxi de la molécula de APTS se hidrolizaron para que el silicio se adhiriera con tres enlaces a los átomos de oxígeno, pero una banda que se puede ver como una pequeña protuberancia en los 950 cm^{-1} indica la presencia de un grupo funcional Si-O-R (R=grupo alifático) [70]. Esto quiere decir que la molécula de MPTS se quimisorbió en la superficie de las partículas como lo indica el primer dibujo de la figura 4.6.

4.4 Utilización del grupo funcional amino

De la misma forma que en el caso del grupo mercaptano, la teoría ácido fuerte-base fuerte, ácido débil-base débil puede explicar la forma en que se enlaza el grupo amino con algunos cationes presentes en el agua. La tabla 4.4 muestra algunos de los ácidos fuertes y bases fuertes que pueden formar enlaces muy fuertes entre ellos.

Tabla 4.4 Clasificación de ácidos y bases duras

Ácidos duros	Bases duras
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , (Rb ⁺ , Cs ⁺)	NH ₃ , RNH₂ , N ₂ H ₄
Be ⁺² , Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺²	H ₂ O, OH ⁻ , O ⁻² , ROH, RO ⁻ , R ₂ O
Sc ⁺³ , La ⁺³ , Ce ⁺⁴ , U ⁺⁴ , Pu ⁺⁴	CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ⁻² , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ⁻³ , SO ₄ ⁻² , ClO ₄ ⁻
Ti ⁺⁴ , Zr ⁺⁴ , Cr⁺³ , Cr⁺⁶ , Mn ⁺²	F ⁻ , Cl ⁻
Fe ⁺³ , Co ⁺³	

Lok-Ho, 1995

Se puede ver en la tabla anterior como la base dura RNH₂ se considera una base dura y se puede enlazar fuertemente a los ácidos fuertes Cr⁺³ y Cr⁺⁶. Podría decirse que también podría atrapar cationes como el Na⁺, el K⁺, el Mg⁺², el Ca⁺², el Mn⁺², presentes en el agua a veces en concentraciones altas, pero, los análisis elementales demuestran que este tipo de cationes no se adhieren a las partículas funcionalizadas, no así al carbón activado

4.5 Costo-beneficio

Implementar un método novedoso para eliminar cationes dañinos de las aguas residuales implica conocer sus ventajas y desventajas. Uno de los puntos de mayor peso en la tecnología, son los costos de producción de un material generado para la resolución de algún problema. Este costo debe ser en un plazo aceptable par el inversionista, inferior al beneficio que se pretenda obtener, de tal forma de recuperar la inversión que se realizó en un inicio en un determinado tiempo, con el beneficio obtenido a futuro.

El costo de producir un gramo de partículas funcionalizadas con mercaptano ya se mencionó en el capítulo 1. El costo de producir un gramo de partículas

funcionalizadas con un grupo amino es de aproximadamente \$ 13.00. Dicho costo implica solamente la materia prima utilizada, sin considerar el costo de energía y otros implementos utilizados en la formación (electricidad, calor, equipo utilizado e instalaciones). Este costo contrasta considerablemente con el de un material que pudiera ser competitivo con las partículas como lo es el carbón activado, cuyo costo aproximado es de \$ 1.83 por gramo.

Si bien el costo de 1 gramo de partículas funcionalizadas con algunos de los dos grupos funcionales es de entre 7 y 8 veces el del carbón activado, la efectividad es en algunos casos un poco mejor que el carbón activado y en otros casos (remoción de Cr) es mucho mayor. La cantidad de enfermedades, horas-hombre perdidas y recursos invertidos en tratamientos para enfermedades relacionadas con la ingesta de metales pesados es mucho más grande que lo que se pudiera invertir para la remoción de estos de manera directa en los sitios donde se genera.

Como referencia puede verse el ejemplo planteado en el capítulo 1 sobre la ingesta de arsénico y sus consecuencias. En la tabla 1.10 se puede ver la cantidad de recursos que se pueden ahorrar tan solo por la eliminación de una cantidad mínima de arsénico en el agua. Si se consideran aparte el ahorro que se tendría por la eliminación de algunos otros metales, la suma en total se puede considerar bastante significativa.

La falta de base de datos de las instituciones encargadas del sector salud sobre las enfermedades causadas por los metales pesados no implica que este problema no exista. Las enfermedades y los decesos debido a este problema son enmascarados con un mayor volumen de consultas para atención médica, que en cierta forma sirve como paliativo y aminora el impacto que pudiera tener en la sociedad este tipo de información.

En México, se pretende ahora reducir de 16 a 2 el número de parámetros para determinar el grado de contaminación en las descargas a los cuerpos acuáticos, bajo el esquema de límites máximos permisibles. Se pretenden eliminar como cargas contaminantes cianuros, coniformes fecales, fósforo, metales pesados, grasas y aceites, nitrógeno amoniacal y otras sustancias. El pretexto es buscar captar más recursos económicos e incentivar a industriales para que traten sus propias descargas [78].

Los recursos que el Estado pretende captar por permitir contaminar o el ahorro que pretenda tener por dejar de tratar aguas residuales, no se comparará con los gastos que se tengan que hacer por los daños a la salud de las personas, la degradación del ambiente y el saneamiento que se pretenda hacer posteriormente.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- La utilización de partículas de sílice funcionalizadas menores a una micra, permite la remoción de cationes de Hg y Cr en aguas residuales de una forma más efectiva que la de otros materiales parecidos como lo es el carbón activado. Esta eficiencia no se puede explicar, sin explicar al mismo tiempo algunas características de los mismos materiales utilizados.
- Los tamaños submicrométricos de las partículas funcionalizadas fueron fundamentales en lo que respecta a la remoción de cationes del agua residual, ya que la transferencia de masa hacia las partículas es mayor cuanto menor sea su diámetro. De esta forma, con tamaños de 60 veces y áreas superficiales de 3 a 10 veces menores a las de las partículas de carbón activado, la remoción de metales pesados siempre fue mayor para las partículas funcionalizadas.
- Por otro lado, la modificación de la superficie de las partículas por medio de moléculas orgánicas le confieren a dicha superficie, propiedades que difieren de la matriz original. Esto se puede interpretar como un aumento en la superficie, de la densidad de átomos donadores de electrones que atrapan, por lo tanto, una mayor cantidad de cationes libres en el medio acuoso. Además, si estos átomos tienen una afinidad química específica sobre un catión en especial, la velocidad y/o cantidad de cationes atrapados será mayor.
- Si bien la cantidad de cationes de Hg removidos por las partículas funcionalizadas fue casi el mismo que el de carbón activado, la selectividad que mostraron las primeras le da una gran ventaja sobre las segundas, para utilizarse como un material especializado en la remoción de un tipo específico de cationes en un medio acuoso.
- Para el caso del Cr, la velocidad de remoción del medio acuoso fue extraordinariamente mayor que la del carbón activado e incluso mayor que la de partículas funcionarizadas con grupo tiol. Esto implica entonces, que existe una

correlación del grupo funcional quimisorbido en la superficie con el tipo de catión a atrapar.

La afinidad química, entonces, es un factor que pesa mucho más que el área disponible de los materiales utilizados en este proyecto. Sin embargo, el área disponible de las partículas es un área efectiva de contacto que se garantiza con la agitación de éstas en el medio acuoso, confiriéndoles un tiempo casi instantáneo de adaptación a dicho medio.

Recomendaciones

- Realizar otro tipo de estudios espectroscópicos a los materiales como los formados en el presente proyecto. Se recomienda la Resonancia Magnética Nuclear (RMN), la Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Dispersión de Rayos X de bajo ángulo (XSAS). Con este tipo de estudios se caracterizaría mejor los materiales obtenidos, mejorando con esto su preparación para poder obtener una mejor remoción.
- Realizar experimentos con agua de desecho de industrias (cromadoras o curtidorías), lugares donde se genera una gran cantidad de Cr^{+3} y Cr^{+6} con concentraciones mucho más altas que las utilizadas en el presente proyecto. Esto sería la prueba que confirmaría la capacidad de los materiales preparados y propuestos.
- Utilizar los mismos grupos funcionales que los utilizados en este proyecto, ya que son adecuados para la remoción de Hg y Cr. Las moléculas orgánicas utilizadas pueden ser del mismo tipo de las utilizadas en este proyecto por su estructura química sencilla. Aunque el grupo amino es más eficiente que el mercaptano para la remoción del Cr, se recomienda también la utilización del este último, dado que se tendría un agua residual con mucha carga cationica, y no se sabe específicamente que reacciones pudieran tener los elementos disueltos con el material a probar.
- Darle un uso al material utilizado, ya que sería un material impregnado con metales pesados. Se propone un “confinamiento activo” al utilizarse como relleno en los materiales de construcción (mezclado con cemento para construcciones en obras

públicas), dado que el alto pH del concreto inmovilizaría los cationes contenidos en el mismo, convirtiéndolo en un material inerte y al mismo tiempo útil.

- Comparar la efectividad de los materiales preparados con otros que son similares que se utilizan para captar cationes de medios acuosos como los son las plumas de ave, las nanopartículas de Au, la quitosana, etc. De esta forma, se podría ubicar el material propuesto en todo el espectro que existe en la actualidad, de materiales utilizados para remoción de metales pesados en agua.

Project: Sintesis y Caracterizacion de particulas
 Owner: Alicia Del Real L
 Site: Site of Interest 1

Sample: PMN
 Type: Default
 ID:

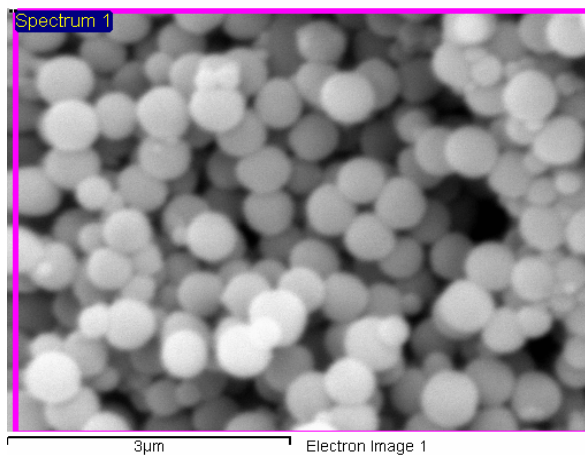
Spectrum processing :
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
 Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.30	24.77
O K	6.03	17.79
Si K	19.17	32.23
S K	4.09	6.03
Cu K	7.42	5.52
Au M	56.99	13.67
Totals	100.00	



Project: Sintesis y Caracterizacion de particulas
Owner: Alicia Del Real L
Site: Site of Interest 1

Sample: PMN
Type: Default
ID:

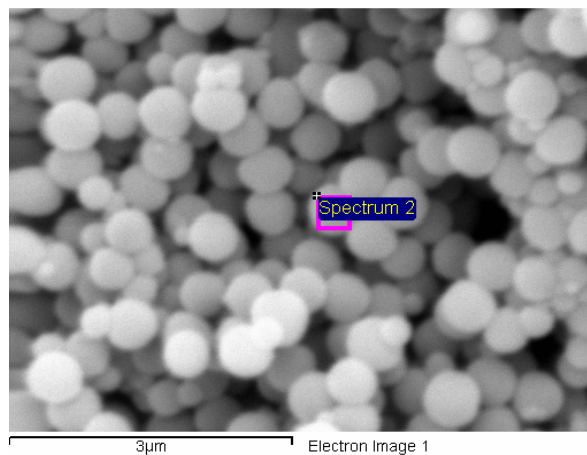
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	5.52	20.83
Si K	19.89	42.78
S K	3.73	7.03
Cu K	11.84	11.25
Au M	59.03	18.11
Totals	100.00	



Project: Sintesis y Caracterizacion de particulas
Owner: Alicia Del Real L
Site: Site of Interest 1

Sample: PMN
Type: Default
ID:

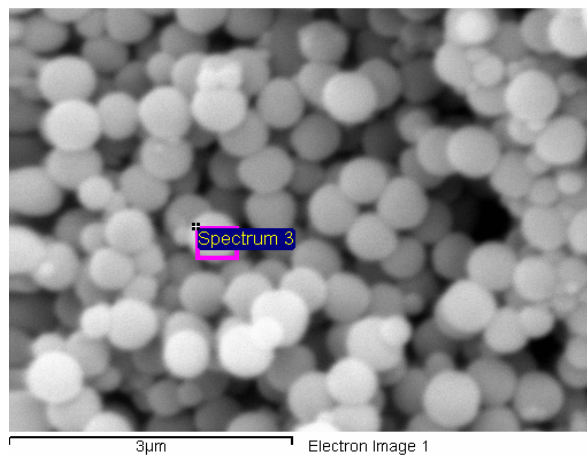
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	5.62	25.69
Si K	12.89	33.58
S K	2.53	5.77
Cu K	7.21	8.30
Au M	71.75	26.65
Totals	100.00	



Project: Sintesis y Caracterizacion de particulas
 Owner: Alicia Del Real L
 Site: Site of Interest 1

Sample: PMN
 Type: Default
 ID:

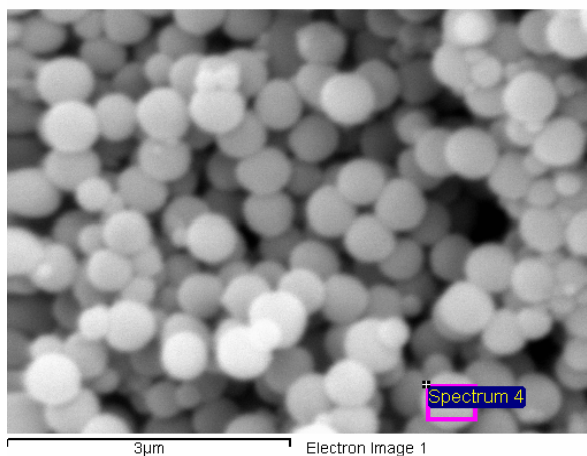
Spectrum processing :
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
 Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
 S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
 Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
 Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	6.15	25.99
O K	8.92	28.30
Si K	11.98	21.66
S K	1.63	2.58
Cu K	5.71	4.56
Au M	65.61	16.91
Totals	100.00	



Project: Sintesis y Caracterizacion de particulas
Owner: Alicia Del Real L
Site: Site of Interest 1

Sample: PMN
Type: Default
ID:

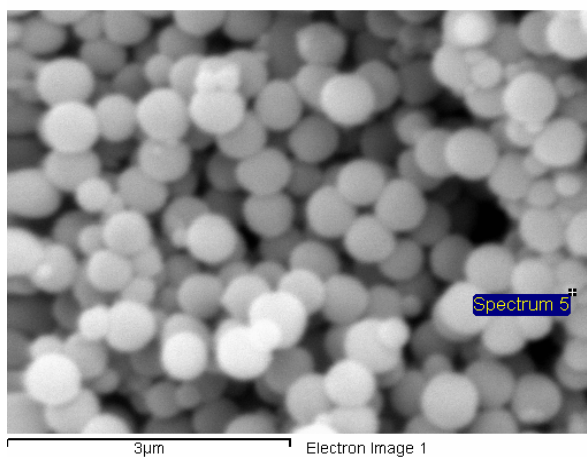
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	7.06	26.41
Si K	17.62	37.57
S K	4.18	7.80
Cu K	10.30	9.71
Au M	60.85	18.50
Totals	100.00	



Project: Sintesis y Caracterizacion de particulas
Owner: Alicia Del Real L
Site: Site of Interest 1

Sample: PMN
Type: Default
ID:

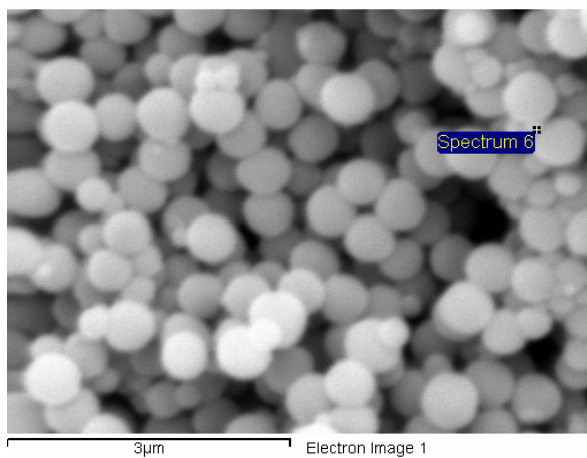
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	8.05	29.51
Si K	17.59	36.74
S K	3.90	7.13
Cu K	9.02	8.32
Au M	61.44	18.30
Totals	100.00	



Project: Sintesis y Caracterizacion de particulas
Owner: Alicia Del Real L
Site: Site of Interest 1

Sample: PMN
Type: Default
ID:

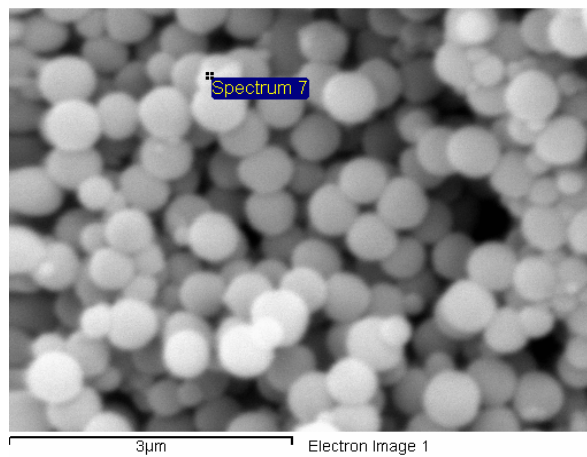
Spectrum processing :
No peaks omitted

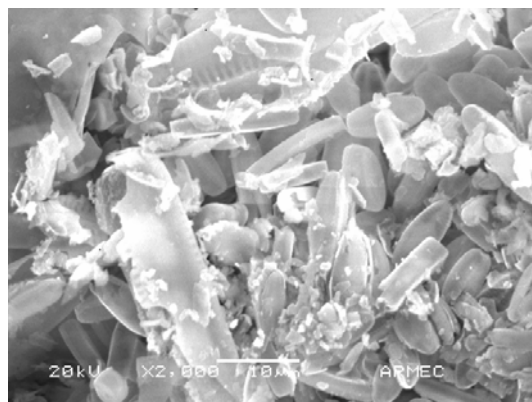
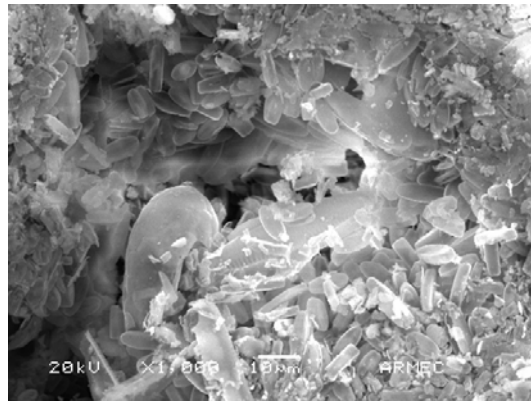
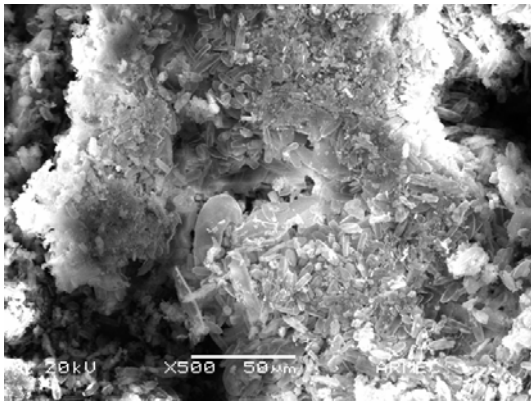
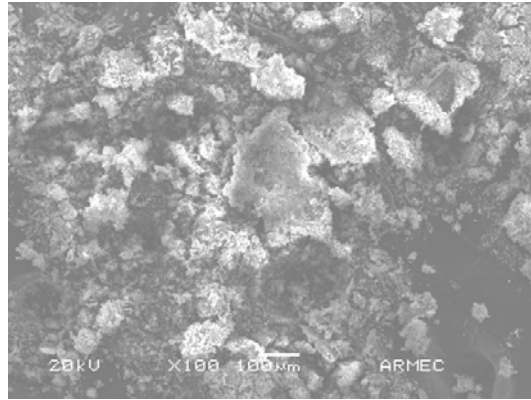
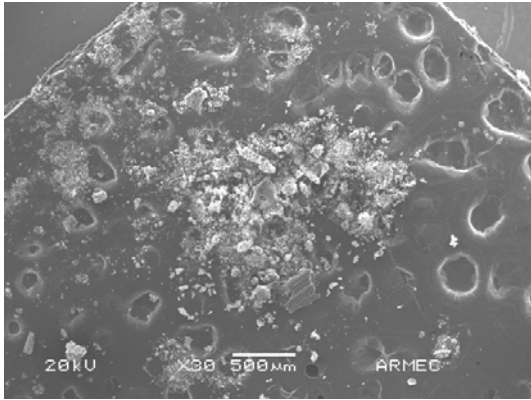
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	5.99	22.39
Si K	20.59	43.83
S K	2.83	5.28
Cu K	11.10	10.44
Au M	59.49	18.06
Totals	100.00	





BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hernández P.G. *Estudio sobre los procesos de adsorción y floculación de iones metálicos disueltos en agua sobre soles de sílice modificados en sus superficie*. Tesis de Doctorado, UAM-I, 1 (2000)
- [2] Pacheco A.S. *Estudio de los procesos de adsorción selectiva y floculación de iones de metales pesados en soluciones acuosas mediante soles estructurados de sílice y alúmina*. Tesis de Doctorado, UAM-I, 2 (2000)
- [3] Nriagu J.O., Pacyna J.M., *Cuantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals*. Nature **333**, (1988) 134
- [4] Ramírez C.R., *Tratamiento de aguas residuales industriales*. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. México, 1992.
- [5] Manahan S.E., *Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, USA, 1991.
- [6] Cañizares R.O., *Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana*. Revista Latinoamericana de Microbiología **42**, (2000) 131
- [7] Hench, L.L., Ulrich, D.R., *Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites*. Wiley: New York, 1984.
- [8] López T., *El proceso sol-gel*. Romero A. Contactos **6**, (1992) 72
- [9] Hench L.L., West J.K., *The sol-Gel Process*. Chemical Reviews **90**, (1990) 58-61
- [10] Chambaz D., Haerdi W., *Determination of divalent trace metals in natural waters by preconcentration on N,N,N',N'- tetra (2-aminoethyl)ethylenediamine-silica followed by on-line chromatography*. Journal of Chromatography A **600**, (1992) 203.
- [11] Goswami A, Singh A.K, *Silica gel functionalized with resacetophenone:synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination*. Anal. Chim. Acta **454**, (2002) 229
- [12] Mahmoud M.E., Al Saadi M.S.M., *Selective solid phase extraction and preconcentration of iron (III) based on silica gel-chemically immobilized purpurogallin*. Anal. Chim. Acta **450**, (2001) 239
- [13] Vaghetti J.P.C., Zat M., Bentes K.R.S., Ferreira L.S., Benvenutti E.V., Lima E.C., *4-Phenylenediaminepropylsilica xerogel as a sorbent for copper determination in waters by slurry-sampling ETAAS*. J. Anal. At. Spectrom. **18**, (2003) 376
- [14] J. Yi, *Development of chemically active ceramic substrates for the heavy metal removal from the industrial hazardous waste streams*. Ph. D. Thesis, Syracuse University, New York (1991)

- [15] Organización Mundial de la Salud (OMS), Organización Panamericana de la Salud (OPS), Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), *Recopilación bibliográfica de la experiencia en el uso de aguas residuales en el valle del Mezquital, su impacto en la salud y el ambiente*. Dirección General de Salud Ambiental, Secretaría de Salud (SSA), México, 1998.
- [16] Beazley M., *The Earth Report. Monitoring the Battle for our Environment*. London, 1988
- [17] Lester J.N., *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Volumen I (Sources, Analysis, and Legislation). CRC Press Inc., USA, 1987
- [18] Manahan S.E., *Environmental Chemistry*. CRC Press, USA, 1991
- [19] Gessner G.H., *Diccionario de Química y Productos Químicos*. Ed. Omega, Barcelona, 1993
- [20] Manahan S.E., *Toxicological Chemistry. A Guide to Toxic Substances in Chemistry*. Lewis Publishers, USA, 1989
- [21] Cox, P.A., *The elements on Hearth*, Oxford University Press, USA; 1995
- [22] Manahan, S.E., *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, USA, 1993.
- [23] Mahmoud M.E., *Selective solid phase extraction of mercury (II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives*. Anal. Chim. Acta **398**, (1999) 297
- [24] Garritz A., Chamizo J.A., *QUÍMICA*. Adisson-Wesley Iberoamericana, USA, 1994.
- [25] De la Peña P., *Focos rojos de mercurio en América del Norte en: El Faro*. Boletín informativo de la Coordinación de la Investigación Científica, UNAM Año III, No. 31, 2003.
- [26] Evaluación y control de sustancias tóxicas en las aguas superficiales de la cuenca del río San Juan, 1ª parte del proyecto. Sistemas de Ingeniería Ambiental, S.A. 1990.
- [27] Evaluación y control de sustancias tóxicas en las aguas superficiales de la cuenca del río San Juan, 2ª parte del proyecto. Sistemas de Ingeniería Ambiental, S.A. abril 1993.
- [28] Evaluación y control de sustancias tóxicas en las aguas superficiales de la cuenca del río San Juan, 3ª parte del proyecto. Sistemas de Ingeniería Ambiental, S.A. mayo 1993.
- [29] Caracterización biológica y fisicoquímica del bajo río Coatzacoalcos. Instituto Mexicano del Petróleo. Enero 1989

- [30] Evaluación de la toxicidad en las aguas superficiales de la cuenca del río Balsas, 4^a etapa. Instituto Nacional de Ecología, 1993
- [31] Ramírez, C., *Tratamiento de aguas residuales industriales*, UAM-Azcapotzalco, (1992)
- [32] Lester J.N., *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Volumen II (Treatment and Disposal). CRC Press Inc., USA, 1987
- [33] Ebelmen M., *Ann. Chimie Phys.*, **16** (1846) 129
- [34] Ebelmen M. C. R., *Acad. Sci.*, **25** (1847) 854
- [35] Graham T., *J. Chem. Soc.* **17** (1864) 318
- [36] Lloyd D.J., in *Colloid Chemistry*; Alexander, J., Ed.; Chemical Catalog Co.: New York, 1926
- [37] Holmes H.N., in *Colloid Chemistry*; Alexander, J., Ed.; Chemical Catalog Co.: New York 1926
- [38] Stern, K.H. *Bibliography of Liesegang Rings*; National Bureau of Standards, Miscellaneous Publication No. 292 (1967)
- [39] Roy, D. M.; Roy, R. *Am. Mineral.* **39** (1954) 957
- [40] Roy, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **39** (1956) 145
- [41] Roy, R. *J. Am Ceram.* **52** (1969) 344
- [42] Mc.Carthy, G. J.; Roy, R.; McKay, J. M. *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 637
- [43] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, (1955)
- [44] Storber W.; Fink, A.; Bohn, E. J. *Colloid Interface Sci.* **26** (1968) 62
- [45] Livage J., *J. Solid State Chem.* **64**, (1986) 322
- [46] Guglielmi and G. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 16
- [47] Bradley D., *Nature* **182** (1958) 1211
- [48] Klein L.C., *Ann. Rev. Mater. Sci.* **20** (1985) 227
- [49] Partlow D.P. & Yoldas B.E., *J. Non-Cryst. Solids.* **46** (1984) 153
- [50] Carturan G., Gottardi V., and Graziani M., *J. Non-Cryst. Solids.* **29** (1978) 41
- [51] Ulrich D.R., *J. Non-Cryst. Solids*, **100** (1988) 176

- [52] Mackenzie J.D., *J. Non-Cryst. Solids*, **48** (1982) 1
- [53] Scherer G.W., *J. Non-Cryst. Solids*, **39** (1980)
- [54] Kamiya K., Sakka S. and Tatemichi Y., *J. Mat. Sci.* **15** (1980) 1765
- [55] Jal, P.K., Patel S., Mishra B.K., *Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions*. *Talanta*, **62** (2004) 1005
- [56] Wade L.G., *Química Orgánica*, Pearson-Prentice Hall, Madrid, 2003.
- [57] Volkan M., Ataman Y., Howard A.G., *Pre-concentration of Some Trace Metals from Sea Water on a Mercapto-modified Silica Gel*. *Analyst* **112** (1987) 1409
- [58] Dias Filho N.L., Gushikem Y., Polito W.L., *2-mercaptobenzothiazole clay as matrix for sorption and preconcentration of some heavy metals from aqueous solution*. *Anal. Chim. Acta*, **306** (1995) 167
- [59] Mercier L., Detellier C., *Preparation, Characterization, and Applications as Heavy metal Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite*. *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 1318
- [60] Mercier L., Pinnavaia T.J., *Heavy Metal Ion Adsorbents Formed by the Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves: Factors Affecting Hg (II) Uptake*. *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2749
- [61] Feng X., Fryxell E. Wang L.Q., Kim A.Y., Liu J., Kemmer K.M., *Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports*. *Science* **276** (1997) 923
- [62] Antochshuk V., Jaroniec M., *1-Allyl-3-propylthiourea modified mesoporous silica for mercury removal*. *Chem. Commun.* (2002) 258
- [63] Lok, H.T., *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*. Academic Press, USA, 1995.
- [64] Brown J., Mercier L., Pinnavaia T.J., *Selective adsorption of Hg⁺² by thiol-functionalized nanoporous silica*. *Chem. Commun.* (1999) 69
- [65] Vieira E.F., Simoni J. Airoidi C., *Interactions of cations with SH-modified silica gel: thermochemical study through colorimetric titration and direct extent of reaction determination*. *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 2249
- [66] Cebrian M.E., *Evaluación del Riesgo. El caso del Arsénico*. CENICA, 2004
- [67] Brinker C.J, Scherer G.W., SOL-GEL SCIENCE, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., USA 1990.
- [68] Arakaki L.N.H., Airoidi C., *Ethylenimine in the synthetic routes of a new*

- silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel. Polyhedron* **19** (2000) 367-373
- [69] Smith B., *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach*. CRC Press, USA, 1999
- [70] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 2nd edition, Academic Press. New York 1975
- [71] Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, New York 1974
- [72] Schrader B., *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*. VCH, Weinheim 1994
- [73] Ivanda M., Clasen R., Hornfeck M., Kiefer W., *Journal of Non-Crystalline Solids* **332** (2003) 46
- [74] Huheey J.E., *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. Harla, 2^a ed., México, 1981
- [75] Summers D.B., *Manual de Química*. Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1983
- [76] Gambero A., Kubota L.T., Gushikem Y., Airoidi C., Granjeiro J.M., Taga E.M., Alcántara E.F.C., *Use of Chemically Modified Silica with β -Diketoamine Groups for Separation of α -Lactalbumin from Bovine Milk Whey by Affinity Chromatography*. *J. Colloid Interface Sci.* **185** (1997) 313-316
- [77] Garg B.S., Bist J.S., Sharma R.K. Bhojak N., *Solid-phase extraction of metal ions and their estimation in vitamins, steel and milk using 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-immobilized silica gel*. *Talanta* **43** (1996) 2093-2099
- [78] Pérez U. Matilde (2007, 15 de octubre). Impulsa la Conagua reformas que elevarán la contaminación. *La Jornada, Sociedad y Justicia*.