

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



### TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE  
METALES PESADOS COMO Cr (VI) Y Pb (II) SOBRE SBA-15 ORGÁNICAMENTE  
MODIFICADA.

**Tutora:**

Dra. Virginia Sazo.

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por la Br  
Betzabet Carolina Huerta  
Argueta, para optar al título  
de Licenciado en Química.

Caracas, Diciembre 2014.

Yo, Profesora Virginia Sazo, Investigadora del Laboratorio de Tamices Moleculares de la Facultad de Ciencias de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado (TEG), Titulado:

**“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD E ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE METALES PESADOS COMO Cr (VI) Y Pb (II) SOBRE SBA-15 ORGÁNICAMENTE MODIFICADA”**

Que presenta la Br. Betzabet Carolina Huerta Argueta, para aspirar al título de Licenciado en Química, se realizó en el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Facultad de Ciencias en la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2013-2014, y con esta fecha autorizo su presentación.

---

Virginia Sazo  
(Tutora)

Caracas, Diciembre del 2014.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

**“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE METALES PESADOS COMO Cr (VI) Y Pb (II) SOBRE SBA-15 ORGÁNICAMENTE MODIFICADA”.**

Presentado por la **Br. Betzabet Carolina Huerta Argueta.**, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Virginia Sazo  
**(Tutora)**

---

Dra. Carmen Milena López  
**(Jurado Principal)**

---

Dr. Paulino Betancourt.  
**(Jurado Principal)**

Caracas, Diciembre del 2014.

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron sílices tipo SBA-15, para ser utilizadas como adsorbentes de iones Pb (II) y Cr (VI). Para ello se llevó a cabo la funcionalización orgánica con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) con contenidos del 2 al 20% en peso, empleando los métodos post-síntesis y co-condensación. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante: Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de Nitrógeno y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Todos los sólidos presentaron isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> tipo IV no clásica, características de sólidos micro-mesoporosos como el SBA-15. Sin embargo, el área específica y el volumen de poro disminuyeron apreciablemente al incorporar el funcionalizante a la sílice. Por otra parte, la morfología de los sólidos obtenidos por post-síntesis mostró el tamaño y forma de partículas característica de la sílice SBA-15 (estructuras alargadas tipo bastón) a diferencia de los obtenidos por co-condensación, donde la morfología de las partículas fue amorfa.

Con los adsorbentes obtenidos mediante el método post-síntesis se logró obtener resultados significativos en la adsorción de iones Pb (II), aproximadamente del 70% (SBA-15 20% (P-S)), empleando una solución de 100 ppm de Pb (II), mientras que sobre los sólidos obtenidos por el método de co-condensación se logró obtener una adsorción de alrededor del 30%, empleando la misma solución, indistintamente del contenido de funcionalizante. Empleando una solución de 50 ppm la más alta adsorción se obtuvo sobre SBA-15 20% (P-S) y es cercana al 92% de los iones en solución.

La adsorción de iones Cr (VI) se ve favorecida a pH 3, debido a la interacción entre las cargas de las especies de cromo y el grupo amino del funcionalizante. Bajo

estas condiciones se obtuvo una adsorción de aproximadamente del 85%, empleando la solución de 100 ppm de Cr (VI), para el sólido con mayor contenido de funcionalizante obtenido por el método de co-condensación (SBA-15 10% (Co-C)). Para soluciones de 50 y 25 ppm de cromo la adsorción llega al 93%. Por el contrario la adsorción en los sólidos obtenidos por post-síntesis fue alrededor del 30%, empleando la misma solución.

La desorción de los iones Cr (VI) luego de ser adsorbidos en los sólidos funcionalizados por ambos métodos de síntesis, se ve influenciada por la temperatura y el pH, lográndose obtener mayor recuperación de estos iones en los adsorbentes obtenidos por post-síntesis a temperaturas entre 40-50°C y a pH  $\approx$ 2 para el caso de los sólidos obtenidos por co-condensación.

La isoterma de adsorción obtenida para los mejores adsorbentes sigue el modelo de Langmuir lo que indica que la adsorción ocurre en forma de monocapa.

## **AGRADECIMIENTOS**

Primeramente gracias a Dios, por darme la fuerza y las ganas para seguir adelante en esta meta que estoy por alcanzar, infinitas gracias Dios por todo, por darme el ímpetu y la fuerza para continuar adelante a lo largo de mi vida, a pesar de todos los tropiezos y las piedras que han estado en mi camino, siempre has colocado personas a mi lado que han servido de guía para que sepa levantarme y continuar, no dejo de agradecerte eternamente todo lo que me das y me sigues dando día a día.

Por otro lado, gracias a mi familia que a pesar de la distancia han sabido darme aliento cuando más lo he necesitado, a mi esposo y amigo Jiclif Ibañez que ha sido un gran apoyo en mi vida, te amo inmensamente, a la profesora Virginia Sazo, por su palabras de aliento siempre oportunas y por haber sido mi tutora y mi guía, infinitas gracias profe!, a los profesores: Doménico Venutti y Gustavo Pérez, por su apoyo incondicional en la elaboración de la parte experimental de este trabajo, por otra parte, quisiera agradecer también a mi compañero Luis Vilchez, por su colaboración, ayuda y apoyo siempre incondicional para la elaboración de este trabajo.

Quiero agradecer a la magna casa de estudio como lo es la Universidad Central de Venezuela, por haberme brindado la oportunidad de aprender y enseñarme todo lo que hasta ahora sé, muchísimas gracias, por ser “la casa que vence la sombra”, un segundo hogar para mí.

Gracias al financiamiento de los proyectos Fonacit N° 2013000540 del Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica y al CDCH N° PG-037760-2009/2.

## ÍNDICE GENERAL

	Página
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II. OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
II.1. Objetivo General	5
II.2. Objetivos Específicos	5
<b>III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
III.1. Tamices moleculares	6
III.2. Fenómeno de adsorción	11
III.3. Sólidos mesoporosos funcionalizados	16
III.3.1. Funcionalización por el método post-síntesis	17
III.3.2. Funcionalización por el método de co-condensación	19
III.4. Técnicas de caracterización de los sólidos mesoporosos	23
III.4.1. Caracterización de propiedades texturales	23
III.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)	25
III.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	28
III.5. Absorción Molecular en el UV-VIS	29
III.6. Absorción Atómica con Llama	31
<b>IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
IV.1. Síntesis del sólido mesoporoso SBA-15	33
IV.2. Funcionalización orgánica del sólido SBA-15 por el método post-síntesis	34

<b>IV.3.</b>	<b>Funcionalización orgánica del sólido SBA-15 por el método de co-condensación</b>	<b>36</b>
<b>IV.4.</b>	<b>Caracterización de los sólidos</b>	<b>38</b>
<b>IV.4.1.</b>	<b>Fisisorción de nitrógeno</b>	<b>38</b>
<b>IV.4.2.</b>	<b>Difracción de Rayos X (DRX)</b>	<b>39</b>
<b>IV.4.3.</b>	<b>Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)</b>	<b>40</b>
<b>IV.5.</b>	<b>Capacidad como adsorbente del SBA-15 funcionalizado y sin funcionalizar</b>	<b>42</b>
<b>IV.5.1.</b>	<b>Preparación de las soluciones patrón de <math>K_2Cr_2O_7</math> y <math>PbCl_2</math> de 100 ppm</b>	<b>43</b>
<b>IV.5.2.</b>	<b>Preparación de patrones a partir de las soluciones de <math>K_2Cr_2O_7</math> y <math>PbCl_2</math> de 100 ppm</b>	<b>44</b>
<b>IV.6.</b>	<b>Curvas de adsorción de plomo</b>	<b>45</b>
<b>IV.7.</b>	<b>Curvas de adsorción de cromo</b>	<b>46</b>
<b>IV.8.</b>	<b>Métodos de desorción de Cr (VI)</b>	<b>48</b>
<b>IV.8.1.</b>	<b>Desorción de Cr (VI) utilizando como parámetro de estudio la temperatura</b>	<b>49</b>
<b>IV.8.2.</b>	<b>Desorción de Cr (VI) utilizando como parámetro de estudio el pH</b>	<b>50</b>
<b>IV.8.3.</b>	<b>Desorción de Cr (VI) en agua destilada</b>	<b>50</b>
<b>IV.9.</b>	<b>Adsorción-desorción de Cr (VI) empleando como adsorbente un sólido comercial</b>	<b>51</b>
<b>V.</b>	<b>PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>53</b>



<b>V.1.</b>	<b>Caracterización del sólido SBA-15</b>	<b>53</b>
<b>V.2.</b>	<b>Caracterización de los sólidos SBA-15 funcionalizados por el método post-síntesis</b>	<b>57</b>
<b>V.3.</b>	<b>Caracterización de los sólidos SBA-15 funcionalizados por el método de co-condensación</b>	<b>65</b>
<b>V.4.</b>	<b>Curvas de adsorción de plomo (II) sobre los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis</b>	<b>69</b>
<b>V.5.</b>	<b>Curvas de adsorción de plomo (II) sobre los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación</b>	<b>72</b>
<b>V.6.</b>	<b>Curvas de adsorción de plomo (II) sobre los sólidos SBA-15 10% (C<sub>o</sub>-C) y SBA-15 20% (P-S), con soluciones de 50 ppm</b>	<b>74</b>
<b>V.7.</b>	<b>Curvas de adsorción de cromo (VI) sobre los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis</b>	<b>76</b>
<b>V.8.</b>	<b>Curvas de adsorción de cromo (VI) sobre los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación</b>	<b>80</b>
<b>V.9.</b>	<b>Curvas de adsorción de cromo (VI) sobre los sólidos SBA-15 10% (C<sub>o</sub>-C) y SBA-15 20% (P-S), con soluciones de 50 ppm y 25 ppm</b>	<b>82</b>
<b>V.10.</b>	<b>Curvas de adsorción de cromo (VI) sobre el sólido comercial ISOLUTE C18, con solución de 25 ppm</b>	<b>87</b>
<b>V.11.</b>	<b>Curvas de desorción de cromo (VI) utilizando los sólidos SBA-15 10% (C<sub>o</sub>-C), SBA-15 20% (P-S) e ISOLUTE C18, con soluciones de 100 ppm y 25 ppm a temperatura de 40 y 50° C</b>	<b>88</b>

<b>V.12.</b>	<b>Curvas de desorción de cromo (VI) usando el sólido</b>	
	<b>SBA-15 10% (Co-C), con soluciones de 100 ppm a temperatura ambiente, utilizando como parámetro de estudio el pH</b>	<b>91</b>
<b>V.13.</b>	<b>Isotermas de adsorción de Langmuir obtenidas de las curvas de adsorción de iones cromo (VI) sobre los Sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S)</b>	<b>94</b>
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>104</b>
<b>VII.</b>	<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>106</b>
<b>VIII.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>107</b>
	<b>APÉNDICE</b>	<b>113</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla N° 1:</b> Niveles máximos permisibles para la buena calidad de diferentes materiales y matrices ambientales	<b>3</b>
<b>Tabla N° 2:</b> Porcentajes de rendimiento de los sólidos SBA-15 calcinados	<b>53</b>
<b>Tabla N°3:</b> Porcentajes de rendimiento de los sólidos obtenidos luego de la funcionalización por el método post- síntesis	<b>57</b>
<b>Tabla N°4:</b> Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos SBA-15 funcionalizados por el método post-síntesis	<b>61</b>
<b>Tabla N°5:</b> Porcentajes de reducción del área para los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis	<b>62</b>
<b>Tabla N° 6:</b> Valores promedios del tamaño de partícula obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido para los sólidos sintetizados por post-síntesis.	<b>64</b>
<b>Tabla N° 7:</b> Porcentajes de rendimiento de los sólidos obtenidos por el método de co-condensación	<b>66</b>
<b>Tabla N° 8:</b> Valores promedios del tamaño de partícula obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido para los sólidos sintetizados por co-condensación.	<b>68</b>
<b>Tabla N° 9:</b> Porcentajes de adsorción de los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), empleando soluciones de cromo de concentración 100; 50 y 25 ppm	<b>86</b>
<b>Tabla N° 10:</b> Resumen de los datos para determinar los valores de adsorción por Langmuir	<b>96</b>
<b>Tabla N° 11:</b> Resumen de los datos para determinar los valores de adsorción por Freundlich	<b>91</b>

<b>Tabla N° 12:</b>	Resumen de los datos para determinar los valores de adsorción por BET	<b>100</b>
<b>Tabla N° 13:</b>	Capacidad máxima de adsorción de Cr (VI) (qe) sobre los adsorbentes	<b>102</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1:</b> Representación de la formación del sólido mesoporoso MCM-41	<b>8</b>
<b>Figura 2:</b> Representación de la síntesis del sólido Mesoporoso SBA-15	<b>10</b>
<b>Figura 3:</b> Esquema de funcionalización vía post-síntesis	<b>18</b>
<b>Figura 4:</b> Mecanismos de anclaje de A) Las especies moleculares y B) La funcionalización en la superficie de una sílice mesoporosa	<b>18</b>
<b>Figura 5:</b> Esquema de funcionalización vía co-condensación	<b>20</b>
<b>Figura 6:</b> Tipos de isothermas de adsorción (fisisorción)	<b>24</b>
<b>Figura 7:</b> Representación esquemática de una celda hexagonal	<b>27</b>
<b>Figura 8:</b> Equipo de adsorción marca Micromeritic, modelo Tristar 3000	<b>39</b>
<b>Figura 9:</b> Difractómetro de Rayos X marca Bruker axs modelo D-8 Advance	<b>40</b>
<b>Figura 10:</b> Microscopio Electrónico de Barrido modelo S-2400	<b>41</b>
<b>Figura 11:</b> Equipo de Absorción Molecular UV-VIS modelo Perkin Elmer Lambda	<b>43</b>
<b>Figura 12:</b> Difractograma de Rayos X para la sílice SBA-15	<b>54</b>
<b>Figura 13:</b> <b>A)</b> Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la sílice SBA-15 <b>B)</b> Distribución del tamaño de poros de la Sílice SBA-15	<b>55</b>
<b>Figura 14:</b> Imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la sílice SBA-15: <b>A)</b> Aumento de 2000x <b>B)</b> Aumento de 5000x.	<b>56</b>
<b>Figura 15:</b> Difractograma de rayos X de: <b>A)</b> SBA-15 2% (P-S) <b>B)</b> SBA-15 20% (P-S)	<b>58</b>

- Figura 16:** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaños de mesoporo: (1) SBA-15; (2) SBA-15 2% (P-S); (3) SBA-15 5% (P-S); (4) SBA-15 10% (P-S); (5) SBA-15 15% (P-S) y (6) SBA-15 20% (P-S) **59**
- Figura 17:** Imágenes obtenidas por MEB para los sólidos: A) SBA-15; B) 2% (P-S); C) 5% (P-S); D) 10% (P-S); E) 15% (P-S) y F) 20% (P-S) **63**
- Figura 18:** Imágenes obtenidas por MEB para los sólidos: A) SBA-15 2% (Co-C) y B) SBA-15 5% (Co-C) **63**
- Figura 19:** Curvas de adsorción de Pb (II) sobre: (1) SBA-15; (2) SBA-15 2% (P-S); (3) SBA-15 5% (P-S); (4) SBA-15 10% (P-S); (5) SBA-15 15% (P-S) y (6) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 100 ppm de plomo **71**
- Figura 20:** Curvas de adsorción de Pb (II) sobre: (1) SBA-15 2% (Co-C); (2) SBA-15 5% (Co-C); (3) SBA-15 10% (Co-C), empleando una solución de 100 ppm de plomo **73**
- Figura 21:** Curvas de adsorción de Pb (II) sobre: (1) SBA-15 10% (Co-C); (2) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 50 ppm de plomo **75**
- Figura 22:** Curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15; (2) SBA-15 2% (P-S); (3) SBA-15 5% (P-S); (4) SBA-15 10% (P-S); (5) SBA-15 15% (P-S) y (6) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 100 ppm de cromo **78**
- Figura 23:** Curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15 2% (Co-C); (2) SBA-15 5% (Co-C); **81**

(3) SBA-15 10% (Co-C), empleando una solución de 100 ppm de cromo

<b>Figura 24:</b>	Curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15 10% (Co-C);(2) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 50 ppm de cromo	<b>83</b>
<b>Figura 25:</b>	Curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15 10% (Co-C);(2) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 25 ppm de cromo	<b>84</b>
<b>Figura 26:</b>	Curva de adsorción de Cr (VI) del sólido comercial ISOLUTE C18, empleando una solución de 25 ppm de cromo	<b>88</b>
<b>Figura 27:</b>	Curvas de desorción de Cr (VI) a 40° C sobre: (1) SBA-15 10% (Co-C); (2) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 100 ppm de cromo	<b>89</b>
<b>Figura 28:</b>	Curvas de desorción de Cr (VI) a 50° C sobre: (1) SBA-15 10% (Co-C); (2) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 100 ppm de cromo	<b>90</b>
<b>Figura 29:</b>	Curvas de desorción de Cr (VI) a 40° C del sólido comercial ISOLUTE C18, empleando una solución de 27 ppm de cromo	<b>91</b>
<b>Figura 30:</b>	Curvas de desorción de Cr (VI) sobre SBA-15 10% (Co-C): (1) pH= 4,5; (2) pH= 2,5 y (3) pH= 2 empleando una solución de 100 ppm de cromo	<b>93</b>
<b>Figura 31:</b>	Curva de desorción de Cr (VI) usando el sólido SBA-15 10% (Co-C) empleando agua destilada	<b>94</b>
<b>Figura 32:</b>	Representación gráfica de la Isoterma de Langmuir	<b>97</b>
<b>Figura 33:</b>	Representación gráfica de la Isoterma de Freundlich	<b>99</b>
<b>Figura 34:</b>	Representación gráfica de la Isoterma BET.	<b>101</b>

## I. INTRODUCCIÓN

La remoción de metales pesados de aguas residuales plantea un problema de difícil solución debido a que estos metales no son biodegradables y presentan una elevada toxicidad para los organismos acuáticos. Estos metales pueden acumularse en la flora y fauna e ingresar a la cadena alimentaria humana originando diversos trastornos y enfermedades. El Cr (VI) es una especie muy soluble y tóxica debido principalmente a sus propiedades oxidantes provocando alteraciones potencialmente cancerígenas en el ADN y a largo plazo daños a los riñones y sensibilidad en la piel. Mientras que la toxicidad aguda de plomo produce vómitos, falta de apetito y a largo plazo produce daños al cerebro, a los riñones y defectos de nacimiento, donde estos efectos se ven potenciados en pacientes con deficiencias de calcio y de hierro<sup>[1]</sup>.

El cromo es un metal que se halla comúnmente en el agua, el suelo y las rocas. También se lo encuentra en los cultivos y como elemento remanente en los suelos agrícolas. Además, hay niveles traza de cromo en el medio ambiente, el cual proviene de la actividad industrial. El cromo es un metal reductor activo y en el medio ambiente se encuentra principalmente en la forma trivalente Cr (III), y hexavalente Cr (VI). La toxicidad y movilidad del cromo depende de su estado de oxidación. El Cr (VI) es muy tóxico y tiene una gran movilidad mientras que el Cr (III) no es tóxico a bajas concentraciones y su movilidad es baja ya que el Cr (OH)<sub>3</sub> es poco soluble en agua. Por otra parte, el plomo es un metal muy tóxico, que posee numerosas aplicaciones en la industria química, metalúrgica y de construcción, este metal contamina el agua potable, primordialmente debido a la corrosión y desgaste de los materiales que están en el sistema de suministro de agua y plomería doméstica, así como a causa de los efluentes industriales no tratados, generados por las fábricas de tetraetilo de plomo, pinturas, baterías, municiones, cerámicas de vidrio, minería, entre otros.



Normalmente, las concentraciones de cromo total en el agua potable son inferiores a 2  $\mu\text{g/L}$  (2 ppb). Sin embargo, el agua de pozos puede tener concentraciones mayores si está contaminada con cromo (VI) de fuentes industriales o si la zona tiene depósitos importantes de minerales de cromo. Por otro lado, el plomo ha sido clasificado entre las 20 sustancias químicas más peligrosas para la salud humana por la Agencia de Protección Ambiental (EPA), debido al daño que puede producir su ingesta; asimismo, estableció el límite máximo permisible de plomo en agua potable de 0,01 ppm<sup>[2]</sup>.

Actualmente, las industrias deben controlar la concentración de los metales pesados contenidos en sus efluentes de desechos, de acuerdo a las guías de la Organización Mundial de la Salud (OMS). En la norma establecida en 1993, se indica que el nivel máximo recomendable de cromo es de 0,05 mg/L para agua potable, valor que ha sido prácticamente adoptado por todos los países (89,47%), a excepción de Estados Unidos quien se encuentra por encima del límite al permitir 0,1 mg/L, y Colombia quien se encuentra por debajo del valor recomendado al permitir un nivel máximo de 0,01 mg/L. Mientras que para plomo el valor es de 0,01 mg/L, en dicho valor se mantiene la mayoría de los países Americanos (63,15%). República Dominicana, Argentina, Brasil, Chile y Uruguay por su parte permiten un límite máximo de 0,05 mg/L excediendo la recomendación de la OMS. México y los Estados Unidos también admiten valores superiores a los recomendados por la OMS con un 0,025 mg/L y un 0,015 mg/L respectivamente. Estos países conforman el 36,84% del total. Ningún país establece su límite con niveles inferiores al recomendado <sup>[3]</sup>. En la tabla N° 1 se presentan otros valores de niveles máximos permisibles para la buena calidad de diferentes materiales y matrices ambientales <sup>[4]</sup>.

**Tabla Nº 1:** Niveles máximos permisibles para la buena calidad de diferentes materiales y matrices ambientales.

<b>Material o Matriz Ambiental.</b>	<b>Cr (VI)</b>	<b>Cr Total</b>	<b>Pb</b>
Agua residual para verter en alcantarilla.	<5,0 mg/L diario	2,0 mg/L diario	1 mg/L diario
Residuales a la entrada de la planta de tratamiento biológico.	2,7 mg/L	-	1 mg/L
Agua Potable.	0,05 mg/L	0,05 mg/L	0,05 mg/L
Residuales de minería.	<0,05 mg/L	<1,0 mg/L	<0,6 mg/L

Para dar cumplimiento a las normativas ambientales, se han implementado diversos procesos, tales como la precipitación, la electrodeposición, el intercambio iónico, adsorción en carbón activado y otros adsorbentes como zeolitas y materiales mesoestructurados, extracción por solventes, cementación, tecnologías de membrana, etc., mediante los cuales se pretende remover y dar disposición final de los metales disueltos en el efluente. Los procesos de precipitación permiten remover cantidades grandes de iones en el orden de g/L, aquellos capaces de remover cantidades más pequeñas son conocidos como procesos de membrana, los cuales se refieren a la remoción de cantidades en el orden de los mg/L (ppm). Dichos procesos cambian en cuanto a complejidad, eficiencia y costo de operación. Sin embargo, presentan algunas desventajas en cuanto a que generan otras formas de desecho peligrosos, entre los cuales se pueden mencionar los lodos de precipitación o aguas de retrolavado; estos residuos están altamente regulados y su disposición

final es costosa, lo cual hace que el costo de los procesos se eleve, aun cuando su eficacia sea alta <sup>[4]</sup>.

Por otra parte, la adsorción sobre sólidos se considera un método eficiente para eliminar metales pesados presentes en aguas residuales, encontrándose la eliminación de éstos en el orden de los mg y hasta  $\mu\text{g}$  de los metales pesados por gramo del adsorbente <sup>[4]</sup>. En el presente trabajo de investigación se propone el uso de sílices mesoporosas tipo SBA-15 funcionalizadas con 3-Aminopropiltriétoxissilano como adsorbente para la remoción de Cr (VI) y Pb (II) en soluciones acuosas. Se plantea el uso de éstas sílices gracias a sus propiedades de porosidad y área específica que permiten funcionalizarla con grupos orgánicos, los cuales adsorben selectivamente metales contaminantes como el Cr (VI) y Pb (II). Para el desarrollo de este trabajo de investigación se planteó cumplir una serie de objetivos, los cuales se mencionan a continuación.

## II. OBJETIVOS

### II.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción-desorción de la sílice SBA-15 orgánicamente modificada para la captura de iones Cr (VI) y Pb (II).

### II.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar la sílice SBA-15 y funcionalizarla con cinco contenidos de funcionalizante 3-Aminopropiltriethoxisilano "APTES", (2, 5, 10,15 y 20% en peso) empleando los métodos de Post-síntesis y Co-condensación.
- Caracterizar los sólidos, empleando las técnicas de Fisisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Determinar las curvas de adsorción de plomo (II) sobre los sólidos funcionalizados, empleando una solución patrón de  $PbCl_2$  de 100 ppm y la técnica de Absorción Atómica con Llama (AAF).
- Determinar las curvas de adsorción de cromo (VI) sobre los sólidos funcionalizados, empleando una solución patrón de  $K_2Cr_2O_7$  de 100 ppm y la técnica de Absorción Molecular en el UV-VIS.
- Estudiar la desorción de iones Cr (VI) en los sólidos funcionalizados con mayor contenido de APTES obtenidos por ambos métodos de síntesis, empleando como parámetros de estudio la temperatura y el pH.

### III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

A continuación se presenta la información más relevante empleada para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.

#### III.1. Tamices moleculares

El término “Tamiz Molecular” define sólidos micro y meso porosos que presentan la propiedad de separar sustancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño. Son capaces de seleccionar las moléculas que pueden tener acceso al interior de su sistema poroso. La composición química de los tamices moleculares permite categorizar, al menos cuatro familias, las cuales son <sup>[5]</sup>:

- Zeolitas (silicoaluminatos cristalinos).
- Arcillas con pilares intercalados (PILC).
- Aluminofosfatos cristalinos ( $\text{AlPO}_4$  y derivados).
- Sólidos mesoporosos ordenados.

De acuerdo al tamaño de poro de los sólidos, la IUPAC establece una clasificación para éstos en <sup>[6]</sup>:

- Microporosos los cuales tienen un tamaño de poro de aproximadamente  $< 2$  nm.
- Mesoporosos los cuales tienen un tamaño de poro alrededor de 2-50 nm.
- Macroporosos los cuales tienen un tamaño de poro  $>50$  nm.

Las zeolitas naturales son aluminosilicatos cristalinos microporosos, con estructuras bien definidas que constan de una estructura formada por tetraedros de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , unidos a través de los átomos de oxígeno en los vértices. La estructura contiene canales y cavidades con dimensiones moleculares de 3 a 10 Å y ocupadas por cationes metálicos alcalinos y alcalinotérreos, y moléculas de agua.

El uso y aplicaciones de zeolitas se ha ido expandiendo continuamente y su consumo ha crecido debido a la demanda que tienen como materiales económicos para el uso como intercambiadores iónicos y como adsorbentes.

Se ha estudiado el empleo de una órgano-zeolita obtenida por la modificación de la clinoptilolita natural y un monolito totalmente elaborado con la clinoptilolita natural y sepiolita natural, para la remoción de especies de Cr (VI)<sup>[4]</sup>, el material desarrollado permite la eliminación de especies de cromo presentes en aguas residuales industriales. La órgano-zeolita posee una elevada especificidad para la adsorción de iones de Cr (VI) en presencia de los aniones usualmente encontrados en las aguas de tenería ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ ) y en las condiciones de temperatura y pH típicas de esos residuales. Sin embargo, la microporosidad de la zeolita ofrece resistencia a la libre difusión de iones o moléculas voluminosas en el interior de sus canales.

En comparación con las dimensiones de los microporos de las zeolitas, los materiales mesoporos (2-50 nm) permiten una migración más rápida de las moléculas. Los tamices moleculares mesoporosos desarrollados en la década de los 90, mediante el empleo de plantillas orgánicas, causaron un gran interés debido al uso de estos materiales como adsorbentes y catalizadores o soportes de catalizadores, debido a que es posible variar ampliamente su composición<sup>[5]</sup>.

Los sólidos mesoporosos ordenados que fueron desarrollados durante la década de los 90 (Familia M41S y SBA), presentan poros ordenados monodispersos de diámetros entre 2-10 nm y superficie específica de hasta 1000 m<sup>2</sup>/g. La incorporación de un grupo orgánico por las rutas de grafting (post-síntesis) o incorporación “in situ” (co-condensación) a un sólido mesoporoso, incrementa significativamente las potencialidades del material, ya que le imparte versatilidad química a un esqueleto de óxido inorgánico generalmente inerte. Esta funcionalización puede servir para el anclado de macromoléculas y biomoléculas y, dependiendo de la naturaleza del grupo funcional, puede acomplejar metales disueltos permitiendo su recuperación y concentración [7].

Los primeros sólidos mesoporosos ordenados sintetizados exitosamente fueron los de la familia MSM-41, en particular la estructura MCM-41 (Mobil Crystalline Materials–Nº41), la cual posee un sistema de poros unidimensional con un arreglo hexagonal. El ordenamiento espacial de esta sílice, ocurre gracias a que el esqueleto inorgánico compuesto por tetraedros de SiO<sub>2</sub> orienta su crecimiento asistido por una plantilla de surfactante hexadecil trimetilamonio, el cual al ser extraído por calcinación o algún solvente apropiado, deja expuestas cavidades de tamaño uniforme que constituyen el sistema poroso, como puede apreciarse en la Figura 1.

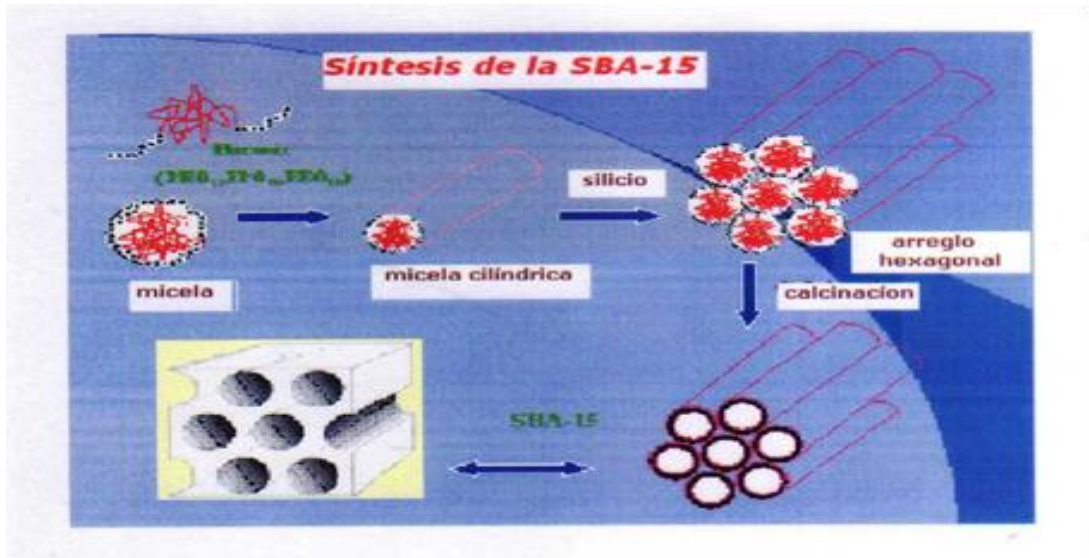


**Figura 1:** Representación de la formación del sólido mesoporoso MCM-41<sup>[5]</sup>.

Lujano E. y colab <sup>[8]</sup>. Consideraron la evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales MCM-41 sin calcinar y calcinado para la eliminación de iones cromo tri y hexavalentes disueltos en soluciones acuosas, bajo distintas condiciones de pH y concentraciones de cromo, empleando soluciones de sulfato básico de cromo (III), y soluciones de dicromato de potasio, en medio acuoso. El sólido MCM-41 no calcinado mostró potencialidades para la adsorción de iones cromo tri y hexavalentes. La razón de esto es que el material no calcinado contiene dentro de sus canales mesoporosos, un agente estructurante que es una amina cuaternaria, que actúa como centro fijador de iones cromo, mientras que el material calcinado no tiene centro de adsorción de iones.

Otra sílice mesoestructuradas interesante es la SBA-15, que fue sintetizada en 1998 por los investigadores Zhao D. y Stucky G.<sup>[9]</sup>. La misma presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme, que se encuentran interconectados con un sistema secundario de microporos que conecta entre sí los canales grandes, y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material; esta característica lo hace menos susceptible al bloqueo de poros y permite una difusión más rápida de los reactivos. La estructura de la sílice SBA-15 permite alojar en el interior de sus poros especies activas, que tienen gran aplicación en reacciones catalíticas, de intercambio iónico, así como también reacciones del tipo rédox, ácida, básica, enzimática y hasta enantioselectivas. En la Figura 2 se muestra un esquema de síntesis para la formación de esta sílice.





**Figura 2:** Representación de la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15<sup>[5]</sup>.

Por otra parte, existen otros materiales porosos que no se clasifican como Tamices Moleculares que también han sido utilizados como adsorbentes de iones metálicos, entre los cuales se pueden mencionar las arcillas termoácidas<sup>[4]</sup>, las cuales han sido usadas como adsorbente de iones de cromo. El tratamiento termoácido aplicado a las arcillas afecta el grado de adsorción de cromo, el incremento en la relación arcilla/efluente reduce la concentración de cromo, pero disminuye la capacidad de adsorción. Los efectos difusionales limitan el ingreso de cromo a los centros de adsorción de la arcilla. El porcentaje de adsorción fue mayor en muestras cuya concentración de ácido fue moderada, mientras que el porcentaje de adsorción fue menor cuando se utilizaron muestras activadas con ácido sulfúrico.

## III.2. Fenómeno de adsorción

Los sólidos mesoporosos tienen la propiedad de adsorber en su superficie moléculas, átomos, o iones que se encuentran a su alrededor. La adsorción es un fenómeno en el cual átomos, moléculas o iones de un material se unen a la superficie de otro, la sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y la superficie donde lo hace se denomina adsorbente <sup>[10]</sup>.

Cuando el adsorbato se fija al adsorbente se crea una fase adsorbida, que se denomina interfase, la cual se puede definir como un área continúa entre las dos fases, existen cinco tipos de interfase: gas-sólido, gas-líquido, líquido-sólido, líquido-líquido y sólido-sólido.

En los procesos de adsorción hay dos aspectos que deben ser considerados:

- 1) El efecto de la adsorción sobre la energía interfacial del sistema en el equilibrio (Termodinámica)
- 2) La rapidez del proceso de adsorción (cinética)

Entre las características principales de la adsorción se pueden mencionar que:

La adsorción es altamente selectiva, la cantidad adsorbida depende de la naturaleza y del tratamiento previo al que se halla sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida, es un proceso espontáneo, por lo que  $\Delta G$  es negativo y, en general, está asociado con un aumento en el orden del adsorbato <sup>[11]</sup>.

Existen dos tipos diferentes de adsorción: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (químisorción). El tipo de adsorción física se conoce como adsorción de van der Waals y se observa en todas las sustancias especialmente a temperaturas bajas y moderadamente bajas y se caracteriza principalmente por los calores de adsorción relativamente bajos <sup>[12]</sup>. La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea más selectivo, dependiendo marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas. Para que un sólido mesoporoso ordenado como el MCM-41 y el SBA-15 sea capaz de adsorber selectivamente algunas especies iónicas en su superficie, debe estar previamente funcionalizado con un grupo orgánico que forme enlaces con el metal que se quiere adsorber.

Las características y condiciones en relación a la adsorción física de un soluto desde una solución dependerá de varias condiciones relacionadas con el sólido, la solución y los alrededores de los mismos, entre estos se pueden mencionar <sup>[13]</sup>:

- El área superficial específica y el volumen de poro, las cuales son características importantes del adsorbente y la capacidad con que se adsorba el soluto depende directamente de ellas.
- El diámetro de poro, el cual es el encargado de controlar la accesibilidad de las moléculas como una función de su tamaño.
- La estructura molecular y la presencia de grupos sustituyentes o acomplejantes que hacen que se vea afectada la capacidad y velocidad de la adsorción.
- En soluciones multicomponentes las especies compiten por los sitios de adsorción disponibles, lo que ocasiona una reducción de la cantidad adsorbida para un soluto dado.

- El solvente compite con el soluto por los sitios de adsorción.
- El pH tiene una gran influencia cuando el soluto se ioniza en distintas especies, como es el caso de los metales pesados, específicamente el cromo.
- El aumento de la temperatura disminuye la capacidad de adsorción, pero aumenta la velocidad al aumentar los coeficientes de difusión.

La adsorción que ocurre entre un sólido y una solución, es un proceso que involucra tanto al solvente como al soluto, es por ello que la adsorción es competitiva entre las especies que conforman la solución; por lo que se puede decir que el proceso de adsorción desde la fase líquida es más compleja que en fase gaseosa, sin embargo en soluciones diluidas el solvente se puede considerar una fase continua y por lo tanto se pueden aplicar las descripciones matemáticas encontradas para la adsorción en fase gaseosa. De esta manera se pueden obtener las isotermas a una temperatura específica en la que se relaciona la cantidad de soluto adsorbida por el adsorbente y la concentración del mismo que adquiere la solución, una vez alcanzado el equilibrio. En muchos casos, a partir del mecanismo de adsorción, se pueden desarrollar modelos matemáticos que se ajustan a las curvas de las isotermas experimentales; las expresiones que se usan con mayor frecuencia son las isotermas de Freundlich, Langmuir y BET (Brunauer, Emmett, Teller).

- ✓ La isoterma de adsorción de Freundlich: representa la variación de la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente con la concentración, en equilibrio, del soluto en la solución, el cual corresponde al cambio logarítmico. Se encuentra con frecuencia isotermas de este tipo en la adsorción de soluciones a concentraciones relativamente bajas. La isoterma se puede describir para la adsorción de un soluto en solución como:

$$X = K \times C_e^{1/n} \quad Ec. [1]$$

Dónde:

X: es la masa de soluto (gr o moles) adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

$C_e$ : es la concentración de equilibrio del soluto en solución (mol/L).

K y n: son constantes empíricas.

Al tomar logaritmos:

$$\log X = \text{Log } K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ec. [2]}$$

- ✓ La isoterma de adsorción de Langmuir: este tipo de isoterma asume que durante el proceso de adsorción de una sustancia sobre un sólido ocurre un equilibrio dinámico donde la velocidad de adsorción es igual a la desorción. La isoterma de Langmuir, se basa en los siguientes supuestos: a) sólo tiene lugar la adsorción monomolecular, b) la adsorción es localizada y c) el calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie. Siendo la ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir para la adsorción de un soluto en solución la siguiente expresión:

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{X_m} \times C_e + \frac{1}{KX_m} \quad \text{Ec. [3]}$$

Dónde:

$C_e$ : es la concentración de equilibrio del soluto en la solución.

$X$ : es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente.

$X_m$ : es la cantidad de soluto requerida por gramo de adsorbente, para tener una monocapa de soluto sobre la superficie del adsorbente.

$K$ : es una constante.

- ✓ La isoterma de adsorción BET: para este tipo de isoterma se toma en cuenta un modelo que supone la formación inicial de una monocapa adsorbida a baja concentración seguida de una sucesión de otras capas superpuestas a medida que aumenta la concentración. Por aplicación al concepto de adsorción de Langmuir, se obtiene en forma generalizada la siguiente expresión para la cantidad de sustancia retenida por gramo de adsorbente:

$$\frac{C_e}{X(C_o - C_e)} = \frac{1}{X_m \times K} + \frac{(K - 1)}{X_m \times K} \times \frac{C_e}{C_o} \quad Ec. [4]$$

Dónde:

$X$ : es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

$X_m$ : es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente, cuando se ha formado una monocapa sobre la superficie.

$C_e$ : es la concentración molar de equilibrio del soluto en la solución.

$C_o$ : es la concentración molar inicial de la solución.

$K$ : es una constante relacionada con el calor de adsorción.

La presencia de metales pesados altamente tóxicos y contaminantes de aguas residuales como: cromo, mercurio, plomo, entre otros, tiene cada día un mayor impacto en la vida del ser humano. Una de las maneras de resolver este problema, es minimizar la presencia de estos metales a través de su adsorción en materiales sólidos de fácil manejo y disposición. Para ello, se plantea como alternativa la preparación de adsorbentes sólidos tipo SBA-15 funcionalizados con grupos orgánicos como 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), debido a sus altas áreas superficiales y buenas propiedades texturales. De esta manera se puede llevar a cabo la adsorción de metales en soluciones acuosas <sup>[14]</sup>.

### **III.3. Sólidos mesoporosos funcionalizados**

En los últimos años se han preparado materiales adsorbentes de metales pesados mediante la unión química de ligandos con grupos quelantes (tipo tiol, amina, etc) a soportes como la sílice amorfa y la sílice mesoporosa SBA-15. La afinidad que presentan estos materiales por los metales se ha atribuido a la coordinación química que se produce entre los ligandos y el metal. Estos materiales tienen importantes aplicaciones analíticas, ya que permiten preconcentrar y/o separar metales que se encuentran en cantidades traza en muestras medioambientales (aguas, suelos, etc).

La capacidad de adsorción del sólido funcionalizado depende, entre otros factores, del número de ligandos unidos al soporte, lo cual está a su vez relacionado con la forma en la que se preparan este tipo de materiales, y con las características del material de soporte (superficie, forma y tamaño de poro, etc). La elevada superficie que presenta la sílice SBA-15, en comparación con la sílice amorfa, y el

tamaño de poro más regular, permiten un mayor grado de funcionalización y, por tanto, es de esperar una mayor capacidad de adsorción de metales pesados.

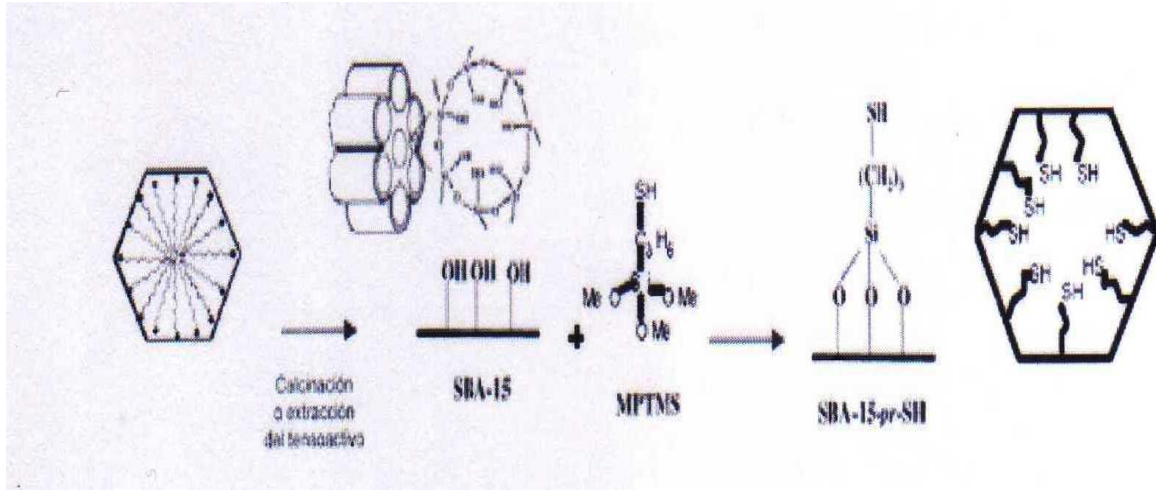
La reacción de funcionalización de silicatos con organosilanos ha sido estudiada por muchos autores gracias a la combinación en cuanto de reactividad química y la adsorción que puede estar presente en un solo sólido. En la Figura 3 se muestra el mecanismo de anclaje (grafting) de un grupo tiol funcionalizante sobre la superficie de una sílice mesoporosa <sup>[15]</sup>.

La funcionalización de los materiales mesoporosos con el grupo funcional amino, puede llevarse a cabo (post síntesis) mediante la introducción del grupo alquil-silano que contiene un grupo amino terminal, sobre la superficie de la pared del poro (grafting o anclaje) ó “in situ” por incorporación directa del grupo alquilamino durante la preparación del material por la vía de co-condensación.

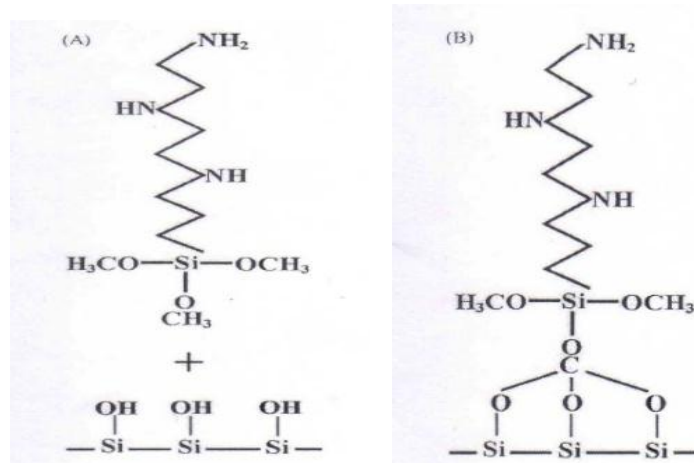
### **III.3.1. Funcionalización por el método post-síntesis**

La funcionalización post-síntesis, también llamada grafting, se lleva a cabo cuando el material, a quien previamente se le ha eliminado el tensoactivo estructurante del mesoporo, se trata con una disolución de un alcoxi o alcoxisilano que contiene el grupo funcional en un disolvente inerte. En la Figura 3 se muestra el esquema de funcionalización vía post-síntesis, empleando como funcionalizante el Mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS).



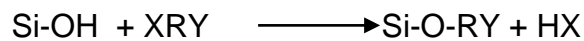


**Figura 3:** Esquema de funcionalización vía post-síntesis <sup>[5]</sup>.



**Figura 4:** Mecanismos de anclaje de A) Las especies moleculares y B) La funcionalización en la superficie de una sílice mesoporosa <sup>[5]</sup>.

En la Figura 4 se observa que al reemplazar un hidrógeno del silanol de la estructura de la sílice mesoporosa por una especie química R capaz de unirse mediante un enlace covalente al átomo de oxígeno, se puede formar una serie de materiales híbridos (orgánico-inorgánico). Por lo general, R es un grupo funcional orgánico o un silano Si-Q donde Q es un radical orgánico presente en el grupo R. Además ese grupo orgánico puede contener uno o más átomos reactivos, que a su vez pudieran ser modificados químicamente, para aumentar o disminuir la reactividad del grupo.



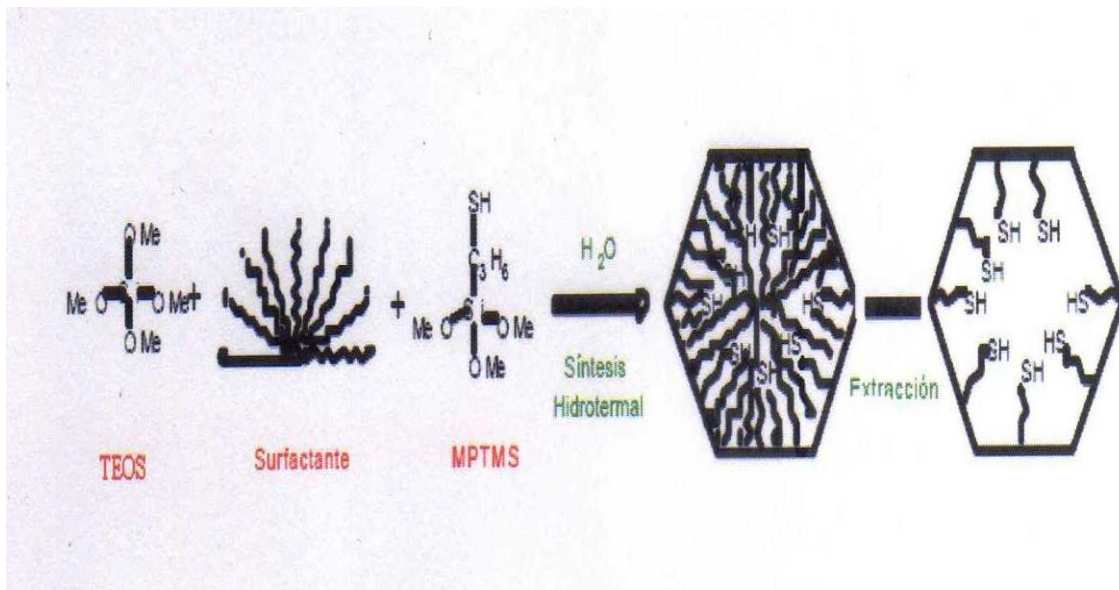
R= silano

Y= OH, SH, NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, Cl, F, CH<sub>3</sub>, fenilo, carboxílicos.

X= Representa un átomo de halógeno generalmente Cl o un grupo alcoxi, metoxi o etoxi.

### III.3.2. Funcionalización por el método de co-condensación

En este mecanismo, el precursor del grupo funcional por lo general un silano que contiene uno o más grupos reactivos tales como cloro, metoxi o etoxi, se incorpora al gel de síntesis desde el inicio. Dónde en medio acuoso, ocurre la hidrólisis de los grupos alcoxi y éstos reaccionan con los precursores del esqueleto de la sílice, generalmente, también con los alcóxidos de silicio, para formar el esqueleto de la estructura, en la que, los grupos orgánicos R están unidos a átomos de silicio de la pared y pueden por lo tanto, reaccionar con especies químicas presentes eventualmente en el interior de los canales y cavidades. En la Figura 5 se muestra el esquema de funcionalización vía co-condensación, empleando como funcionalizante el Mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS).



**Figura 5:** Esquema de funcionalización vía co-condensación <sup>[5]</sup>.

Aguado J. y colab <sup>[14]</sup>. Trabajaron con la sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con el grupo amino, empleando dos métodos de síntesis: co-condensación y post síntesis, usando una relación organosilano/TEOS de 0.1 en el medio de síntesis. Estos encontraron que todos los materiales preservan la mesoporosidad y exhiben adecuadas propiedades texturales para actuar como adsorbentes potenciales. Examinaron la eliminación de metales en soluciones acuosas de  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  y compararon la adsorción de los materiales preparados por ambos métodos de funcionalización, obteniendo que los materiales preparados por el método de co-condensación mostraron una insignificante capacidad de adsorción de metales, debido que los sitios activos del grupo amino no se encontraban accesibles a las especies del metal a pesar de la adecuada adsorción de nitrógeno que obtuvieron mediante el estudio de sus propiedades texturales. Por el contrario, los materiales sintetizados por el método de grafting, exhibían altos contenido de grupo amino, los cuales adsorbían cantidades

significativamente mayores de las soluciones acuosas de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

Li- Hsiu H. y colab <sup>[16]</sup>. Trabajaron con el sólido mesoporoso SBA-15 funcionalizado con 3-cloropropiltrimetoxisilano y con (S)-(-)- $\alpha,\alpha$ -difenílpirrolidinametanol por el método de co-condensación y post síntesis (grafting), usando tetraetilortosilicato (TEOS) y el copolímero tribloque (P123) como agente director de la estructura. Para el método post- síntesis usaron una sílice SBA-15 suspendida en tolueno en relación molar CPTMS/ $\text{SiO}_2$  de 30%. La síntesis se realizó en reflujo por 24h a 110°C. Mientras que en el método de co-condensación introdujeron el TEOS mezclado con el funcionalizante en relación molar en el gel de: APTES: 7.6HCl:185H<sub>2</sub>O en medio fuertemente ácido. El sólido obtenido fue tratado en reflujo con una solución de tolueno a 80°C por 14 horas para remover el surfactante (P123). Estos autores reportaron que los centros quirales del funcionalizante orgánico quedan más homogéneamente distribuidos en los mesoporos por el método de co-condensación que en los sólidos preparados por el método post-síntesis, éstos autores comprobaron que el funcionalizante quedo anclado en el sólido utilizando diversas técnicas de caracterización entre las cuales se pueden mencionar RMN y determinación de propiedades texturales de los materiales preparados por ambos métodos de síntesis.

Addullah A. y colab <sup>[17]</sup>. Trabajaron con la sílice SBA-15 funcionalizada con 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) mediante el método de grafting. Para la funcionalización del sólido SBA-15 usaron 2mmol del funcionalizante por cada 2 g de sólido suspendido en tolueno bajo reflujo por 2 horas, para los lavados usaron tolueno y secaron al vacío. El sólido funcionalizado fue utilizado como soporte para la inmovilización de la fase que posteriormente fue utilizada en la reacción de esterificación del ácido laurico y la citronela. También estudiaron la lixiviación del funcionalizante y realizaron pruebas para la reutilización en la inmovilización de

enzimas, encontrando que la fase inmovilizada mantiene el 90% de su actividad de esterificación en el sistema no acuoso, incluso después de 4 ciclos de uso.

Enshirah D. y colab <sup>[18]</sup>. Estudiaron la capacidad y selectividad como adsorbente potencial del sólido SBA-15 funcionalizado 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) por el método de co-condensación, empleando soluciones de los metales  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ . El adsorbente mostró afinidad hacia los iones en orden decreciente de la carga del mismo, usaron soluciones diluidas de los metales en el orden de los 10 ppm, encontrándose que más del 95% de los cationes fueron removidos excepto las soluciones de los metales  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ . La capacidad de adsorción en soluciones de varios metales fue baja en comparación con el de las soluciones usadas de un solo metal, debido a la competencia existente entre los elementos metálicos y el grupo amino.

De Sousa L. y colab <sup>[19]</sup>. Llevaron a cabo la modificación superficial del gel de sílice con 3-aminopropiltriethoxisilano, obteniéndose el aminopropil gel (APG), el cual fue valorado potenciométricamente con HCl para determinar la proporción de grupos amino superficiales, se evaluó la adsorción de Cr (III) en APG y en  $\text{SiO}_2$ , la cual mostró una significativa diferencia en cuanto a la cantidad de iones metálicos capturados por estos adsorbentes. Sobre el APG ocurre una adsorción química además de la adsorción física, mientras que en la sílice se verifica solo adsorción física. Mediante análisis por espectrofotometría FTIR y espectroscopia EPR efectuados con la finalidad de estudiar la forma en la cual el cromo es enlazado a la superficie del APG, se demostró la formación de enlaces químicos entre el cromo y los grupos  $-\text{NH}_2$  superficiales. También estudiaron la adsorción a diferentes pH, encontrando que la adsorción del metal disminuye linealmente con el decrecimiento del pH del medio, lo cual es debido a la preferencia de los grupos  $-\text{NH}_2$  a formar especies  $-\text{NH}_3^+$ , que a formar enlaces coordinados con el  $\text{Cr}^{3+}$ , pudiendo desarrollar

la experiencia hasta un pH aproximadamente 4, ya que a partir de allí se comienza a observar la precipitación del Cr (III).

### **III.4. Técnicas de caracterización de los sólidos mesoporosos**

La caracterización de materiales se basa en el establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, de forma, tamaño, entre otras. Existen para ello distintas técnicas de acuerdo al interés que se tenga en el material y una vez conocidas las mismas, puede establecerse su naturaleza y sus posibles aplicaciones.

#### **III.4.1. Caracterización de propiedades texturales**

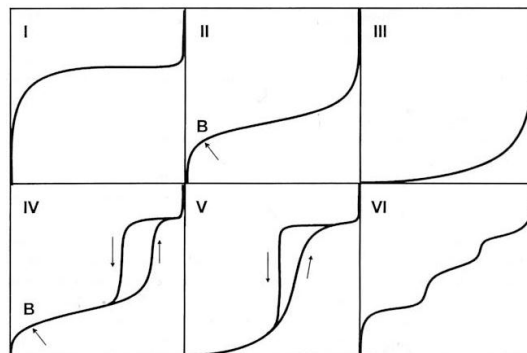
Para la obtención de las propiedades texturales de las sílices mesoporosas funcionalizadas se lleva a cabo la fisisorción de nitrógeno a 77 K, con lo cual se obtienen las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de cada una de ellas. A continuación se presentan algunos fundamentos teóricos del proceso de fisisorción de nitrógeno a 77 K.

Las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas de gas son de dos clases: físicas y químicas, las que dan lugar a la *fisisorción* y a la *químisorción* respectivamente. En la fisisorción las interacciones predominantes son de tipo Van der Waals, mientras que en la químisorción las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20 kJ/mol para la fisisorción y cerca de -200 kJ/mol para la químisorción.

Por otra parte, en la químisorción los nuevos enlaces formados en la superficie son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica. En la fisisorción no ocurren tales cambios <sup>[20]</sup>.

Las isothermas de adsorción se definen como la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa  $p/p_0$ ). Las isothermas de adsorción de un gran número de sólidos corresponden a las mostradas en la figura 6. La cinética y la termodinámica de adsorción han sido muy estudiadas, y gracias a esto es posible conocer la isoterma de adsorción-desorción de una estructura porosa en estudio <sup>[21]</sup>.

La finalidad de aplicar esta técnica, es conocer las propiedades texturales de los sólidos en estudio como: diámetro de poro, área específica y el volumen de poro.



**Figura 6:** Tipos de isothermas de adsorción (fisisorción).

De acuerdo a la asignación realizada por Branuer<sup>[21]</sup> la explicación a cada tipo de isoterma es como sigue: La tipo I es característica de adsorbentes que poseen poros extremadamente pequeños (abertura de poros  $< 20\text{\AA}$ ), la tipo II es indicativo de materiales no porosos, las tipo III y las tipo V se obtienen bajo condiciones donde las moléculas de adsorbato tienen afinidad entre sí y por el sólido, mientras que las tipo IV son características de adsorbentes con apertura de poros entre 20-500  $\text{\AA}$  (considerados mesoporosos). La tipo VI es indicativo de materiales no porosos con superficie uniforme, las cuales son menos frecuentes.

La obtención de las isotermas de adsorción y su estudio permite determinar características de porosidad y textura, como área específica, tamaño de poro, y distribución de mesoporos, en los sólidos sintetizados.

### **III.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)**

La cristalografía de rayos X es una técnica que se basa en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia en estudio. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg. Esta ley permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, permitiendo así predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).



La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diversos átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa mediante la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \text{ Ec. [5]}$$

Dónde:

- $n$  es un número entero,
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El primer paso para el análisis por rayos X es pulverizar la muestra a analizar, permitiendo que haya pequeñas cantidades de cristales del mismo mineral orientados en forma diferente. El haz de rayos X incide en la muestra y solamente en los cristales con los que forma un ángulo concreto sale difractado un haz.

El detector de rayos X (basado en la capacidad de ionización de los rayos) forma un arco sobre la muestra para detectar las diferentes intensidades difractadas. En el difractograma de rayos X se observa una serie de picos a diferentes ángulos y con una intensidad determinada que son característicos del material analizado <sup>[22]</sup>.

En la Figura 7 se muestra la representación esquemática correspondiente a la geometría hexagonal de un tamiz molecular mesoporoso ordenado, donde se

indican gráficamente la distancia interplanar “d”, un parámetro “a” equivalente al parámetro de celda en cristales y el espesor de pared “t”<sup>[22]</sup>.



**Figura 7:** Representación esquemática de una celda hexagonal<sup>[5]</sup>.

Aunque el ordenamiento espacial de los poros de la sílice SBA-15 es de tipo hexagonal, la estructura sólida no es cristalina, por lo que la determinación del parámetro de celda adquiere otro significado, el mismo representa la distancia entre planos adyacentes del sistema poroso. Por analogía con los sistemas cristalinos, estos parámetros pueden expresarse como:

$$d(100) = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad \text{Ec. [6] "Ley de Bragg"}$$

Ecuaciones basadas en el modelo geométrico de la Figura 7.

$$a_0 = \frac{2 d(100)}{\sqrt{3}} \text{ Ec. [7]} \quad \text{y} \quad t = a_0 - D_p \text{ Ec. [8]}$$

Donde,  $d(100)$  es la distancia interplanar del plano principal de difracción,  $a_0$  es el parámetro de celda para una geometría de celda hexagonal y  $t$  es el espesor de pared sólida obtenida de sustraer el diámetro de mesoporo “ $D_p$ ” del parámetro de celda.

Esta técnica permite identificar un sólido por medio de la comparación de sus patrones de Difracción de Rayos X con patrones conocidos.

### III.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido (MEB), posee un sistema de bobinas deflectoras que permite barrer el haz sobre la muestra, a la vez este barrido está sincronizado con el barrido de un Tubo de Rayos Catódicos (TRC), de tal manera que existe una correspondencia uno a uno en el área irradiada en la muestra y la imagen del tubo de rayos catódicos. La imagen se forma con los electrones secundarios de energía menor a 50 eV que salen de la muestra, los cuales se recogen en el detector tipo centelleo fotomultiplicador y con esta señal se modula la intensidad en función de la cantidad de electrones que lleguen al detector. De esta manera se forma la imagen topográfica de la muestra por lo tanto puede observarse forma y tamaño de la misma. Para que una muestra pueda ser observada mediante un microscopio electrónico de barrido debe ser estable a la irradiación además de ser conductora. En el caso de las muestras no conductoras como lo son los catalizadores tipo tamices moleculares, se efectúa un recubrimiento con un material

conductor (Au-Pd) el cual debe poseer ciertas características: fácil evaporación, inerte y un tamaño de grano adecuado para no interferir con el análisis [22].

### III.5. Absorción Molecular en el UV-VIS

La determinación de las curvas de adsorción de cromo se realizó empleando la técnica de UV-VIS [22].

La técnica de absorción molecular en el UV-VIS es un importante método de análisis el cual permite conocer la cantidad de luz incidente absorbida de una muestra, para luego a través de métodos gráficos determinar la concentración de metales presentes en tales muestras. Este método también se conoce como colorimetría, y se basa en dos leyes fundamentales:

- I. **Ley de Lambert:** indica que en una muestra homogénea, la intensidad de una luz monocromática plano-paralela que entra a una muestra en forma normal a su superficie disminuye exponencialmente mientras que la longitud de la trayectoria de absorción aumenta aritméticamente.

$$P/P_0 = e^{-kb}Ec. [9]$$

Dónde:

$P_0$  = intensidad de la luz incidente.

$P$  = intensidad de la luz radiante.

b= longitud de la trayectoria de la muestra.

k= constante cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz, de la concentración de la solución y frecuentemente de la naturaleza del medio.

e= exponente de base natural.

- II. **Ley de Beer:** establece que cuando una luz monocromática plano-paralela pasa a través de una solución, la intensidad de la luz transmitida decrece exponencialmente, mientras que la concentración de la solución aumenta aritméticamente.

$$P/P_0 = e^{-k'c} \text{ Ec. [10]}$$

Dónde:

k'= constante cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz, de la longitud de la capa absorbente y de la naturaleza del medio.

Estas leyes se combinan con frecuencia en una sola, y se conoce comúnmente con el nombre de la Ley de Beer-Lambert, y donde la constante k de ambas se denomina absorbancia:

$$\ln P/P_0 = -abc \text{ Ec. [11]}$$

Dónde:

a= Absorbancia.

b= longitud de la trayectoria de la muestra.

c= concentración del soluto.

Esta técnica permitió determinar la concentración de iones Cr (VI) presentes en la solución luego de las adsorciones empleando los sólidos funcionalizados y sin funcionalizar, llevando a cabo la medición de dichas soluciones a una longitud de onda particular, con la finalidad de estudiar la capacidad adsorbente de los sólidos en estudio.

### **III.6. Absorción Atómica con Llama**

La determinación de las curvas de adsorción de plomo se realizó empleando la técnica de Absorción Atómica con Llama <sup>[22]</sup>. Esta técnica es un tipo de espectrometría óptica, en ella los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un procedimiento denominado atomización. De esta manera se mide la absorción ultravioleta/visible, la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas en el vapor. Para este caso, la atomización se llevó a cabo por medio de la llama, donde la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, y se transporta a la llama donde se produce la atomización de la muestra, lo cual conlleva una serie de pasos previos a la excitación de la especie en estudio, generando así espectros de emisión atómica, los cuales permiten cuantificar a la especie en estudio.

Con el uso de esta técnica se determinó la concentración de iones Pb (II) presentes en la solución luego de las adsorciones empleando los sólidos

funcionalizados y sin funcionalizar, con la finalidad de estudiar la capacidad adsorbente de los sólidos en estudio.

## IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### IV.1. Síntesis del sólido mesoporoso SBA-15

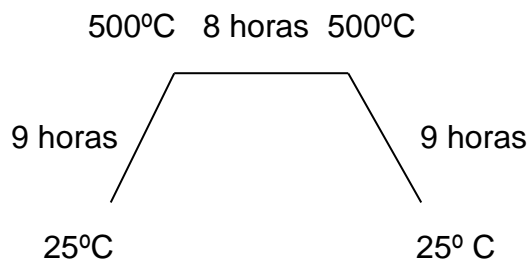
Para llevar a cabo la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15 se utilizaron los siguientes materiales y reactivos:

- ✓ Polímero Pluronic P-123, PM: 5800 de Aldrich Chemistry.
- ✓ Agua Destilada.
- ✓ HCl 3M preparado a partir de HCl de Sigma-Aldrich.
- ✓ Tetraetilortosilicato (TEOS) Sigma-Aldrich.
- ✓ Beacker de 400 mL.
- ✓ Agitador Magnético.
- ✓ Kitazato.
- ✓ Embudo Buchner.
- ✓ Papel de filtro.
- ✓ Cápsula de porcelana.
- ✓ Agitador de vidrio.
- ✓ Termómetro.

El procedimiento de síntesis se basó en trabajos presentados anteriormente en nuestro laboratorio <sup>[23-24]</sup>. Se pesó aproximadamente 10 g del polímero Pluronic P-123, se agregó agua destilada y se colocó bajo agitación a temperatura ambiente durante 12 horas, posteriormente se ajustó el pH a 1,5 empleando una solución de HCl 3 M. Se dejó la mezcla bajo agitación durante 2 horas, con incremento en la temperatura hasta llegar a 40°C, luego de transcurrido ese período de tiempo se agregó a la mezcla la fuente de silicio TEOS por goteo lento. En el apéndice 1 se



muestran los cálculos para conocer la cantidad de cada reactivo requerido para preparar la sílice SBA-15. Las condiciones de agitación y calentamiento se mantuvieron durante 48 horas. El sólido obtenido se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente y se filtró por succión, luego se lavó con agua destilada hasta obtener pH neutro en las aguas de lavado, finalmente el sólido se dejó secar en la estufa a una temperatura entre 60-70°C durante 12 horas y posteriormente se calcinó en una mufla con flujo de aire, empleando la siguiente rampa de calentamiento:



## IV.2. Funcionalización orgánica del sólido SBA-15 por el método post-síntesis

A continuación se presenta la lista de los materiales y reactivos que se utilizaron para llevar a cabo la funcionalización orgánica de la Sílice SBA-15, empleando el método post-síntesis (grafting).

- ✓ Funcionalizante 3- Aminopropiltrietoxisilano al 99% de pureza de Acros Organics.
- ✓ Sílice SBA-15 calcinada.
- ✓ Etanol seco de Sigma-Aldrich 99,8% (GC).
- ✓ Glicerina.

- ✓ Zeolita A.
- ✓ Balón de reflujo.
- ✓ Desecador.
- ✓ Agitador Magnético.
- ✓ Sistema de reflujo.
- ✓ Embudo buchner.
- ✓ Papel de filtro.
- ✓ Agitador de vidrio.
- ✓ Termómetro.

Se procedió a pesar la sílice SBA-15 calcinada y se transfirió a un balón de reflujo, luego se dejó secar el sólido en la estufa durante 12 horas a una temperatura de 70°C. Transcurridas las 12 horas el balón se colocó en un desecador, hasta que se enfriara, luego se añadió 100 mL de Etanol previamente seco (utilizando como desecante una zeolita A) al balón, y posteriormente se adicionó la cantidad de funcionalizante necesaria para obtener los sólidos con 2, 5, 10, 15 y 20% en peso de funcionalizante. En el apéndice 3 se muestran los cálculos tipo.

El procedimiento de funcionalización tuvo una duración de 4 horas, luego de lo cual el sólido se filtró por succión, se lavó con etanol y se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 horas. Se sintetizaron cinco sólidos a saber:

- ✓ (1) SBA-15 2%<sub>(P-S)</sub>: Sílice con 2% de APTES post-síntesis.
- ✓ (2) SBA-15 5%<sub>(P-S)</sub>: Sílice con 5% de APTES post-síntesis.
- ✓ (3) SBA-15 10%<sub>(P-S)</sub>: Sílice con 10% de APTES post-síntesis.
- ✓ (4) SBA-15 15%<sub>(P-S)</sub>: Sílice con 15% de APTES post-síntesis.
- ✓ (5) SBA-15 20%<sub>(P-S)</sub>: Sílice con 20% de APTES post-síntesis.

### IV.3. Funcionalización orgánica del sólido SBA-15 por el método de co-condensación

A continuación se presenta la lista de los materiales y reactivos que se utilizaron para llevar a cabo la funcionalización orgánica de la Sílice SBA-15, empleando el método de co-condensación.

- ✓ Funcionalizante 3- Aminopropiltriétoxissilano al 99% de pureza de Acros Organics.
- ✓ Etanol seco de Sigma-Aldrich 99,8% (GC).
- ✓ Agitador Magnético.
- ✓ Embudo buchner.
- ✓ Beacker.
- ✓ Papel de filtro.
- ✓ Agitador de vidrio.
- ✓ Termómetro.

La funcionalización por el método de co-condensación se realizó combinando la metodología propuesta por Li-Hisiu H. y colab; Abdullah A. y colab <sup>[16-17]</sup>. El procedimiento se describe a continuación:

Se prepara el gel de síntesis como se describe en las secciones IV.1 y IV.2, a diferencia que al agregar la fuente de silicio TEOS (Tetraetilortosilicato) ésta debe estar mezclada previamente con el funcionalizante 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) \*. Esta mezcla se agregó al gel de síntesis, y se continuó agitando por 48 horas más. El sólido funcionalizado se separa por filtración por succión y se deja secar por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se colocó el sólido en

un balón de reacción con Etanol y se agitó suavemente en reflujo a 50° C durante 2 horas, se recuperó el sólido en centrifuga y se repitió el procedimiento dos veces más, esto con la finalidad de eliminar el surfactante presente en el sólido obtenido, finalmente se secó el sólido en la estufa durante 12 horas a una temperatura no mayor a los 70°C, para así evaporar los restos de alcohol presente en el sólido. De esta manera se obtuvo el sólido funcionalizado con 3-Aminopropiltriethoxisilano (APTES) por el método de co-condensación. Las relaciones molares del gel utilizado fueron: Mol Funcionalizante/ peso SiO<sub>2</sub>: 0,0021; 0,0028 y 0,0042.

\* Para determinar la relación TEOS/Funcionalizante se mantuvieron las relaciones molares (mol Funcionalizante/ peso SiO<sub>2</sub>) utilizados en el método de post síntesis, y se realizó la síntesis de la sílice SBA-15 sin funcionalizar por triplicado para determinar el rendimiento promedio experimental y a partir de allí estimar las cantidades de funcionalizante necesario para obtener las composiciones deseadas. En el apéndice 3 se muestran los cálculos tipo.

Se sintetizaron tres sólidos:

- ✓ (1) SBA-15 2%<sub>(Co-C)</sub>: Sílice con 2% de APTES co-condensación.
- ✓ (2) SBA-15 5%<sub>(Co-C)</sub>: Sílice con 5% de APTES co-condensación.
- ✓ (3) SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>: Sílice con 10% de APTES co-condensación.

Cabe mencionar que el sólido con 10% de funcionalizante fue sintetizado utilizando condiciones drásticas de pH (pH< 0) reportados en la metodología propuesta por Zhao y colab <sup>[9]</sup>, debido a que en solución a pH=1,5 no se obtuvo precipitación del producto sólido con ese contenido de funcionalizante ni contenidos mayores.

## IV.4. Caracterización de los sólidos

### IV.4.1. Fisisorción de Nitrógeno

La Fisisorción de Nitrógeno, se llevó a cabo en un equipo marca Micromeritic, modelo Tristar 3000, ubicado en el Centro de Catálisis de la Facultad de Ciencias de la UCV. Para ello se pesó 0,2 g de sílice SBA-15 y se colocó en una celda de vidrio para el pre-tratamiento de la muestra, el cual consistió en colocar la muestra en la celda dentro de una manta de calentamiento, donde se calentó en flujo de  $N_2$  hasta alcanzar una temperatura de  $250^\circ C$  durante 12 horas. La temperatura de trabajo seleccionada no descompone el funcionalizante presente en los sólidos, de acuerdo al análisis termogravimétrico realizado en el trabajo de Araujo S <sup>[5]</sup>. El pre-tratamiento tiene la finalidad de secar el agua presente en el sólido, para que el mismo se encuentre libre de humedad antes de la fisisorción de nitrógeno. Las muestras secas se pesaron, para obtener el peso anhidro.

Las adsorciones se llevaron a cabo a 77 K empleando un baño de  $N_2$  líquido colocado en un Deward, en el cual se sumergieron las celdas con las muestras durante el proceso de adsorción de  $N_2$ .

La caracterización por medio de ésta técnica se llevó a cabo sobre la sílice SBA-15 y los sólidos obtenidos por el método post-síntesis. No se pudo llevar a cabo las propiedades texturales de los sólidos obtenidos por el método de co-condensación debido a inconvenientes con el equipo.



**Figura 8:** Equipo de adsorción marca Micromeritic, modelo Tristar 3000.

De los datos obtenidos, se obtuvo las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, distribución de mesoporo por el método BJH asumiendo poros de simetría cilíndrica, área específica BET, volumen de poro total ( $V_p$ ), volumen de mesoporo ( $V_{meso}$ ) y volumen de microporo ( $V_{\mu p}$ ).

#### IV.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Este estudio fue realizado a la sílice sin funcionalizar y los sólidos de menor y mayor contenido de funcionalizante obtenido por el método post-síntesis (SBA-15 2% <sub>(P-S)</sub> y SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>). El mismo se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias de la Tierra ubicado en la Facultad de Ciencias UCV. El equipo que se empleó para esta técnica posee las siguientes características: es un Difractómetro de polvo marca Bruker axs (modelo D8 Advance) con un tubo de Cu, contiene juegos de rendijas Soller, monocromador en el haz difractado, detector de centelleo, con opción de giro sobre la muestra durante el análisis e intercambiador de muestras automático de nueve posiciones. Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: Todas las muestras fueron corridas desde  $1-10^{\circ}2\theta$  con una velocidad de barrido de  $0,1^{\circ}2\theta/\text{min}$ .



**Figura 9:** Difractómetro de Rayos X marca Bruker axs modelo D-8 Advance.

#### IV.4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido, fue realizada a la sílice SBA-15 y a todos los sólidos obtenidos por el método post-síntesis, así como los sólidos SBA-15 2% (Co-C) y SBA-15 5% (Co-C), no se logró caracterizar al sólido SBA-15 10% (Co-C), debido a que no se disponía del mismo para el momento del análisis. Este estudio se realizó en el Centro de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería, Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis, UCV. El equipo que se empleó en ésta técnica fue un Microscopio Electrónico de Barrido marca Hitachi (modelo S-2400) voltaje de aceleración de 20 kV. El analizador de imágenes y microanálisis utiliza el Software capturador NORAN SYSTEM. En la figura 10 se muestra la imagen correspondiente al equipo descrito anteriormente.



**Figura 10:** Microscopio Electrónico de Barrido modelo S-2400.



Las condiciones de trabajo del equipo fueron las siguientes: Las muestras para MEB fueron sometidas a una preparación previa para su estudio, el cual consistió en colocar una pequeña cantidad de muestra dispersada sobre una placa circular de metal con la superficie cubierta por un adhesivo con el fin de que el haz que incide sobre la muestra no movilice el sólido de su lugar y luego fue cubierta con Au-Pd para hacerlas conductoras.

#### **IV.5. Capacidad como adsorbente del SBA-15 funcionalizado y sin funcionalizar**

A continuación se presenta la lista de los reactivos y materiales utilizados, para la preparación de la solución patrón de  $K_2Cr_2O_7$  y  $PbCl_2$  de 100 ppm de concentración y la preparación de los patrones para las curvas de calibración:

- ✓  $K_2Cr_2O_7$  al 99.8% de pureza de Riedel-de Haën.
- ✓  $PbCl_2$  al 99.9% de pureza de Scharlau Chemie S.A.
- ✓ Agua destilada.
- ✓ Ácido Fosfórico al 50% v/v de Riedel-de Haën Sigma-Aldrich.
- ✓  $HNO_3$  al 65% p/p de pureza marca Merck.
- ✓ Balón Aforado de 1000 mL.
- ✓ Balón Aforado de 100 mL.
- ✓ Pipetas Volumétricas de 2, 3,5, 8 y 10 mL.
- ✓ Propipeta.
- ✓ Beacker de 50 mL.
- ✓ pH-metro de marca HANNA modelo HI 8424.
- ✓ Equipo de Absorción Molecular UV-VIS modelo Perkin Elmer Lambda.

- ✓ Equipo de Absorción Atómica con llama, Analytikjena Modelo novAA 350.



**Figura 11:** Equipo de Absorción Molecular UV-VIS modelo Perkin Elmer Lambda.

#### **IV.5.1. Preparación de las soluciones patrón de $K_2Cr_2O_7$ y $PbCl_2$ de 100 ppm**

Se pesó 0,28 gr de  $K_2Cr_2O_7$ , el cual fue disuelto y trasvasado a un balón aforado de 1000 mL, teniendo presente las recomendaciones necesarias para disminuir los errores de pérdidas de la solución preparada. En el apéndice 4 se muestran los cálculos tipo para conocer la cantidad a pesar de cada sal a fin de preparar las soluciones antes mencionadas.

Una vez trasvasada la sal disuelta, se procedió a llenar el balón hasta la marca de aforo, con la finalidad de garantizar tener la solución con la concentración deseada, luego se procedió a agitar la misma, para obtener la solución homogénea. La solución de 100 ppm de  $\text{PbCl}_2$  se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento, pesando 0,13 gr de la sal.

#### **IV.5.2. Preparación de patrones a partir de las soluciones de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y $\text{PbCl}_2$ de 100 ppm**

La preparación de cada uno de los patrones se llevó a cabo de la siguiente manera: se tomaron las alícuotas necesarias de la solución de 100 ppm de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{PbCl}_2$  en cada caso, para preparar los patrones de las concentraciones deseadas (2,5,10,15,20,25 y 30 ppm para  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; y 2,5,10,15 y 20 ppm para  $\text{PbCl}_2$ ), las alícuotas se colocaron en balones de 100 mL, previamente rotulados, luego se añadió una alícuota de ácido fosfórico al 50% v/v a los balones donde se prepararon los patrones de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , con el fin de tener el medio lo suficientemente ácido para garantizar la presencia mayoritaria de la especie de Cr (VI) en el medio y en los balones donde se prepararon los patrones de  $\text{PbCl}_2$  se colocaron alícuotas de ácido nítrico concentrado, para preservar la especie de Pb (II) en el medio.

Posteriormente se procedió a enrasar cada uno de los balones hasta la marca de aforo y se agitaron, para tener la solución homogénea. Ver apéndice 5.

Una vez obtenido los patrones, se procedió a hacer un barrido de longitud de onda en el equipo de Absorción Molecular UV-VIS con la solución patrón de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , y a medir los patrones de  $\text{PbCl}_2$  en el equipo de Absorción Atómica con llama, para de esta manera obtener la curva de calibración para ambas soluciones.

## IV.6. Curvas de adsorción de plomo

Reactivos y materiales utilizados para llevar a cabo las adsorciones de iones Pb (II), utilizando la solución patrón de 100 ppm de concentración:

- ✓ Solución patrón de plomo de 100 ppm de concentración.
- ✓ Solución patrón de plomo de 50 ppm de concentración.
- ✓ Agua destilada.
- ✓ Sílice SBA-15 funcionalizada y sin funcionalizar.
- ✓ Ácido Nítrico concentrado al 65% p/p de pureza marca Merck.
- ✓ Agitador magnético.
- ✓ Balones de 100 mL.
- ✓ Balones aforados de 25 mL.
- ✓ Cilindro graduado de 100 mL.
- ✓ Pipeta volumétrica de 2 mL.
- ✓ Equipo de Absorción Atómica con llama, Analytikjena modelo novAA 350.

El procedimiento que se llevó a cabo se describe a continuación:

Se pesó aproximadamente 0,4 gr de la sílice tanto funcionalizada como la sílice sin funcionalizante, se colocó el sólido en un balón de reacción de 100 mL y se agregó 50 mL de solución de plomo de 100 ppm de concentración, se colocó bajo agitación  $\approx 900$  rpm a temperatura ambiente y posteriormente se tomaron alícuotas de 5 mL cada quince minutos la primera hora, luego de transcurrido este tiempo se tomaron alícuotas cada hora hasta completar las 3 horas de reacción. Las alícuotas tomadas, posteriormente fueron colocadas en balones de 25 mL, los

cuales tenían 1 mL de ácido nítrico concentrado con la finalidad de preservar la especie de Pb (II), posteriormente los mismos fueron enrazados hasta la marca de aforo. La concentración de plomo en solución fue medida en un equipo de Absorción Atómica con llama, Analytikjena modelo novAA 350. El procedimiento se repitió para una solución de 50 ppm sólo con los sólidos de mayor contenido de funcionalizante obtenido por ambos métodos de síntesis.

Una vez obtenido los datos de adsorción se procedió a graficar (Co-Cf) ppm en función del tiempo, de donde se obtuvieron las curvas de adsorción, siendo Co la concentración inicial del ión en solución y la Cf la concentración final del ión medida en solución para cada toma de muestra. La concentración final (Cf) de la solución luego de la adsorción, se determinó por medio de la curva de calibración realizada con anterioridad. En el apéndice 7 se muestran todos los datos obtenidos para la adsorción de los iones Pb (II).

Para este caso sólo se usaron las soluciones de 100 y 50 ppm de plomo respectivamente, debido a que al momento de usar la solución de 25 ppm, el equipo de Absorción Atómica comenzó a presentar fallas técnicas, por lo que los datos que se obtendrían no serían confiables.

#### **IV.7. Curvas de adsorción de cromo**

Reactivos y materiales:

- ✓ Solución patrón de cromo de 100 ppm de concentración.
- ✓ Solución patrón de cromo de 50 ppm de concentración.
- ✓ Solución patrón de cromo de 25 ppm de concentración.
- ✓ Ácido Fosfórico al 50% v/v de Riedel-de Haën Sigma-Aldrich.

- ✓ Agua destilada.
- ✓ Sílice SBA-15 funcionalizada y sin funcionalizar.
- ✓ Agitador magnético.
- ✓ Balones de 100 mL.
- ✓ Balones aforados de 25 mL.
- ✓ Cilindro graduado de 100 mL.
- ✓ Pipeta volumétrica de 2 mL.
- ✓ Equipo de Absorción Molecular UV-VIS modelo Perkin Elmer Lambda.

El procedimiento que se llevó a cabo se describe a continuación:

Se pesaron aproximadamente 0,4 gr de la sílice tanto funcionalizada como la sílice sin funcionalizante, los sólidos se colocaron en balones de reacción de 100 mL y se agregaron 50 mL de solución de cromo de 100 ppm de concentración. Se colocó bajo agitación  $\approx 900$  rpm a temperatura ambiente y posteriormente se tomaron alícuotas de 5 mL cada quince minutos la primera hora, luego de transcurrido ese tiempo se tomaron alícuotas cada hora hasta completar las 3 horas de reacción, las alícuotas tomadas, posteriormente fueron colocadas en balones de 25 mL, los cuales tenían 1 mL de ácido fosfórico al 50% v/v, para garantizar medir la especie de Cr (VI), posteriormente los mismos fueron enrazados hasta la marca de aforo. La concentración de la solución de cromo fue medida por Absorción Molecular en el UV-VIS, utilizando una longitud de onda de 348 nm. El procedimiento se repitió para soluciones de 50 y 25 ppm sólo con los sólidos de mayor contenido de funcionalizante obtenido por ambos métodos de síntesis.

Una vez obtenido los datos de adsorción se procedió a graficar (Co-Cf) ppm en función del tiempo, de donde se obtuvo las curvas de adsorción, siendo Co la concentración inicial del ión en solución y Cf la concentración final del ión medida en solución para cada toma de muestra. La concentración final (Cf) de la solución luego

de la adsorción, se determinó por medio de la curva de calibración realizada con anterioridad. En el apéndice 6 se encuentra todos los datos de adsorción obtenidos para los iones Cr (VI).

#### **IV.8. Métodos de desorción de Cr (VI)**

A continuación se muestra la lista de los reactivos y materiales utilizados para llevar a cabo las desorciones de iones Cr (VI) sobre la sílice SBA-15 funcionalizada:

- ✓ Solución patrón de cromo de 100 ppm de concentración.
- ✓ Ácido Fosfórico al 50% v/v de Riedel-de Haën Sigma-Aldrich.
- ✓ Agua destilada.
- ✓ SBA-15 10% (Co-C).
- ✓ SBA-15 20% (P-S).
- ✓ Agitador magnético.
- ✓ Balones de 100 mL.
- ✓ Balones aforados de 25 mL.
- ✓ Cilindro graduado de 100 mL.
- ✓ Pipeta volumétrica de 2 mL.
- ✓ Equipo de Absorción Molecular UV-VIS modelo Perkin Elmer Lambda.

El procedimiento se llevó a cabo empleando la temperatura y el pH como parámetros de estudio. Las desorciones utilizando como parámetro de estudio la temperatura, se realizaron utilizando los sólidos con mayor contenido funcionalizante obtenidos por ambos métodos de síntesis. Mientras que la desorción empleando como parámetro de estudio el pH, sólo se realizó con el sólido SBA-15 10% (Co-C).

El proceso de desorción se llevó a cabo de la siguiente manera:

- a) Se colocó en contacto el sólido SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> con la solución de 100 ppm de cromo, para llevar a cabo la adsorción de iones en solución durante tres horas.
- b) El sólido fue filtrado por succión y se dejó secando durante 12 horas.
- c) Una vez finalizado este procedimiento, se llevó a cabo la desorción durante tres horas, colocando el sólido en contacto con agua destilada.

Para determinar la cantidad desorbida de Cr (VI) se siguió la metodología descrita anteriormente para la determinación de las curvas de adsorción.

No se logró llevar a cabo la desorción de Pb (II) debido a inconvenientes presentados con el equipo de Absorción Atómica con Llama.

#### **IV.8.1.Desorción de Cr (VI) utilizando como parámetro de estudio la temperatura.**

Se pesaron aproximadamente 0,4 gr de los sólidos SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>, se colocaron en contacto con 50 mL de solución de 100 ppm de cromo. Se dejó en contacto el sólido con la solución bajo agitación  $\approx$  900 rpm durante tres horas, a una temperatura de 40°C, luego, a la tercera hora de contacto se tomaron alícuotas de 5 mL cada hora y se llevaron a balones de 25 mL con 1 mL de ácido fosfórico al 50% v/v. Las muestras fueron medidas en el equipo de UV-VIS, para la medición de Cr (VI).En el apéndice 8 se encuentran los datos de desorción obtenidos para los iones Cr (VI).



El procedimiento fue repetido de igual manera incrementando la temperatura hasta llegar a 50°C.

#### **IV.8.2.Desorción de Cr (VI) utilizando como parámetro de estudio el pH.**

Este estudio se realizó sólo con el sólido identificado como SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub> y con la solución de cromo de 100 ppm. Se procedió a pesar aproximadamente 0,4 g del sólido en estudio y se colocó en contacto con 50 mL de la solución de cromo. En este punto se midió el pH de la solución y se estableció como pH inicial, luego se dejó en contacto el sólido con la solución bajo agitación controlada durante tres horas, a temperatura ambiente. A la tercera hora de contacto se midió el pH de la solución y se procedió a agregar ácido fosfórico al 50% v/v en diferentes proporciones hasta obtener tres valores de pH, luego se tomaron alícuotas de 5 mL cada hora y se llevaron a balones de 25 mL con posterior enrase de los mismos. Las muestras fueron medidas en el equipo de Absorción Molecular UV-VIS. En el apéndice 9 se encuentran los datos de desorción obtenidos para los iones Cr (VI).

#### **IV.8.3.Desorción de Cr (VI) en agua destilada.**

Para llevar a cabo este experimento se procedió a colocar aproximadamente 0,4 g del SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub> en contacto con 50 mL de la solución de cromo de 100 ppm, bajo agitación continua y a temperatura ambiente, el sólido en contacto con la solución se mantuvo bajo estas condiciones durante tres horas, luego de las cuales se tomó una alícuota de 5 mL y se llevó a un balón de 25 mL con posterior enrase. Luego el sólido fue filtrado y dejado en estufa durante 12 horas, fue pesado

previamente antes de colocar en contacto con 50 mL de agua destilada, posteriormente fueron tomada alícuotas de 5 mL de la solución en períodos de cada hora, las cuales fueron llevadas a balones de 25 mL con 1 mL de ácido fosfórico al 50% v/v cada uno, para su posterior enrase y medición de su concentración. En el apéndice 10 se muestran los datos de desorción obtenidos para los iones Cr (VI) empleando agua destilada para tal fin.

#### **IV.9. Adsorción-desorción de Cr (VI) empleando como adsorbente un sólido comercial.**

Para efectos comparativos llevamos a cabo un experimento de adsorción-desorción de Cr (VI) sobre un material comercial denominado ISOLUTE C18. Para ello, se procedió a pesar aproximadamente 0,4 gr de él y se colocó en contacto con 50 mL de la solución de cromo de 25 ppm de concentración, con agitación  $\approx 900$  rpm y a temperatura ambiente. Durante la primera hora de contacto se tomaron alícuotas de 5 mL cada quince minutos, las cuales fueron llevadas a balones de 25 mL con 1 mL de ácido fosfórico al 50% v/v, luego de transcurrida la primera hora de contacto se tomaron alícuotas en períodos de cada hora hasta completar tres horas de trabajo, las muestras fueron enrasadas y medidas en el equipo de Absorción Molecular UV-VIS descrito anteriormente, empleando una longitud de onda de 348 nm.

En el caso de la desorción se procedió a colocar aproximadamente 0,4 g del sólido comercial en contacto con la solución de 25 ppm, en agitación  $\approx 900$  rpm, a temperatura ambiente, y se dejó el sólido en contacto con la solución bajo estas condiciones durante 3 horas. Luego de la tercera hora se tomó una alícuota de 5 mL la cual fue llevada a un balón de 25 mL con 1 mL de ácido fosfórico, posteriormente se incrementó la temperatura hasta llegar a 40°C y se tomaron alícuotas de 5 mL

cada hora hasta completar tres horas de trabajo, las cuales fueron llevadas a balones de 25 mL con 1 mL de ácido fosfórico al 50% v/v, para su posterior enrase y medición a la longitud de onda de trabajo de 348 nm. En el apéndice 11 se muestran los datos de adsorción-desorción de iones Cr (VI) empleado el sólido comercial ISOLUTE C18.

## V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS:

Las sílices mesoporosas tipo SBA-15 fueron funcionalizadas con 3-Aminopropiltriethoxisilano para obtener sólidos de composición entre el 2-20% en peso de funcionalizante. Los mismos fueron caracterizados por las técnicas de Fisorción de Nitrógeno, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con el objetivo de conocer la estructura, morfología y tamaño de partícula. Los resultados de estas pruebas son mostrados a continuación.

### V.1. Caracterización del sólido SBA-15.

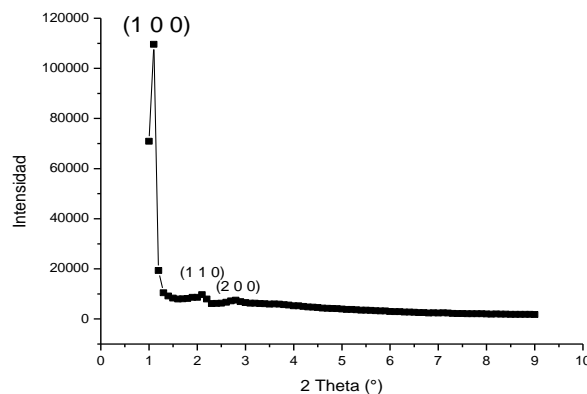
La síntesis del sólido mesoporoso SBA-15 se realizó siguiendo la metodología experimental propuesta por Sazo V. y colab <sup>[23-24]</sup>. En la tabla N° 2 se muestran los porcentajes de rendimiento de los sólidos. La síntesis se realizó por triplicado. Los porcentajes de rendimiento obtenidos fueron mayores al 90%.

**Tabla N° 2:** Porcentajes de rendimiento de los sólidos SBA-15 calcinados.

<b>Sólido</b>	<b>% Rendimiento (gSiO<sub>2</sub> exp/gSBA-15 teóricos)</b>
SBA-15 (1)	94,06
SBA-15 (2)	96,93
SBA-15 (3)	95,24

Se puede notar que el método de síntesis empleado para la preparación del SBA-15 es de alto rendimiento, ya que se obtuvo un rendimiento cercano al 100%, a pesar de trabajar a  $\text{pH}=1,5$  solo 0,5 unidades de  $\text{pH}$  por debajo del punto isoeléctrico de la sílice ( $\text{pH}=2$ ). Para llevar a cabo las caracterizaciones respectivas del SBA-15 sin funcionalizar se tomó el sólido donde se obtuvo mayor cantidad, el cual fue el número 2 de la tabla antes mostrada. La finalidad de llevar a cabo la síntesis por triplicado y determinar el rendimiento es tener presente la cantidad aproximada de sólido que se obtendrá por el método de co-condensación, lo cual es importante para conocer la cantidad de funcionalizante a agregar para tener el sólido con el contenido de funcionalizante deseado. Los cálculos del rendimiento obtenido se muestran en el apéndice 2.

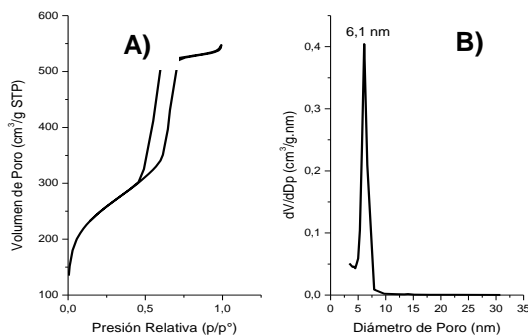
En la Figura 12 se presenta el patrón de Difracción de Rayos X obtenido para el SBA-15 (2). Se puede notar un máximo principal en el ángulo  $1,1^\circ 2\theta$ , correspondiente al plano de difracción (1 0 0), y unos picos de menor intensidad situados en los ángulos  $2,1$  y  $2,8^\circ 2\theta$ , correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) característica de la estructura 2D-hexagonal de la sílice SBA-15, reportada por Zhao y colab<sup>[9]</sup>.



**Figura 12:** Difractograma de Rayos X para la sílice SBA-15.

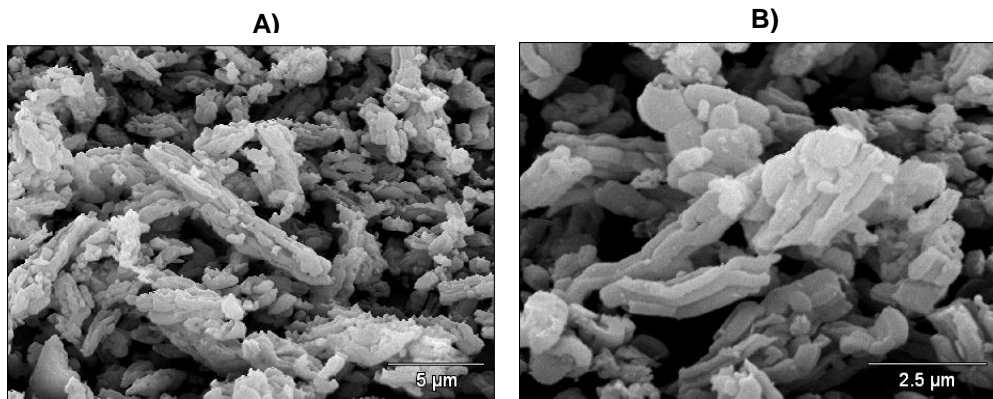
El Difractograma de Rayos X obtenido indica que el método de síntesis usado para obtener el SBA-15 es tan eficiente como el método propuesto por Zhao, no obstante, las cantidades de ácido clorhídrico utilizado en nuestro caso son muchos menores. En este caso se emplea ácido clorhídrico de concentración 3M, a diferencia del método de Zhao que emplea el ácido clorhídrico 12 M en alto volumen, lo que conlleva a la disminución en cuanto a la contaminación ambiental que la síntesis de sílice mesoestructurada SBA-15 acarrea.

En la Figura 13A y 13B se presentan la isoterma de Adsorción-Desorción de  $N_2$  y la distribución de tamaños de mesoporos para la sílice SBA-15. El sólido SBA-15 posee una isoterma tipo IV no clásica, ya que presenta adsorción en el sistema microporoso, a presiones relativas menores a 0,3, además de la adsorción del gas por el llenado de los mesoporos. La histéresis obtenida se atribuye a la presencia de mesoporos cilíndricos de tamaño uniforme. La distribución de tamaños de poros para la sílice SBA-15 (Figura 12B) muestra un pico estrecho indicando una distribución de poros relativamente uniforme, con un máximo centrado en 6,1nm.



**Figura 13: A)** Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la sílice SBA-15.  
**B)** distribución del tamaño de poros de la sílice SBA-15.

En la Figura 14A y 14B se muestran las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para el sólido SBA-15 con un aumento de 2000x y 5000x; se puede apreciar que el sólido está formado por partículas alargadas con forma de bastones, de tamaño promedio entre 1,5  $\mu\text{m}$  y 3,9  $\mu\text{m}$ .



**Figura 14:** Imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido para la sílice SBA-15: **A)** Aumento de 2000x **B)** Aumento de 5000x.

La morfología obtenida coincide con lo reportado anteriormente <sup>[9] [25-26]</sup>, por otros autores para este tipo de sólidos, asimismo el tamaño de las partículas está de acuerdo a la obtenida con anterioridad para este tipo de sólidos.

## V.2. Caracterización de los sólidos SBA-15 funcionalizados por el método post-síntesis.

En la tabla N° 3 se muestran los porcentajes de rendimiento para los sólidos obtenidos luego de la funcionalización post-síntesis. Se obtuvo valores mayores al 100%, en todos los casos. En el apéndice 12 se muestran los cálculos correspondientes a los rendimientos para estos sólidos.

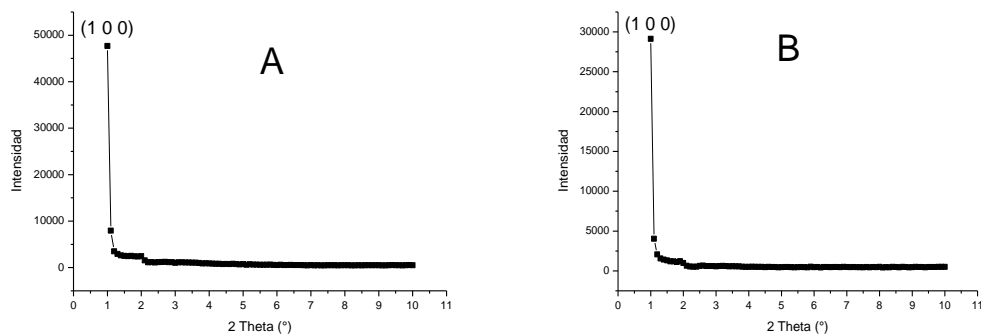
**Tabla N° 3:** Porcentajes de rendimiento de los sólidos obtenidos luego de la funcionalización por el método post-síntesis.

Sólido	Rendimiento (%)
SBA-15 2% (P-S)	123
SBA-15 5% (P-S)	153
SBA-15 10% (P-S)	157
SBA-15 15% (P-S)	112
SBA-15 20% (P-S)	121

Es conocido que en la superficie de la SBA-15 se encuentra una alta población de grupos siloxanos, los cuales se convierten en grupos hidroxilos por adsorción de agua. Esta hidrólisis conlleva a la presencia de abundantes grupos hidroxilos, lo cual hace que se vea incrementado el peso de estos sólidos lo que conlleva a sobreestimar el rendimiento de los mismos.



En la Figura 15A y 15B se observa el Difractograma de Rayos X para los sólidos mesoporosos SBA-15 2% (P-S) y SBA-15 20% (P-S) respectivamente, éstos sólidos se eligieron por ser los que poseen menor y mayor contenido de funcionalizante de la serie obtenida por el método post-síntesis, con la finalidad de verificar si el contenido de funcionalizante afecto de manera apreciable los resultados. En la figura se puede notar que la intensidad de los picos secundarios cuando se compararan con el correspondiente SBA-15, se ve disminuida en los sólidos antes mencionados y el pico principal correspondiente al plano d (1 0 0) no se aprecia claramente, solo se observa parte de la señal de difracción. A pesar de esto, la presencia de los picos secundarios permite suponer que los sólidos preservan su mesoporosidad después del proceso de funcionalización [14].

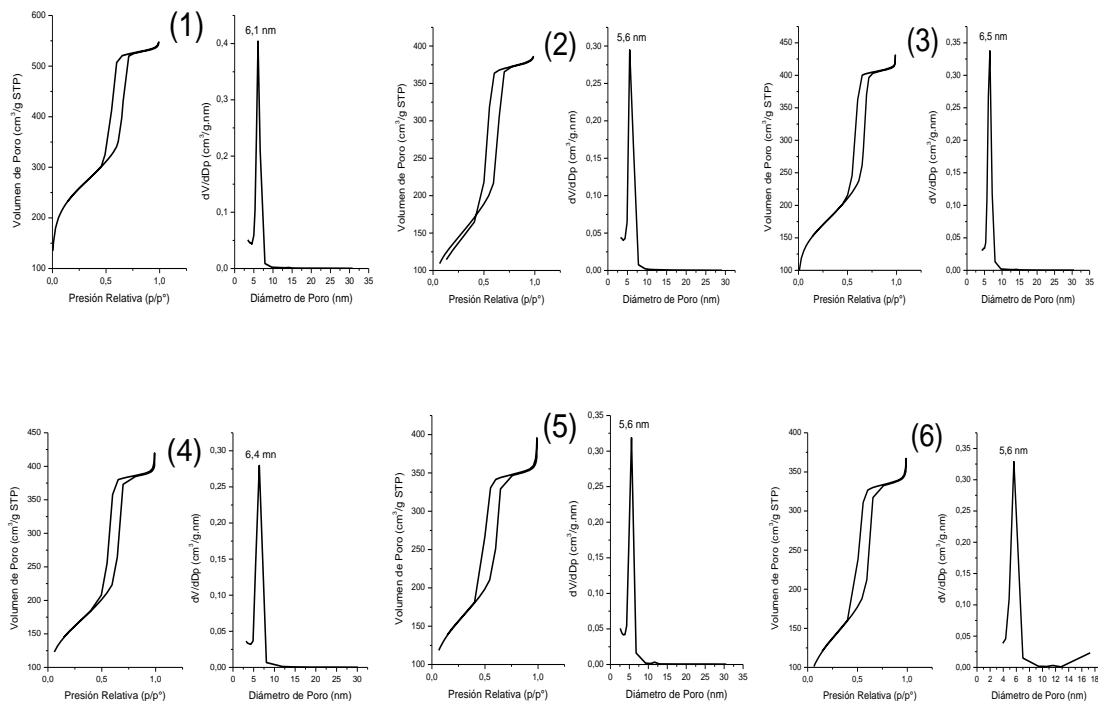


**Figura 15:** Difractograma de rayos X de: **A)** SBA-15 2% (P-S); **B)** SBA-15 20%(P-S).

Generalmente, la pérdida del pico principal de difracción se asocia a un corrimiento del ángulo de difracción correspondiente al plano d (1 0 0) por el aumento de tamaño del mesoporo, sin embargo, como se puede apreciar en la tabla

Nº 4, en estos materiales el tamaño de mesoporos se mantiene. La pérdida del pico principal de difracción, puede atribuirse a las distorsiones en el reforzamiento de las señales de difracción del plano  $d(1\ 0\ 0)$  por la presencia del grupo funcional, dentro y fuera de los poros del material o pérdida del ordenamiento.

En la Figura 16, se puede observar que toda la serie de los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis, muestra isothermas de adsorción tipo IV no clásica similar al SBA-15. Los sólidos con 5, 10, 15 y 20% de funcionalizante presentan un incremento en el volumen de gas adsorbido a presiones relativas cercanas a 1, lo cual se asocia a adsorción interpartícula, o mesoporosidad textural, que ocurre cuando el material está formado por agregados de partículas. La distribución de tamaño de poros para los sólidos funcionalizados resultó similar a la del sólido original, presentando un pico centrado en aproximadamente 6 nm.



**Figura 16:** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaños de mesoporo: (1) SBA-15; (2) SBA-15 2% (P-S); (3) SBA-15 5% (P-S); (4) SBA-15 10% (P-S); (5) SBA-15 15% (P-S) y (6) SBA-15 20% (P-S).

En la Tabla N° 4 se presenta un resumen de las propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las sílices mesoporosas tipo SBA-15 funcionalizadas por el método post-síntesis. En primer lugar se puede observar una disminución apreciable del área específica en los sólidos funcionalizados, comparados con el sólido original, obteniendo el menor valor de área para la sílice SBA-15 20% (P-S). Los valores de volumen total de poro y de mesoporo disminuyen al incrementarse el contenido de funcionalizante presente en las muestras. El volumen de mesoporos medidos por el método BJH muestra una pequeña disminución con respecto a la SBA-15. La distribución de tamaños de poros para cada sólido evaluado es monomodal, centrada en aproximadamente 6 nm, como se pudo apreciar en la figura 16, a pesar de que la cantidad de funcionalizante se incrementa en la síntesis, el mismo no afecta de manera importante el diámetro de mesoporo. Por otro lado, el volumen de microporo disminuye de manera apreciable al incorporar el funcionalizante en el sólido, debido posiblemente al tamaño del funcionalizante y el contenido del mismo, sin embargo se observa que los valores a lo largo de la serie prácticamente se mantienen constantes y cercanos a  $0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La disminución de la microporosidad afecta el área específica BET disminuyéndola casi en un 50% para toda la serie.

**Tabla N° 4:** Resumen de las propiedades texturales de la serie de sólidos SBA-15 funcionalizados por el método post-síntesis.

Muestra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>meso</sub> BJH (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>μ</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> BJH Ads (nm)	D <sub>p</sub> máx <sup>a</sup> (nm)
<b>SBA-15</b>	872	0,847	0,742	0,105	4,95	6,1
<b>SBA-15 2% P-S</b>	493	0,594	0,627	0,033	5,09	5,6
<b>SBA-15 5% P-S</b>	572	0,667	0,627	0,04	5,53	6,5
<b>SBA-15 10% P-S</b>	548	0,616	0,594	0,022	5,22	6,4
<b>SBA-15 15% P-S</b>	531	0,567	0,562	0,005	4,76	5,6
<b>SBA-15 20% P-S</b>	467	0,539	0,574	0,035	4,94	5,6

V<sub>p</sub>: Volumen total de poros.

V<sub>meso</sub>: Volumen de mesoporos.

V<sub>μ</sub>: Volumen de microporos.

D<sub>p</sub> BJH: Diámetro de mesoporo método BJH.

D<sub>p</sub> máx: Diámetro de mesoporos máximo en la distribución de tamaños de poros por el método BJH, rama adsorción.

En la tabla N° 5 se muestran los porcentajes de reducción del área BET para los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis. En el apéndice 13 se muestran los cálculos obtenidos para estos sólidos.

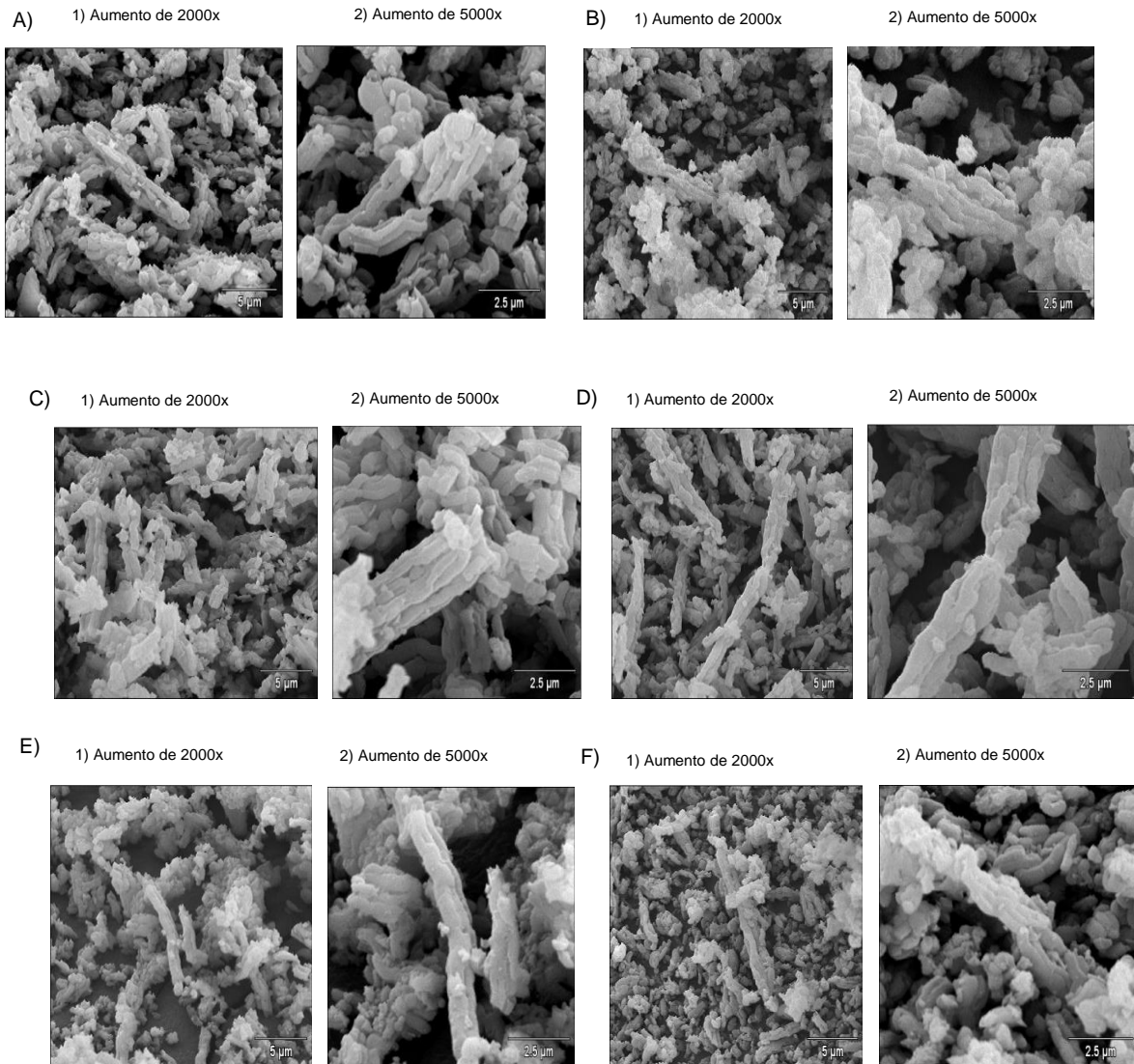
**Tabla N° 5:** Porcentajes de reducción del área para los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis.

<b>Muestra</b>	<b>% Reducción del Área BET</b>
SBA-15 2% (P-S)	43
SBA-15 5% (P-S)	34
SBA-15 10% (P-S)	37
SBA-15 15% (P-S)	39
SBA-15 20% (P-S)	46

Se puede apreciar que los porcentajes de reducción del área BET se encuentran alrededor del 40% para toda la serie. Como se pudo notar en las isotermas de adsorción y en los valores de las propiedades texturales la presencia de funcionalizante no afectó ni el  $V_p$  meso ni el  $D_p$  BJH, ni la forma de la histéresis, independientemente del contenido de modificador orgánico, por lo cual se puede suponer que la localización del grupo funcionalizante en los poros no afectó el libre paso del nitrógeno para la determinación del área BET, sin embargo, como la microporosidad es la misma en todos los sólidos e igual a la del SBA-15 (soporte sobre el cual se hizo el anclaje), la contribución a la pérdida del área total ocurre en la misma proporción para toda la serie.

En la Figura 17 se muestra la imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para la serie de sólidos funcionalizados por el método post-síntesis,

donde se puede notar que se mantiene la morfología de los mismos. Para diferentes contenidos de modificador orgánico la morfología observada es de forma de bastones. En las imágenes mostradas con aumentos de 5000x se aprecia que al incrementar el contenido de funcionalizante los bastones incrementan su tamaño.



**Figura 17:** Imágenes obtenidas por MEB para los sólidos:

A) SBA-15; B) 2% (P-S); C) 5% (P-S); D) 10% (P-S); E) 15% (P-S) y F) 20% (P-S).

El crecimiento de las estructuras tipo bastón se puede atribuir a la posible interacción electrostática que ocurriría entre los pares de electrones libres de los grupos aminos presentes en el sólido funcionalizado y los hidrógenos de los grupos hidroxilos de la superficie de los sólidos, entre partículas adyacentes. Esta interacción favorece el crecimiento de las estructuras tipo bastón como si fueran fibras que se entrelazan. Crecimientos de este tipo se encuentran en estudios de fibras poliméricas <sup>[25-28]</sup>.

En la tabla N° 6 se muestran los tamaños promedio de las partículas observadas por Microscopía Electrónica de Barrido para los sólidos en estudio. Se puede apreciar que a medida que aumenta la cantidad de funcionalizante aumenta el tamaño promedio de las partículas que lo conforman.

**Tabla N° 6:** Valores promedios del tamaño de partícula obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido para los sólidos sintetizados por post-síntesis.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño promedio de partícula (µm).</b>
SBA-15	1,5-3,9
SBA-15 2% (P-S)	1,2-3,8
SBA-15 5% (P-S)	1,7-3,4
SBA-15 10% (P-S)	1,4-5,5
SBA-15 15% (P-S)	1,5-7,8
SBA-15 20% (P-S)	1,5-8,5

### V.3. Caracterización de los sólidos SBA-15 funcionalizados por el método de co-condensación.

Además del método de funcionalización post-síntesis, se llevó a cabo el método de funcionalización por co-condensación, el cual consiste en incorporar el funcionalizante en el proceso de gelación, es decir al inicio de la síntesis del sólido mesoporoso. Empleando este método sólo se logró obtener tres sólidos, de los cuales los dos primeros fueron bajo la metodología propuesta por Li-Hisui H. y colab; Abdullah A. y colab <sup>[16-17]</sup>, mientras que al 10% en peso, fue sintetizado siguiendo la metodología para la formación del gel de sílice propuesta por Zhao y Colab <sup>[9]</sup>, dichos sólidos fueron: SBA-15 2% <sub>(Co-C)</sub>; SBA-15 5% <sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> respectivamente.

Cabe destacar que no se realizó la caracterización de estos sólidos por fisisorción de nitrógeno, debido a inconvenientes con el equipo y falta de nitrógeno líquido para llevar a cabo el análisis, por lo que dichos sólidos fueron caracterizados únicamente a través de la técnica de MEB.

En la tabla N° 7 se muestran los porcentajes de rendimiento para los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación. Al igual que para el método post-síntesis se obtuvo valores mayores al 100%. En los apéndice 14 se muestran los cálculos de rendimiento para estos sólidos.



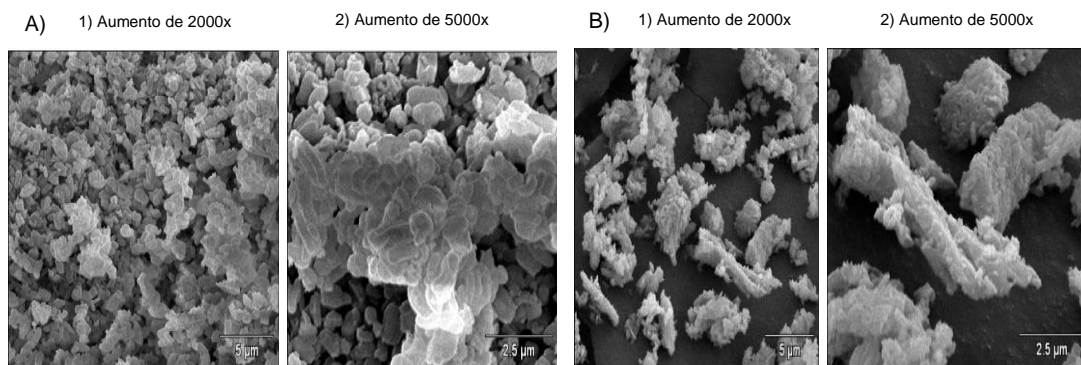
**Tabla N° 7:** Porcentajes de rendimiento de los sólidos obtenidos por el método de co-condensación.

<b>Sólido</b>	<b>% Rendimiento (%)</b>
SBA-15 2% (Co-C)	207
SBA-15 5% (Co-C)	214
SBA-15 10% (Co-C)	129

El alto rendimiento experimental puede atribuirse a la adsorción de agua del medio ambiente por parte de los grupos hidroxilos presentes en la superficie de los sólidos. En aquellos con menor contenido nominal de funcionalizante es de esperar que la superficie de la sílice contenga mayor número de grupos hidroxilos disponibles capaces de adsorber la humedad presente en el medio ambiente, lo que acarrea a un aumento en peso de estos sólidos.

Al observar la figura 18, donde se muestran las imágenes obtenidas por MEB para éstos sólidos, se puede notar que las mismas no presentan la morfología típica del SBA-15, en éstas las partículas son irregulares. Los sólidos obtenidos muestran morfología heterogénea, donde se mezcla sílice amorfa no estructurada y sílice con estructuras alargadas. Las estructuras más amorfas se encuentran generalmente en sílices con bajo grado de condensación las cuales tienden a adsorber agua. Se puede decir de acuerdo a la tabla N° 7 que para el caso del sólido con 10% de funcionalizante, al ser sintetizado a pH francamente ácido ( $\text{pH} < 0$ ) la sílice condensa más fácilmente originando una disminución en la cantidad de sitios hidrofílicos capaces absorber agua del medio ambiente.

En la Figura 18 se muestra la imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para los sólidos con 2 y 5% de funcionalizante en peso, obtenidas por el método de co-condensación. Se puede notar que ambos tienen la misma morfología, las cuales son agregados de partículas amorfas.



**Figura 18:** Imágenes obtenidas por MEB para los sólidos:

A) SBA-15 2% (Co-C) y B) SBA-15 5% (Co-C).

La diferencia en cuanto a la morfología obtenida en estos sólidos con las obtenidas por el método post-síntesis es básicamente el método de funcionalización utilizado, ya que para el caso del método post-síntesis el anclaje del grupo orgánico se hace posterior a la formación de la sílice mesoestructurada, el cual es un proceso que se lleva a cabo principalmente mediante la reacción de organosilanos con los grupos silanoles libres de la superficie de los poros, teniendo este método la ventaja de que bajo las condiciones de síntesis, generalmente se mantiene la mesoestructura de la sílice de partida. A diferencia del método de funcionalización por co-condensación dónde todos los reactivos son colocados simultáneamente, por lo que se puede pensar que existe una competencia para la formación de la red del sólido entre el silicio proveniente del TEOS y el silicio proveniente del grupo

orgánico, lo que ocasiona que no todo el silicio proveniente del TEOS condense, obteniéndose así una componente de sílice amorfa coexistiendo con la sílice estructurada cuyas partículas crecen con la forma de bastón característica <sup>[25]</sup>.

En la tabla N° 8 se muestran los valores promedios del tamaño de partícula, obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido para los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación. Se puede apreciar que el tamaño de las partículas estimadas se encuentra en el rango de las obtenidas para la SBA-15, a pesar del cambio apreciable en cuanto a la morfología de estos sólidos. Además, se aprecia la misma tendencia que en los sólidos funcionalizados post-síntesis (tabla N° 6), al incrementar el contenido de funcionalizante, el tamaño de partícula aumenta, atribuyendo esto a la presencia del funcionalizante en el sólido.

**Tabla N° 8:** Valores promedios del tamaño de partícula obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido para los sólidos sintetizados por co-condensación.

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño promedio de partícula (µm).</b>
SBA-15	1,5-3,9
SBA-15 2% (Co-C)	1,1-1,9
SBA-15 5% (Co-C)	0,7-2,4

Una vez caracterizados, los sólidos obtenidos fueron evaluados como adsorbentes de iones cromo (VI) y plomo (II), para lo cual se realizaron las diferentes curvas de adsorción sobre los sólidos funcionalizados, empleando soluciones acuosas de estos metales a diferentes concentraciones.

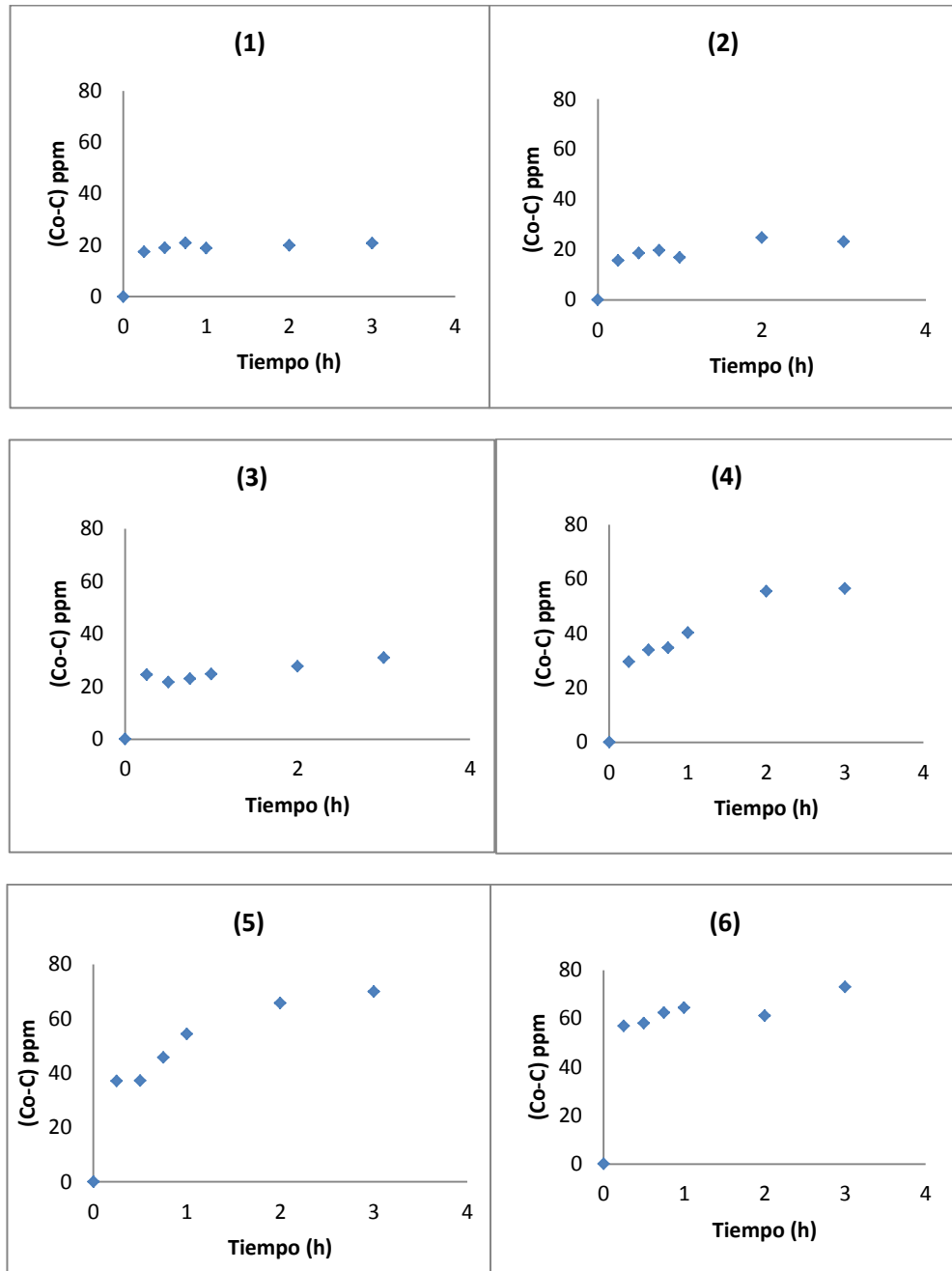
#### **V.4. Curvas de adsorción de plomo (II) sobre los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis.**

Para determinar las curvas de adsorción de plomo, se utilizó una solución patrón de plomo de 100 ppm de concentración, empleando la metodología experimental descrita anteriormente.

En la Figura 2 del apéndice 5 se muestra la curva de calibración obtenida para la solución patrón de plomo, utilizando 5 patrones de concentraciones: 2; 5; 10; 15 y 20 ppm respectivamente. La curva de calibración obtenida presenta muy buena linealidad, la cual se ve reflejada por el valor obtenido del  $r^2$ . Esta curva de calibración fue utilizada para conocer el valor de la concentración de diferentes soluciones por medio del valor de la absorbancia arrojado, utilizando la ecuación de la recta:  $y$  (absorbancia) =  $0,013x$  (conc. Pb (II), ppm) +  $0,005$ .

En la Figura 19 se muestran las curvas de adsorción de Pb (II) para: (1) SBA-15; (2) SBA-15 2% (P-S); (3) SBA-15 5% (P-S); (4) SBA-15 10% (P-S); (5) SBA-15 15% (P-S) y (6) SBA-15 20% (P-S) a partir de una solución de 100 ppm, donde se muestran los datos de adsorción ( $C_0$ - $C_f$ ) en función del tiempo, siendo  $C_0$ = Concentración inicial de plomo en la solución acuosa y  $C_f$ = concentración final de plomo en solución luego de la adsorción. Se puede observar que la adsorción de iones Pb (II) presente en la solución acuosa, va incrementando a medida que transcurre el tiempo de contacto adsorbente-solución, llegando a una concentración máxima a la tercera hora. El sólido SBA-15 adsorbe cerca de un 20% de los iones presentes en solución, no obstante, este material no posee sitios de intercambio

iónico ni funcionalizante como centro de anclaje del metal en estudio. La disminución de la concentración de iones Pb (II) de la solución, por lo tanto no ocurre por el mecanismo de adsorción sobre los sitios activos sino probablemente por absorción de la solución en las cavidades de los poros del material. El incremento en contenido de funcionalizante en el adsorbente, mejora la adsorción de iones Pb (II) por parte del sólido. Se puede apreciar que se pasa de aproximadamente 20% para la SBA-15 al 70% de adsorción para los sólidos con 15% y 20% en peso del funcionalizante. Los datos que originan las curvas se encuentran en el apéndice 7.



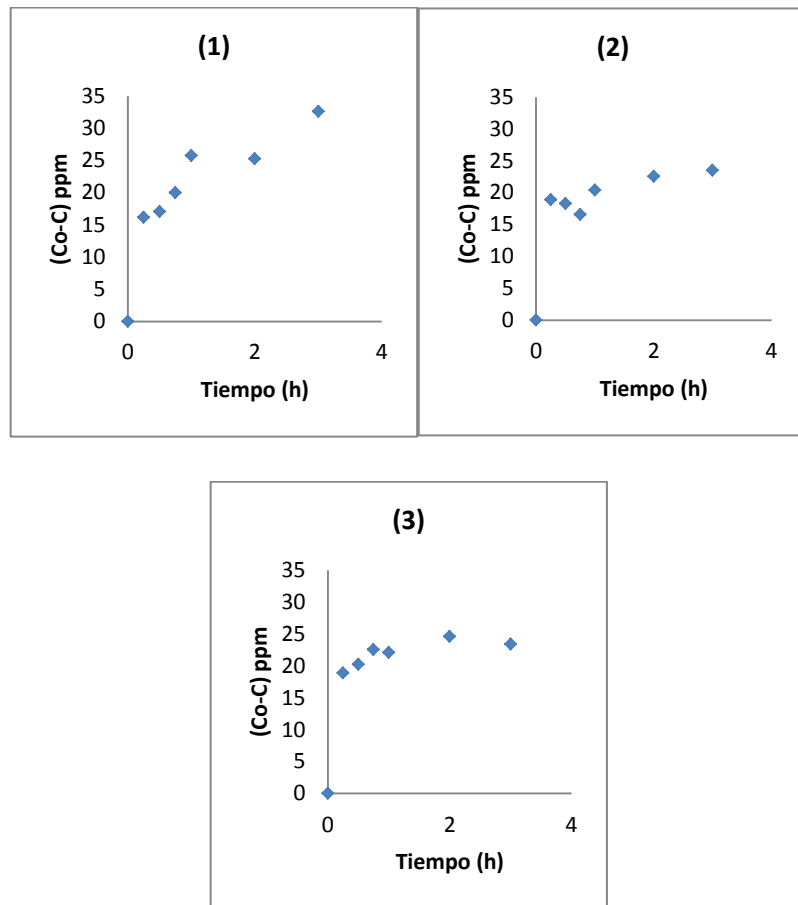
**Figura 19:** Curvas de adsorción de Pb (II) sobre: (1) SBA-15; (2) SBA-15 2% (P-S); (3) SBA-15 5% (P-S); (4) SBA-15 10% (P-S); (5) SBA-15 15% (P-S) y (6) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 100 ppm de plomo.

## **V.5. Curvas de adsorción de plomo (II) sobre los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación.**

Para determinar las curvas de adsorción con los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación se empleó de igual manera la solución de plomo de 100 ppm de concentración siguiendo la metodología experimental. Se utilizó la curva de calibración mostrada en la figura 2 del apéndice 5.

Al colocar en contacto el sólido SBA-15 10% (Co-C) con la solución acuosa de  $\text{PbCl}_2$ , luego de un tiempo la solución se tornó ácida, encontrándose un pH en el orden aproximado de 3.

En la Figura 20 se puede apreciar que la adsorción máxima se presentó sobre el sólido con menor contenido de funcionalizante SBA-15 2% (Co-C) y es cerca de 30 ppm a la tercera hora de contacto. Para los contenidos de 5 y 10% de funcionalizante, se aprecia una merma en la capacidad de adsorción de estos sólidos respecto a sus homólogos obtenidos por el método post-síntesis. Los datos que originan las curvas se encuentran en el apéndice 7.



**Figura 20:** Curvas de adsorción de Pb (II) sobre: (1) SBA-15 2% (Co-C); (2) SBA-15 5% (Co-C); (3) SBA-15 10% (Co-C), empleando una solución de 100 ppm de plomo.

La diferencia obtenida en la cantidad y capacidad de adsorción de estos sólidos con los obtenidos por el método post-síntesis radica en el método de funcionalización utilizado. Los grupos amino activos presentes en la superficie de las paredes de los sólidos obtenidos por la ruta post-síntesis se encuentran más homogéneamente distribuidos en la superficie porosa de los sólidos, que en los obtenidos por co-condensación <sup>[25]</sup>, en estos últimos los grupos amino activos

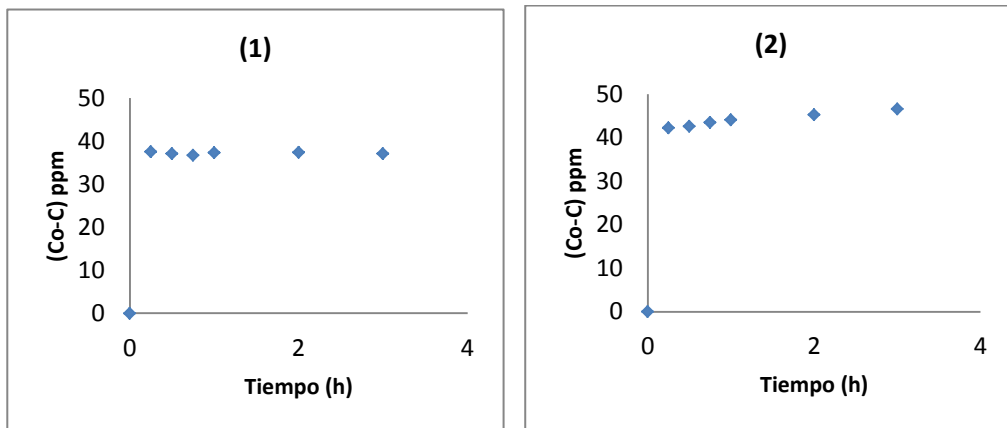


incorporados al material no están totalmente accesibles a las especies metálicas en estudio, por ende la captura de los mismos no es eficiente. La baja adsorción que se obtiene al utilizar el sólido SBA-15 10% (Co-C), puede estar relacionado al método de síntesis con el cuál fue obtenido.

#### **V.6. Curvas de adsorción de plomo (II) sobre los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), con solución de 50 ppm de plomo.**

Para determinar el efecto de la concentración de Pb (II) en solución acuosa sobre la capacidad adsorbente de los sólidos estudiados, seleccionamos los sólidos con mayor contenido de funcionalizante obtenido por ambos métodos de síntesis. Se procedió a preparar una solución de 50 ppm de plomo, con la cual se hicieron las adsorciones a temperatura ambiente como se describe en la metodología experimental.

En la figura 21, se muestran las curvas de adsorción de Pb (II) sobre los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S).



**Figura 21:** Curvas de adsorción de Pb (II) sobre: (1) SBA-15 10% (Co-C); (2) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 50 ppm de plomo.

Se puede notar que la cantidad adsorbida se mantiene prácticamente constante, alcanzando la saturación en el sólido SBA-15 10% (Co-C) con una adsorción de 37 ppm de Pb (II), correspondiente a aproximadamente el 75% de los iones plomo en solución, mientras que para el sólido SBA-15 20% (P-S) se alcanzó una adsorción máxima de 46 ppm de Pb (II), correspondiente al 92% de los iones plomo en solución. Se puede notar que el sólido SBA-15 20% (P-S) posee mayor capacidad de adsorción de iones Pb (II) que el sólido SBA-15 10% (Co-C), debido al método de síntesis utilizado que genera mejor distribución de sitios activos para anclaje del ión en estudio en el sólido funcionalizado con el método post-síntesis que por el método de co-condensación. Además el contenido nominal de funcionalizante en el sólido obtenido por post-síntesis es superior al del sólido obtenido por el de co-condensación. Sin embargo, a pesar de la alta capacidad de adsorción que presenta el sólido SBA-15 20% (P-S), éste no logra adsorber una cantidad significativamente alta de los iones en estudio, como para lograr potabilizar agua contaminada con más de 50 ppm, ya que de los 50 ppm de Pb (II) presentes

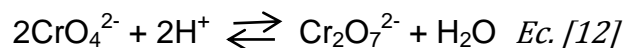
en solución, siguen quedando 4 ppm de Pb (II) en el medio acuoso, los cuales se encuentran muy por encima del límite permisible para Pb (II) (0,05 mg/L).

### **V.7. Curvas de adsorción de cromo (VI) sobre los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis.**

Para determinar las curvas de adsorción de cromo sobre los sólidos funcionalizados, se utilizó una solución patrón de cromo de 100 ppm de concentración, empleando la metodología experimental descrita anteriormente.

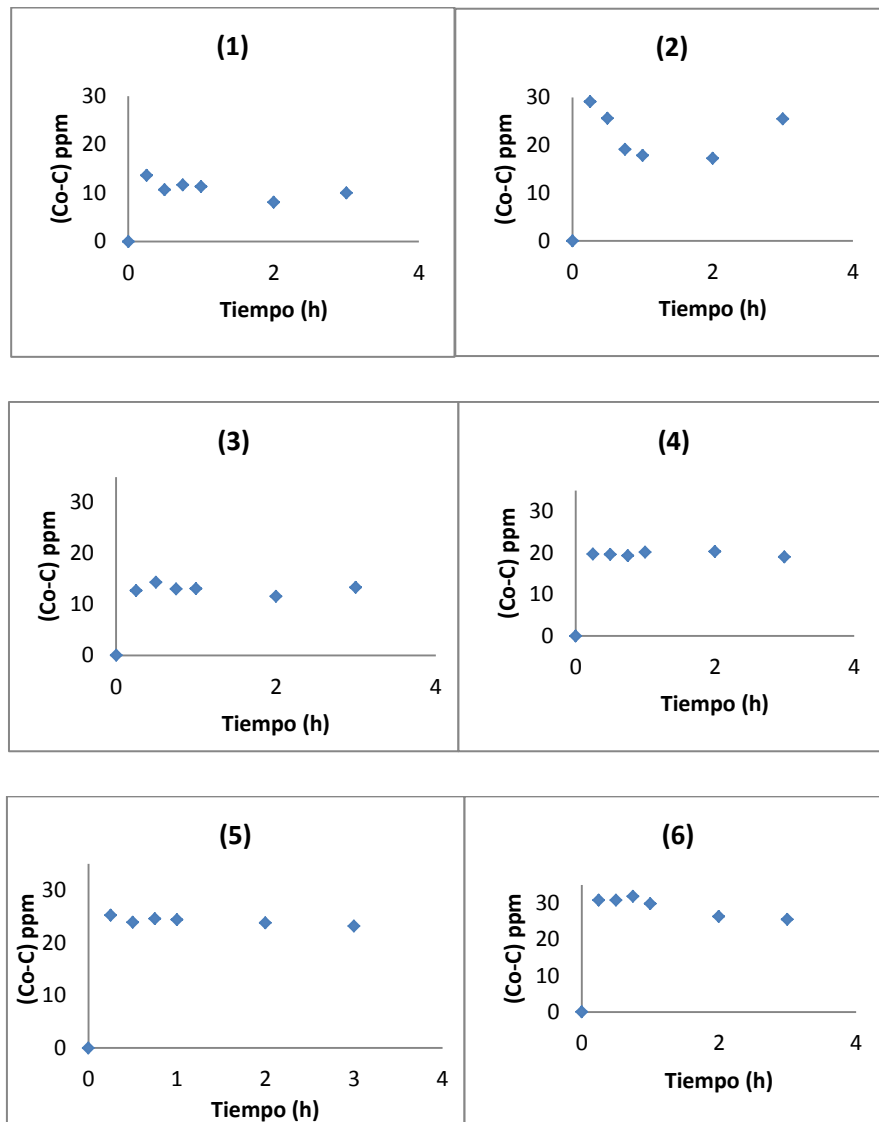
En la Figura 1 presente en el apéndice 5 se muestra la curva de calibración obtenida para la solución patrón de  $K_2Cr_2O_7$ , utilizando 6 patrones de concentraciones: 2; 5; 10; 15; 20 y 25 ppm respectivamente. La curva de calibración, presenta muy buena linealidad y se obtiene un valor de  $r^2$  cercano a 1.

Para asegurarnos que la especie medida fue Cr (VI), se acidificó el medio con una solución de  $H_3PO_4$  al 50% v/v, para mantener el equilibrio desplazado en solución hacia la formación de  $Cr_2O_7^{2-}$ , como se muestra a continuación:



En la Figura 22 se presentan las curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15; (2) SBA-15 2% (P-S); (3) SBA-15 5% (P-S); (4) SBA-15 10% (P-S); (5) SBA-15 15%(P-S) y (6) SBA-15 20% (P-S). Se puede observar que la adsorción se mantiene casi constante con el tiempo de contacto entre el sólido y la solución acuosa de cromo.

Cuando se empleó el sólido con 2% de funcionalizante, se aprecia un descenso de la concentración de iones Cr (VI) entre la primera y la segunda hora de trabajo, para luego ascender la concentración de iones Cr (VI) a la tercera hora. Este comportamiento no puede explicarse desde el punto de vista del fenómeno de adsorción-desorción, sino que pensamos se atribuye a errores bien sea en la toma de las muestras o en la propia determinación de la concentración del analito.



**Figura 22:** Curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15;(2) SBA-15 2% (P-S); (3) SBA-15 5% (P-S); (4) SBA-15 10% (P-S); (5) SBA-15 15%(P-S) y (6) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 100 ppm de cromo.

Sobre el sólido con mayor contenido de modificador orgánico SBA 15 20% (P-S), la cantidad máxima de Cr (VI) adsorbido se encuentra alrededor de 30 ppm, quedando en solución alrededor de 70 ppm de iones Cr (VI), por lo que

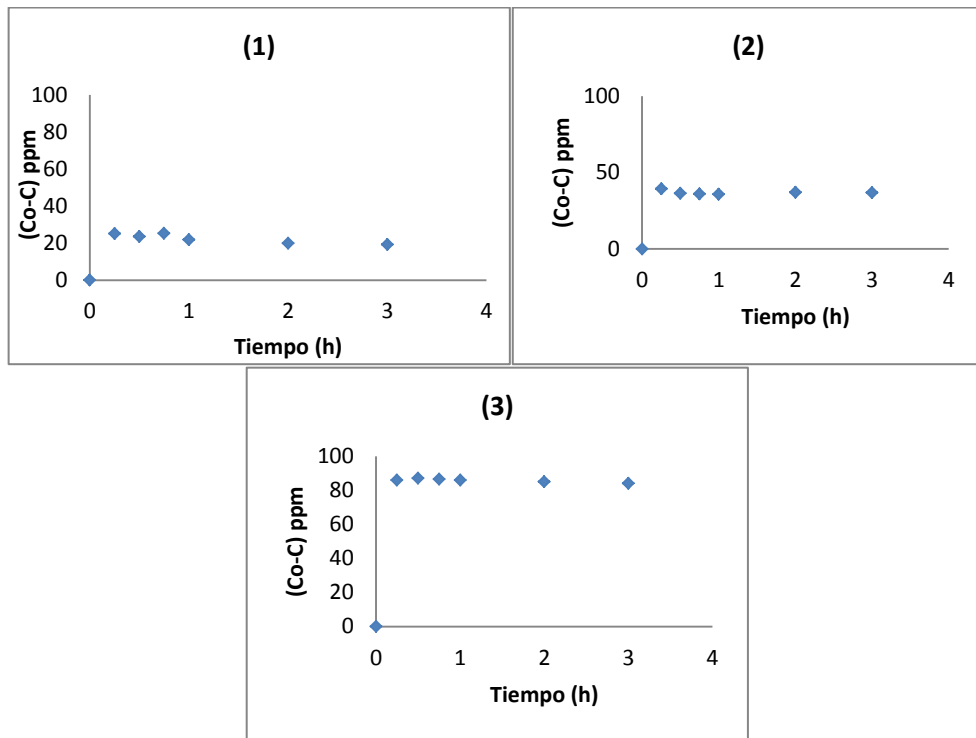
para esta solución el nivel de Cr (VI) en solución luego del proceso de adsorción se encuentra muy por encima del límite permisible de este ión en agua potable. Por otro lado, en la curva de adsorción obtenida para el SBA-15 silícico se observa el mismo efecto de absorción que observamos al trabajar con la solución de Pb (II), en este caso la cantidad de cromo absorbida se encuentra alrededor del 15%, este valor está por debajo del valor obtenido para las curvas de Pb (II) (20%), lo cual puede estar asociado a los errores propios de las técnicas de análisis utilizadas para la medición de cada metal. La técnica de Absorción Atómica con Llama es de mayor exactitud y menor error en cuanto a la medición, ya que se mide la concentración del metal directamente, sin necesidad de llevar a cabo reacciones previas, a diferencia de la técnica de Absorción Molecular en el UV-VIS, ya que esta última está asociada a las limitaciones químicas de la Ley de Beer <sup>[22]</sup>. La reacción de hidrólisis de la especie de Cr (VI), origina especies cargadas negativamente ( $\text{HCrO}_4^-$ ;  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) <sup>[31-33]</sup>, las cuales pueden asociarse vía puente de hidrógeno con los grupos hidroxilos presentes en la superficie de la sílice SBA-15, lo que permite explicar de alguna manera la disminución de la cantidad de especies iones Cr (VI) medidos en solución al utilizar SBA-15 en comparación con la adsorción de Pb (II) utilizando el mismo adsorbente.

En cuanto a la curva obtenida para el sólido SBA-15 5% (P-S), se observa un comportamiento similar a la SBA-15, mientras que sobre los sólidos con mayor contenido de funcionalizante, se puede notar que para el sólido SBA-15 10% (P-S) se obtiene una adsorción aproximada del 20%, para el sólido SBA-15 15% (P-S), la adsorción es cercana al 25% y para el sólido SBA-15 20% (P-S) la adsorción es del orden del 30%. La adsorción se incrementa al aumentar el contenido nominal de funcionalizante en los sólidos. En el Apéndice 6 se muestra la tabla de datos para las adsorciones de éstos sólidos.

## **V.8. Curvas de adsorción de cromo (VI) sobre los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación.**

Para determinar las curvas de adsorción con los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación se empleó de igual manera la solución de cromo de 100 ppm de concentración, siguiendo la metodología experimental. Se utilizó la curva de calibración mostrada en la figura 1 presente en el apéndice 5.

En la Figura 23 se muestran las curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15 2% (Co-C); (2) SBA-15 5% (Co-C) y (3) SBA-15 10% (Co-C). En ellas se puede apreciar que la adsorción máxima se obtuvo con el sólido con mayor cantidad de funcionalizante (10%), así como también que la cantidad de Cr (VI) adsorbida se mantiene constante en el período de tiempo que se realizó la adsorción. La captura de Cr (VI) es proporcional al contenido de modificador orgánico en cada caso.



**Figura 23:** Curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15 2%  $(Co-C)$ ; (2) SBA-15 5%  $(Co-C)$ ; (3) SBA-15 10%  $(Co-C)$ , empleando una solución de 100 ppm de cromo.

El sólido SBA-15 10%  $(Co-C)$  muestra una adsorción de Cr (VI) alrededor de 85 ppm, lo que representa el 85% de los iones Cr (VI) presentes en la solución de 100 ppm de cromo. Aunque los experimentos se realizaron en agua destilada, al poner este adsorbente en contacto con el agua luego de 1 hora, el pH del medio bajo a 3. La capacidad de adsorción en la remoción de iones Cr(VI) se incrementa a pH cercanos a 3, esto se explica porque la superficie del soporte se carga positivamente, debido a la protonación del grupo amino proveniente del funcionalizante, generando una fuerte interacción electrostática entre las especies aniónicas del Cr (VI) y la superficie del sólido. Por el contrario lo que ocurre con los

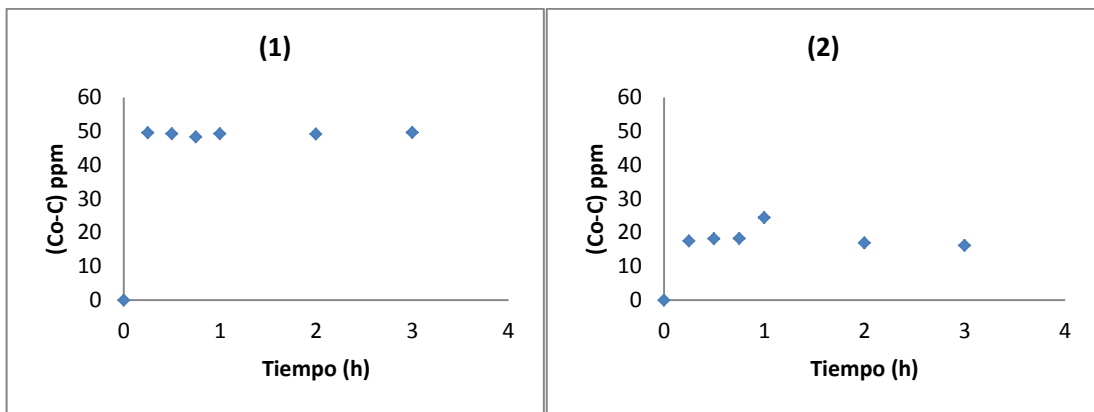


sólidos SBA-15 2%<sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 5%<sub>(Co-C)</sub>, que al encontrarse a pH cercano al del agua destilada ( $\approx 6-7$ ), la concentración de  $H^+$  comienza a disminuir, trayendo como consecuencia que los grupos aminos presentes en el soporte queden con densidad electrónica negativa sobre el grupo amino, disminuyendo de esta manera la interacción electrostática, aumentando la repulsión de las especies aniónicas de Cr (VI) y por ende la disminución en la retención del metal <sup>[31]</sup>. En nuestras condiciones experimentales se puede asegurar que el incremento en el % de adsorción se debe exclusivamente al pH del medio, también se debe considerar que el sólido (SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>) posee más centros activos. Estos resultados muestran una mejora como adsorbentes de los sólidos obtenidos por la ruta de co-condensación comparados con los obtenidos por la ruta post-síntesis, para el caso de la captura de iones Cr (VI).

#### **V.9. Curvas de adsorción de cromo (VI) sobre los sólidos SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 20%<sub>(P-S)</sub>, con soluciones de 50 ppm y 25 ppm de cromo.**

Para determinar el efecto de la concentración de Cr (VI) en solución acuosa sobre la capacidad adsorbente de los sólidos estudiados, seleccionamos los sólidos con mayor contenido de funcionalizante obtenidos por ambos métodos de síntesis. Se procedió a preparar dos soluciones diluidas, una de 50 ppm y otra de 25 ppm de cromo, con la cual se hicieron las adsorciones como se describe en la metodología experimental.

En la figura 24, se muestran las curvas de adsorción de Cr (VI) sobre los sólidos SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub> con la solución de 50 ppm. Se puede notar que la cantidad adsorbida se mantiene prácticamente constante durante las tres horas de trabajo, alcanzando la saturación en el sólido SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> a una adsorción de 49 ppm de Cr (VI), correspondiente al aproximadamente el 92% de los iones cromo presente en la solución original, mientras que para el sólido SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub> se alcanzó una adsorción máxima de 16 ppm de Cr (VI), correspondiente al 31%.



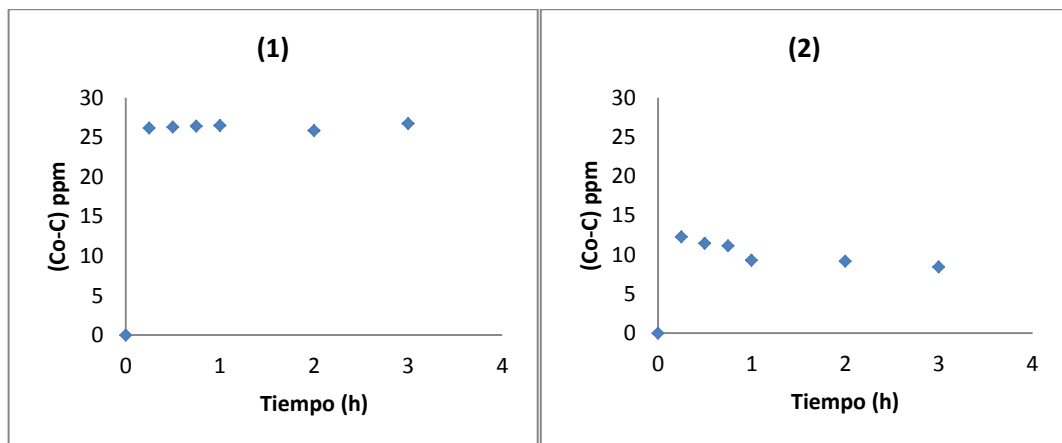
**Figura 24:** Curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub>; (2) SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>, empleando una solución de 50 ppm de cromo.

Se observa que el sólido SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> posee mayor capacidad de adsorción de iones Cr (VI) que el sólido SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>, debido a la hidrólisis de las especies de Cr (VI) presentes en solución, las cuales se ven fuertemente influenciada con el pH del medio (pH 3), que se genera al utilizar el sólido SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub>. Esto favorece no solo la interacción electrostática entre estas especies con los pares de electrones libres del grupo amino del modificador orgánico

presente, sino que a su vez favorece la interacción vía puente de hidrógeno entre estas especies de Cr (VI) provenientes de la hidrólisis con los grupos hidroxilos de la superficie del sólido en estudio, generando así, mayor adsorción. Este efecto no se ve con el sólido SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>, por lo que la cantidad de iones Cr (VI) adsorbidos es menor en este sólido <sup>[31-33]</sup>.

Seguidamente se procedió a realizar las curvas de adsorción con la solución de 25 ppm, la cual experimentalmente se estimó su concentración real en 28 ppm.

En la figura 25, se muestran las curvas de adsorción de Cr (VI) sobre los sólidos SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>, empleando la solución de 25 ppm de cromo.



**Figura 25:** Curvas de adsorción de Cr (VI) sobre: (1) SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub>; (2) SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>, empleando una solución de 25 ppm de cromo.

Se puede notar que la cantidad adsorbida de iones Cr (VI) presentes en solución, se mantiene prácticamente constante en el sólido SBA-15 10% (Co-C) durante las tres horas de trabajo, alcanzando una saturación con concentración de 26 ppm, correspondiente al 93% de adsorción. En cuanto al sólido SBA-15 20% (P-S), se aprecia que la adsorción de iones Cr (VI) es aproximadamente 9 ppm, correspondiente al 31%, este valor es comparable al obtenido para el SBA-15, por lo que la adsorción no es significativa.

En la tabla N° 9 se observa un resumen de las cantidades adsorbidas a la tercera hora de tiempo de contacto para los sólidos con mayor contenido de funcionalizante obtenidos por ambos métodos de síntesis, donde se puede apreciar que el sólido SBA-15 10% (Co-C) presenta mayor adsorción que el sólido SBA-15 20% (P-S), para las tres concentraciones de solución evaluadas.

**Tabla N° 9:** Porcentajes de adsorción de los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), empleando soluciones de cromo de concentración 100; 50 y 25 ppm.

<b>Sólido</b>	<b>Solución de cromo de 100 ppm.</b>	<b>Solución de cromo de 50 ppm.</b>	<b>Solución de cromo de 25 ppm.</b>
<b>SBA-15 10% (Co-C)</b>	85%	92%	93%
<b>SBA-15 20% (P-S)</b>	30%	31%	31%

Los resultados mostrados en la tabla N° 9 indican que la adsorción en el sólido SBA-15 20% (P-S) no se ve influenciada por la concentración de la solución, mostrándose prácticamente constante y cercanas al 30% en todas las soluciones utilizadas. Con el sólido SBA-15 10% (Co-C), se aprecia un aumento en la adsorción para las soluciones más diluidas (50 y 25 ppm), para estas soluciones sólo quedaron alrededor de 1 y 2 ppm respectivamente en solución. Sin embargo, estas cantidades de cromo en solución aún son superiores al límite permitido para agua de consumo humano.

Este estudio no pudo realizarse con las soluciones de Pb (II) debido a inconvenientes con el equipo de Adsorción Atómica con Llama, que imposibilitaron la culminación del estudio con este ión.

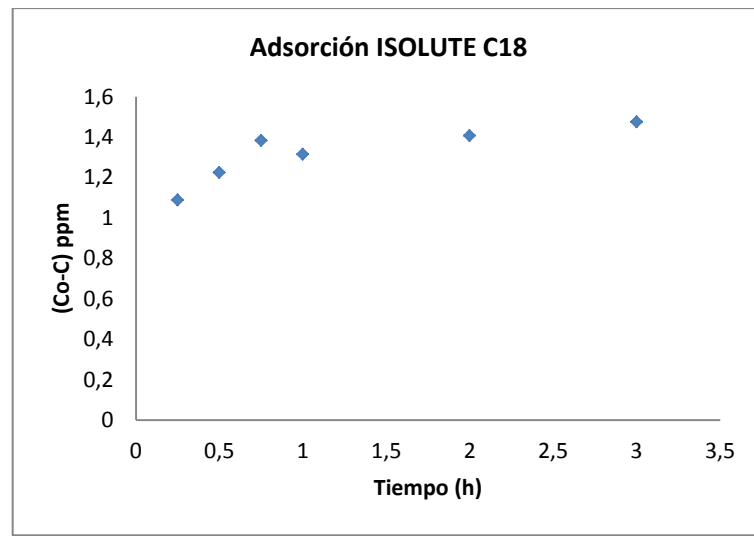
## V.10. Curvas de adsorción de cromo (VI) sobre el sólido comercial ISOLUTE C18, con solución de 25 ppm.

Con la finalidad de diseñar un adsorbente que no solamente sirva para fines de descontaminación ambiental sino también para fines analíticos como pre-concentración, de iones cromo a niveles trazas, se hicieron estudios con un sólido comercial de nombre ISOLUTE C18 compuesto de sílice amorfa modificada con un grupo amino de cadena carbonada de 18 Carbonos, con diámetro de poro de 54 Å y una superficie específica de 1,6  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ , con el cual se hizo una curva de adsorción-desorción de iones cromo (VI) en solución acuosa, empleando para ello una solución de 25 ppm. Cabe destacar que los sólidos utilizados con mayor contenido de funcionalizante obtenidos por ambos métodos de síntesis poseen una cobertura de funcionalizante por  $\text{m}^2$  de sílice de: SBA-15 10% (C<sub>0</sub>-C): 4,63  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  y SBA-15 20% (P-S): 9,91  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Ver Apéndice 17.

Para determinar la curva de adsorción con el sólido comercial ISOLUTE C18, se siguió la metodología experimental mencionada anteriormente. Al colocar en contacto el sólido comercial ISOLUTE C18 con la solución de cromo de 25 ppm, se observó que el mismo permaneció en la superficie de la solución debido a la hidrofobicidad que le confiere la longitud de la cadena del grupo orgánico presente en el sólido. El experimento se llevó a cabo a 900 rpm.

En la figura 26 se muestra la curva de adsorción obtenida para este sólido, donde se puede apreciar que la adsorción de iones Cr (VI) va incrementando en el tiempo, obteniéndose una adsorción máxima de 2 ppm aproximadamente, correspondiente al 7% de la adsorción total, este valor bajo de adsorción no es extraño, ya que este sólido es utilizado en estudios analíticos para adsorber

cantidades trazas del metal en estudio, por lo que está diseñado para adsorber pequeñas cantidades de iones Cr (VI) presentes en solución acuosa. En el apéndice 11 se muestra la tabla de datos de adsorción para este sólido.



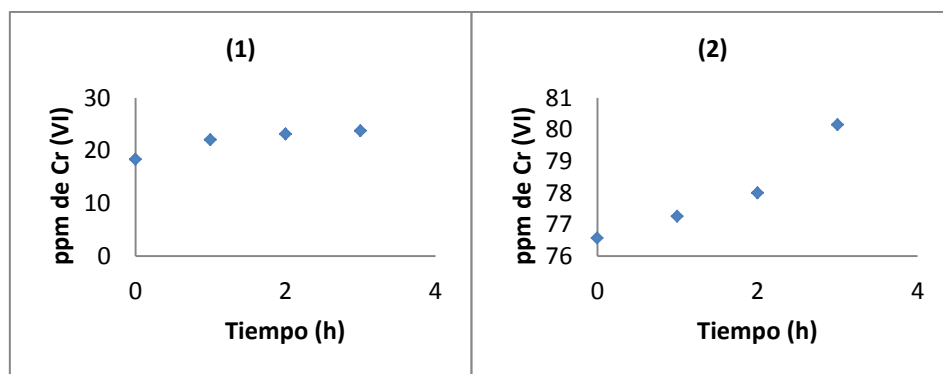
**Figura 26:** Curva de adsorción de Cr (VI) del sólido comercial ISOLUTE C18, empleando una solución de 25 ppm de cromo.

### V.11. Curvas de desorción de cromo (VI) utilizando los sólidos SBA-15 10% (Co-C), SBA-15 20% (P-S) e ISOLUTE C18 con solución de 100 ppm y 25 ppm de cromo a temperatura de 40 y 50°C.

Para obtener las curvas de desorción se siguió la metodología expuesta en la parte experimental, tomando como parámetro de trabajo dos temperaturas, las

cuales fueron de 40° C y 50°C respectivamente. Se determinó la cantidad de iones Cr (VI) adsorbidos utilizando la curva de calibración.

En la figura 27 se muestra la curva de desorción de Cr (VI) a 40°C, sobre los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), utilizando la solución de 100 ppm. Se puede notar que la concentración de Cr (VI) recuperado por desorción va aumentando en función del tiempo, a la tercera hora de contacto es la máxima cantidad de Cr (VI) que se logra recuperar, encontrando que para el sólido SBA-15 10% (Co-C) se recupera el 25% del total del cromo adsorbido, mientras que para el sólido SBA-15 20%(P-S) se recupera alrededor del 80% de la adsorción total de cromo en solución.



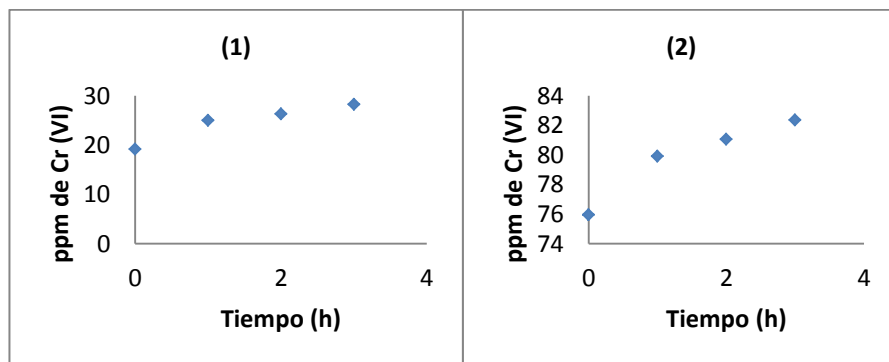
**Figura 27:** Curvas de desorción de Cr (VI) a 40° C sobre: (1) SBA-15 10% (Co-C); (2) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 100 ppm de cromo.

En la figura 27, se puede notar que el SBA-15 20% (P-S) es el sólido que permite la mayor recuperación de iones Cr (VI) adsorbidos y el proceso de desorción se incrementa continuamente en el tiempo. Esto se puede atribuir al pH del medio, ya que al usar este sólido el pH del medio se encuentra cercano a la neutralidad, por



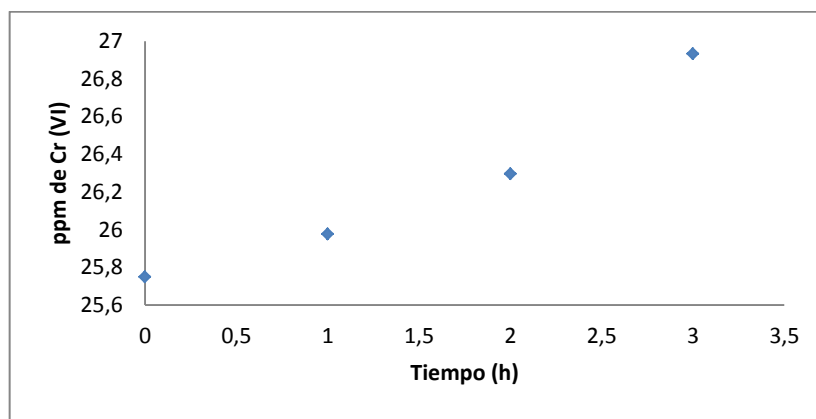
ende hay mayor repulsión electrostática entre los iones Cr (VI) cargados negativamente y los pares de electrones libres presentes en el grupo amino del funcionalizante, lo que aunado al incremento de la temperatura hace que los iones Cr (VI) que se logren adsorber, se desorban fácilmente. La energía de asociación Cr (VI)-sitio adsorbente es menor en el sólido obtenido por post-síntesis SBA-15 20% (P-S) que en el obtenido por co-condensación SBA-15 10% (Co-C). A pesar que la cobertura de funcionalizante por área de soporte ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) fue mayor en el sólido SBA-15 20% (P-S). El incremento de la temperatura desde 25°C hasta 40°C favorece la desorción del ión en estudio para el primer material, mientras que para el segundo la desorción es baja. Esto sugiere una mayor interacción entre los aniones de Cr (VI) y la superficie protonada del grupo amino funcionalizante presente en el adsorbente sintetizado por co-condensación, desfavoreciendo la desorción [31-33].

Las curvas de desorción obtenidas a 50°C, se muestran en la figura 28. Se puede notar que la concentración de Cr (VI) recuperado va incrementando paulatinamente en función del tiempo y que los resultados de desorción obtenidos se encuentran en el orden de los obtenidos para 40°C. El incremento de 10° C no arrojó mejoras significativas en la desorción de iones cromo.



**Figura 28:** Curvas de desorción de Cr (VI) a 50° C sobre: (1) SBA-15 10% (Co-C); (2) SBA-15 20% (P-S), empleando una solución de 100 ppm de cromo.

En la figura 29 se muestra la curva de desorción de Cr (VI) a 40°C, sobre el sólido comercial ISOLUTE C18, utilizando la solución de 25 ppm (valor real experimental de 27 ppm). Se puede notar que la concentración de Cr (VI) recuperado va incrementando en función del tiempo de evaluación, observando que al final del mismo se recupera la totalidad de los iones Cr (VI) previamente adsorbidos en la solución acuosa. La adsorción total fue de alrededor de 2 ppm, es decir que este sólido posee baja adsorción y alto grado de desorción.



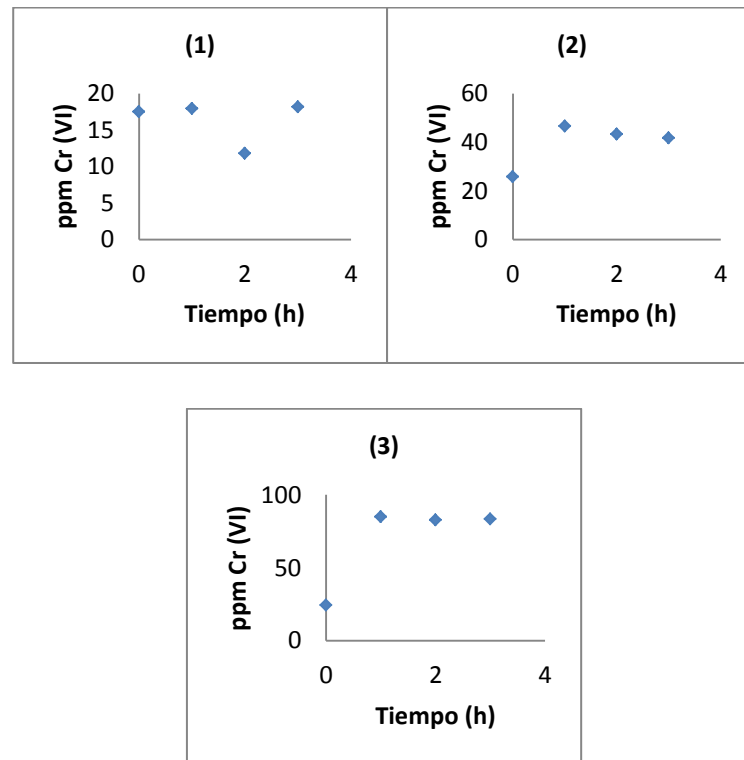
**Figura 29:** Curvas de desorción de Cr (VI) a 40° C del sólido comercial ISOLUTE C18, empleando una solución de 27 ppm de cromo.

### **V.12. Curvas de desorción de cromo (VI) usando el sólido SBA-15 10% (Co-C) con solución de 100 ppm a temperatura ambiente, utilizando como parámetro de estudio el pH.**

Para obtener las curvas de desorción se siguió la metodología expuesta en la parte experimental, tomando como parámetro de trabajo el pH. Se trabajó a tres valores de pH los cuales fueron: 4,5; 2,5 y 2 ( $\pm 0,1$ ).

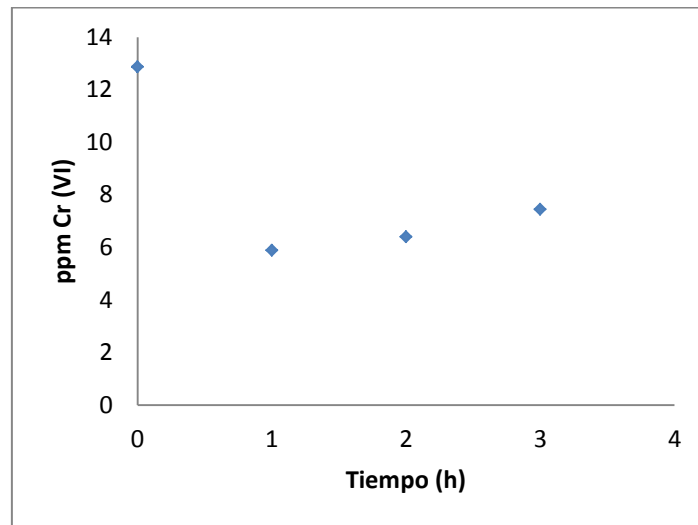
Para la determinación de estas curvas sólo se utilizó el SBA-15 10% (Co-C) debido a que en el experimento anterior se mostró que la temperatura no favoreció el proceso de desorción sobre este sólido y se quiso estudiar el efecto del pH sobre el mismo.

En la figura 30 se muestran las curvas de desorción de Cr (VI) utilizando la solución patrón de 100 ppm de cromo. Aquí se puede notar que la máxima concentración de iones Cr (VI), se aprecia a pH= 2, obteniendo una concentración alrededor de 80 ppm a este pH (80% de desorción), para el valor de pH= 4,5, se obtuvo una concentración aproximadamente de 18 ppm (18%), mientras que a pH= 2,5 se obtuvo una concentración alrededor de 50 ppm (50%). Se puede decir, que a pH 2 se favorece la protonación del grupo amino presente en el funcionalizante y de los aniones de Cr (VI) presentes en el medio, por lo que la desorción se favorece en comparación con la adsorción. Como consecuencia de esto disminuye la interacción electrostática entre los grupos aminos del soporte cargados positivamente y las especies ácidas  $H_2CrO_4$  y  $H_2CrO_7$  aumentando la repulsión electrostática entre ellos <sup>[18][31-33]</sup>.



**Figura 30:** Curvas de desorción de Cr (VI) sobre SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub>: (1) pH= 4,5; (2) pH= 2,5 y (3) pH= 2 empleando una solución de 100 ppm de cromo.

Adicionalmente, se llevó a cabo un experimento en agua destilada donde se midió la cantidad de Cr (VI) recuperada en el agua colocada en contacto con el sólido SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> luego de adsorber el 85% de la solución de 100 ppm mostrada en la figura 23. Este resultado se presenta en la figura 31. En ella se puede apreciar que al inicio del proceso de desorción, la concentración de iones Cr (VI) presente en solución es aproximadamente 12 ppm, luego la concentración disminuye a aproximadamente la mitad (6 ppm) lo que quiere decir que parte de los iones desorbidos inicialmente son readsorbidos por el soporte.



**Figura 31:** Curva de desorción de Cr (VI) usando el sólido SBA-15 10% (Co-C) empleando agua destilada.

### V.13. Isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y BET obtenidas de las curvas de adsorción de iones cromo (VI) sobre los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S).

A partir de las curvas de adsorción de los iones Cr (VI) obtenidas sobre los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S) se determinaron los parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y BET de acuerdo a las ecuaciones mostradas en la revisión bibliográfica <sup>[13]</sup>.

Por otra parte, la capacidad máxima de adsorción ( $q_e$ ) se determinó de acuerdo a la ecuación que se presenta a continuación <sup>[34]</sup>:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Ec. [13]}$$

Dónde:

$C_o$ : es la concentración inicial de la solución en mg/L.

$C_e$ : es la concentración de equilibrio de Cr (VI) en la solución expresada en mg/L.

$V$ : es el volumen de la solución en L.

$m$ : es la masa del sólido en g.

Los modelos de Langmuir, Freundlich y BET son los modelos más comúnmente utilizados para describir el proceso de adsorción en sistemas heterogéneos, el modelo de Langmuir asume adsorción en monocapa en la superficie homogénea con un número específico de sitios equivalentes, mientras que el modelo de Freundlich es empírico y considera que las energías de adsorción son heterogéneas y varían de acuerdo a la superficie cubierta <sup>[19][2][35-38]</sup>.

En la tabla N° 10 se muestran los datos para la determinación de la isoterma de adsorción tipo Langmuir. Asimismo en la figura 32 se presentan las curvas

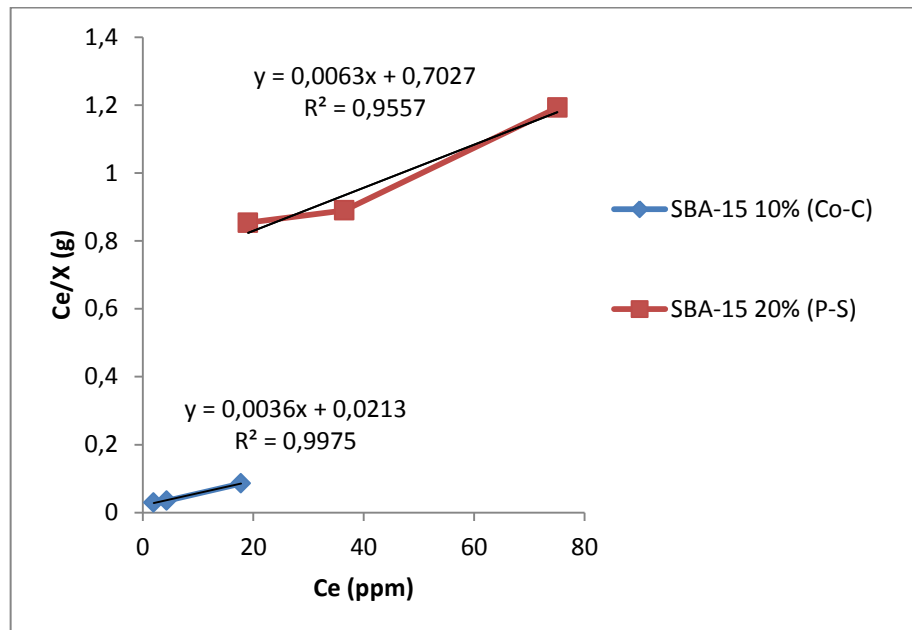
obtenidas a partir de estos datos. En el apéndice 16 se encuentran los cálculos tipo de estos datos.

**Tabla N° 10:** Resumen de los datos para determinar los valores de adsorción por Langmuir.

Sólido	Concentración inicial (Co) de la solución (ppm)	Ce/X (g)	Ce* (ppm)	Xm	K
<b>SBA-15 10%</b> (Co-C)	25	0,0298	1,94	277,78	13041,31
	50	0,0352	4,27		
	100	0,0861	17,77		
<b>SBA-15 20%</b> (P-S)	25	0,8537	19,02	158,73	225,89
	50	0,8898	36,47		
	100	1,1924	75,06		

\* Ce: es la concentración de la solución a las tres horas de adsorción.

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{X_m} \times C_e + \frac{1}{KX_m} \quad \text{Ec. [3]}$$



**Figura 32:** Representación gráfica de la Isoterma de Langmuir.

En la figura 32 se puede apreciar que ambos adsorbentes muestran una correlación lineal cuando las curvas de adsorción se procesan bajo el modelo de Langmuir, lo que indica que la adsorción ocurre sobre una monocapa de soluto-sitio activo.

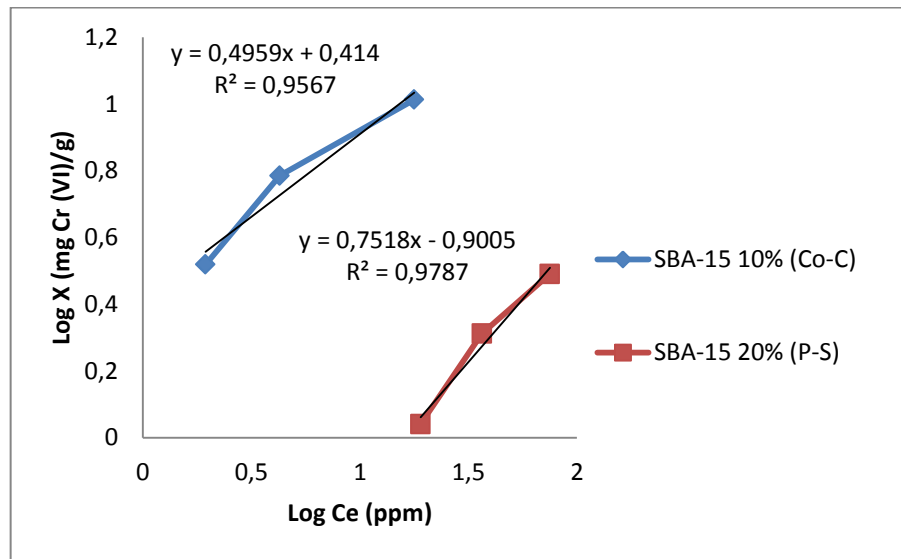
Los datos obtenidos para el procesamiento de las isotermas de adsorción por el modelo de Freundlich se muestran a continuación.



**Tabla Nº 11:** Resumen de los datos para determinar los valores de adsorción por Freundlich.

Sólido	Concentración inicial (Co) de la solución (ppm)	Log X (mg Cr (VI)/ g)	Log Ce (ppm)	1/n	Log K
<b>SBA-15 10%</b> (Co-C)	25	0,519	0,288	0,49	0,41
	50	0,785	0,630		
	100	1,013	1,250		
<b>SBA-15 20%</b> (P-S)	25	0,041	1,279	0,75	-0,9
	50	0,312	1,562		
	100	0,491	1,875		

$$\log X = \text{Log } K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ec. [2]}$$



**Figura 33:** Representación gráfica de la Isoterma de Freundlich.

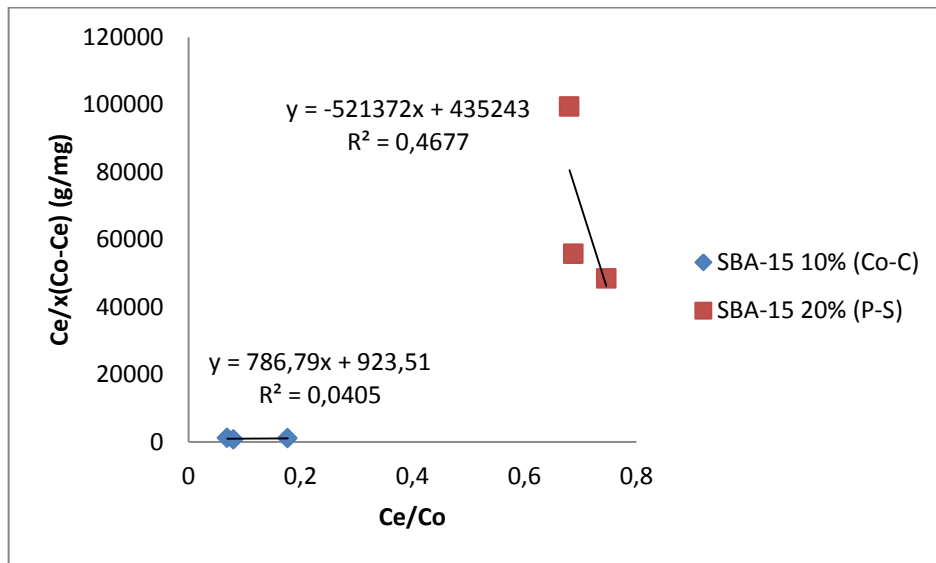
De acuerdo a los datos mostrados en la figura 33, se puede decir que las curvas de adsorción aunque tienen un buen ajuste con el modelo de Freundlich, se ajustan mejor al modelo de Langmuir, lo que es de esperar para soluciones diluidas sobre sitios activos de la misma naturaleza.

Finalmente los datos se procesaron por la ecuación BET, los mismos se muestran en la tabla N° 12.

**Tabla Nº 12:** Resumen de los datos para determinar los valores de adsorción por BET.

Sólido	Concentración inicial (Co) de la solución (ppm)	Log X (mg Cr (VI)/ g)	Log Ce (ppm)	1/n	Log K
<b>SBA-15 10%</b> (Co-C)	25	0,519	0,288	0,49	0,41
	50	0,785	0,630		
	100	1,013	1,250		
<b>SBA-15 20%</b> (P-S)	25	0,041	1,279	0,75	-0,9
	50	0,312	1,562		
	100	0,491	1,875		

$$\frac{C_e}{X(C_o - C_e)} = \frac{1}{X_m \times K} + \frac{(K - 1)}{X_m \times K} \times \frac{C_e}{C_o} \quad \text{Ec. [4]}$$



**Figura 34:** Representación gráfica de la Isoterma BET.

Como era de esperar la figura 34 muestra que las curvas de adsorción obtenidas no siguen el modelo BET, el cual supone una primera adsorción en monocapa seguida de adsorción en multicapa.

En la tabla N° 13 se presenta los valores obtenidos para el cálculo de la capacidad máxima de adsorción sobre los adsorbentes seleccionados. En el apéndice 16 se encuentran los cálculos tipo de estos datos. En la misma se puede notar que al aumentar la concentración de la solución aumenta la capacidad máxima de adsorción de los adsorbentes, por otro lado, los valores obtenidos para el sólido SBA-15 10% (Co-C), son cerca de tres veces superiores a los obtenidos para el sólido SBA-15 20% (P-S). Es de esperar que la distribución de los centros adsorbentes sea más homogénea sobre el material obtenido por post-síntesis, sin embargo, este

factor tiene poca influencia frente al efecto de adsorción que se obtiene por el cambio de pH a 3 de la solución cuando se coloca en contacto con el sólido SBA-15 10% (Co-C).

Para hacer un estudio más completo acerca de la influencia del método de síntesis sobre la adsorción de metales contaminantes, es necesario realizar los estudios de las isothermas de adsorción sobre iones como Pb (II) el cual no se ve influenciado por el pH del medio.

**Tabla N° 13:** Capacidad máxima de adsorción de Cr (VI) ( $q_e$ ) sobre los adsorbentes.

<b>Sólido</b>	<b>Concentración inicial de la solución (ppm)</b>	<b>Cantidad máxima de Cr (VI) adsorbida en la monocapa "<math>q_e</math>" (mg/g)</b>
<b>SBA-15 10% (Co-C)</b>	25	3,3
	50	6,1
	100	10,3
<b>SBA-15 20% (P-S)</b>	25	1,1
	50	2,1
	100	3,1
<b>ISOLUTE C18</b>	25	0,01

Al comparar la capacidad máxima de adsorción del sólido comercial ISOLUTE C18 con nuestros materiales resulta notorio que el primero adsorbe cerca de 100 veces menos que nuestro adsorbente de menor capacidad, no obstante la recuperación de iones para este sólido es del 100%. Para el uso como concentrador analítico de nuestros materiales, es conveniente realizar estudios con otras condiciones de trabajo, que mejoren la velocidad de desorción para obtener sólidos con alta capacidad de adsorción y recuperación.

## VI. CONCLUSIONES

- ✓ Se logró sintetizar la sílice mesoporosa SBA-15 funcionalizada con 3-Aminopropiltriétoxilano con 5 contenidos de funcionalizante por el método post-síntesis. Por el método de co-condensación se sintetizaron sólo aquellos con bajo contenido de funcionalizante, para altos contenidos la sílice no condensó.
- ✓ Los sólidos sintetizados mostraron isothermas de adsorción-desorción tipo IV no clásica característica de materiales micro-mesoporosos. Los mismos mostraron Difractograma de Rayos x característico para este tipo de sólidos. El funcionalizante no modificó de manera importante ni la estructura ni la mesoporosidad.
- ✓ La Microscopía Electrónica de Barrido para los sólidos obtenidos por el método post-síntesis mostró la morfología y tamaño de partícula característica de la sílice SBA-15. Sin embargo, los sólidos obtenidos por el método de co-condensación mostraron morfología amorfa, a pesar de encontrarse el tamaño de partícula dentro de los valores que se han obtenido anteriormente para este tipo de sílice.
- ✓ La más alta adsorción de iones Pb (II) se obtuvo sobre el sólido SBA-15 20% (P-S) encontrándose alrededor del 70% para una solución de 100 ppm de Pb (II). Mientras que los materiales obtenidos por co-condensación mostraron una adsorción alrededor del 30%, indistintamente del contenido de funcionalizante en los mismos. Empleando una solución de 50 ppm la más alta adsorción se obtuvo sobre SBA-15 20% (P-S) y es cercana al 92% de los iones en solución.

- ✓ El pH es un factor importante en la adsorción de iones Cr (VI) sobre los materiales amino-funcionalizados. Esta adsorción se ve favorecida a pH alrededor de 3. Bajo estas condiciones se obtuvo una adsorción de aproximadamente el 85%, empleando la solución de 100 ppm de Cr (VI), para el sólido con mayor contenido de funcionalizante obtenido por el método de co-condensación (SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub>). Para soluciones de 50 y 25 ppm de cromo la adsorción llega al 93%. Por el contrario la adsorción en los sólidos obtenidos por post-síntesis fue alrededor del 30%, empleando la misma solución.
- ✓ La desorción de los iones Cr (VI) se ve influenciada tanto por la temperatura como por el pH, mostrando una mayor capacidad de desorción los sólidos funcionalizados por post-síntesis a temperaturas entre 40-50°C y a pH cercano a 2 para los sólidos obtenidos por co-condensación.
- ✓ El material obtenido por el método post-síntesis (SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>) tiene aplicación potencial como adsorbente y pre-concentrador de iones Cr (VI) con fines analíticos, ya que presenta altos niveles de adsorción y desorción comparados con el sólido comercial ISOLUTE C18.
- ✓ Las isothermas obtenidas para los sólidos sintetizados por ambos métodos de síntesis se ajustan mejor al modelo de Langmuir, indicando que la adsorción ocurre en monocapa.



## VII. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar el estudio de adsorción de iones Pb (II) para soluciones de concentración menor a 50 ppm y para iones Cr (VI) con soluciones de concentración menor a 25 ppm.
  
- ✓ Estudiar el efecto del cambio de solvente sobre la desorción de iones cromo y los efectos del cambio de solvente, el pH y la temperatura sobre la desorción de iones Pb (II).
  
- ✓ Realizar el análisis químico elemental a los sólidos sintetizados para conocer el grado de funcionalización orgánica obtenida por ambos métodos de síntesis.

## VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Contreras E., Ferro A., Urriza M., Bertola N., Zaritzki N. "Cinética de Remoción de Cr (VI) con carbón activado". Centro de Investigación y Desarrollo en Crio tecnología de Alimentos (CIDCA)- CONICET, Facultad de Ciencias Exactas- UNLP, 47 y 116 (1990).

[2] Lavado C., Sun Kou M., Bendezú S. "Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con  $H_3PO_4$ ". Revista de la Sociedad Química del Perú 76 (2), 165-178 (2010).

[3][www.oas.org/dsd/publications/classifications/Armoniz.EstandaresAguaPotable.pdf](http://www.oas.org/dsd/publications/classifications/Armoniz.EstandaresAguaPotable.pdf)  
(05-08-13,hora: 9:00 am).

[4] Rodríguez G., Ávila P. "Catalizadores y Adsorbentes Iberoamericanos para la remoción de metales pesados de efluentes industriales". Ediciones CYTED, Madrid, 1era Edición, páginas: 14, 97, 185 (2000).

[5] Araujo. E. "Trabajo Especial de Grado: Síntesis y Caracterización de Tamices Moleculares Orgánicamente Modificados". Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Universidad Central de Venezuela (2012).

[6] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, pt 1, Colloid and Surface Chemistry Pure and Applied Chemistry 31, 578 (1972).

[7] Lombardo M., Videla M., Galo S. "Adsorción y Concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  mediante SBA-15 funcionalizado con APTES, un material reutilizable." Unidad de Actividad Química-CAC-CNEA, página 71 (2011).

[8] Bolívar C., Baricelli P., Andreu P., Lujano E. " Desarrollo de Adsorbentes para la Remoción de Metales pesados en Efluentes Industriales (Informe Final), Ediciones CYTED, 1era Edición, 73 (2005).

[9] Zhao D., Stucky G., Feng J., Melosh N., Fredrickson G., Chmelka B., Huo. "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with periodic 50 to 300 Angstrom Pores" Science,6024-6036 (1998).

[10] Malavé R. Rosa A. "Trabajo Especial de Grado". Escuela de Ciencias. Departamento de Química. Universidad de Oriente Venezuela. Núcleo De Sucre. (2008).

[11] Restrepo, A. "Adsorción, Fenómenos de superficie, Moléculas: Interacción. Isotherma". <http://html.rincondelvago.com/adsorcion.html>. (08-08-13, hora: 11:30 am).

[12] Fuentes S. Díaz G. "Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo xx?" [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec\\_8.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm) (13-08-13, hora: 2:00 pm).

[13] Rodríguez. F. "Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes". Ediciones CYTED, Madrid, páginas: 191-208(2005).

- [14] Aguado J., Arsuaga J., Arencibia A., Lindo M., Gascón V. "Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica". *Journal of Hazardous Materials* 163, 203-221 (2009).
- [15] Burke A., Hanrahan J., Healy D., Sodeau J., Holmes J., Morris M. "Large pore bi-functionalized mesoporous silica for metal ion pollution treatment". *Journal of Hazardous Materials* 164, 229-234 (2009).
- [16] Li-Hsiu H., Shih-Yuan Ch., Shing-jong H., Shan-Bin L., Peng-Huan Ch., Jerry C.-C. Chan, y Soofin Ch. "Enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde over mesoporous SBA-15 functionalized with chiral proline derivatives". *Applied Catalysis A: General* 359, 96-107 (2009).
- [17] Abdullah A.Z., Sulaiman N.S., Kamaruddin A.H. "Biocatalytic esterification of citronell with lauric acid by immobilized lipase on aminopropyl-grafted mesoporous SBA-15". *Biochemical Engineering Journal* 44, 263-270 (2009).
- [18] Enshirah D., Abdelhamid S. "Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA15 prepared by co-condensation: Applications to real water samples". Department of Chemical and Biological Engineering and Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa. *Chemical Engineering Journal* 166 (1), 445-453(2011).
- [19] De Sousa L., Baricelli. P.J., López F., Pardey A y Leal O. "Gel de Sílice modificado como Adsorbente de cromo en aguas residuales". Ediciones CYTED, Madrid, 1era Edición, páginas: 267-276 (2000).

- [20] Avalos T. "Adsorción de Moléculas en Superficies" Centro de Ciencia de la Materia Condensada, Universidad Autónoma de México. PCeIM. Fenómenos de Superficie (2006).
- [21] Webb P., Orr C. "Analytical Methods in fine particle technology", Micromeritics Instrument Corporation, 1era Edición, 54(1997).
- [22] Skoog D. "Principios de Análisis Instrumental". 5ta Edición. Madrid. Editorial Mc Graw Hill/interamericana de España, 291-298. (2001).
- [23] Pérez P., López M., Sazo V., Urbina C. "Síntesis y caracterización de materiales aluminosilicatos compuestos ZSM-5/MCM-41". Avances en Química 5, 107-116 (2010).
- [24] Sazo V., López M., De Quesada M., Vieira M. "Synthesis of TiSBA15 with low HCl content as catalysts in cyclohexene epoxidation". Catalysis Today 172, 8-12 (2011).
- [25] Hoffman F., Cornelius M., Morrel J., Fröba M. "Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials". Angewandte Chemie International Edition 45 (20), 3216-3251 (2006).
- [26] Anbia M., Amirmahmoodi S. "Adsorption of Phenolic Compounds from aqueous Solutions using functionalized SBA-15 as a nanosorbent". Scientia Iranica C18 (3), 446-452. (2011).

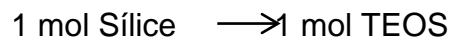
- [27] Wei J., Shi J., Pan H., Su Q., Zhu J., Shi Y. "Thermal and hydrothermal stability of amino-functionalized SBA-16 and promotion of hydrophobicity by silylation". *Microporous and Mesoporous Materials* 117,596-602 (2009).
- [28] Wang X., Tseng Y., Chan J., Chen S. "Direct Synthesis of highly ordered large-pore functionalized mesoporous SBA-15 silica with methylaminopropyl groups and its catalytic reactivity in flavone synthesis". *Microporous and Mesoporous Materials* 85, 241-251 (2005).
- [29] Çitak A., Erdem B., Erolem S., Mustafa R. "Synthesis, characterization and catalytic behavior of functionalized mesoporous SBA-15 with various organo-silanes". *Journal of Colloid and Interface Science* 369, 160-163 (2012).
- [30] Sanz R., Calleja G., Arencibia A., Sanz- Pérez E. "Amino functionalized mesostructured SBA-15 Silica for CO<sub>2</sub> capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM". *Microporous and Mesoporous Materials* volume 158, 309-317 (2012).
- [31] Vargas C. "Trabajo de Investigación para optar por el título de Magister en Ciencias-Química: Estudio de la viabilidad de compost para remover Cr (VI) de soluciones acuosas" Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia (2012).
- [32] Leyva R., Flores J., Díaz P., Berber M. "Adsorción de cromo (VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado". *Información Tecnológica* 19-5, 27-37 (2008).

- [33] Eggs N., Salvarezza S., Azario R., Fernández N., García M. "Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente". *Avances en Ciencias e Ingeniería* 3 (3), 141-151 (2012).
- [34] Van Duc H., Phuong T., Khieu Q., HuuPhu N., Tuan A." The synthesis of novel hybrid thiol-functionalized nano-structured SBA-15". *Advances in Natural Sciences.: Nanosciences Nanotechnology* 1035011, 1-6 (2010).
- [35] Benhamou A., Baudu M., Derriche Z., Basly J. P. "Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48". *Journal of Hazardous Materials* 171, 1001-1008 (2009).
- [36] Puanggam M., Unob F. "Preparation and use of Chemically modified MCM-41 and Silica gel as selective adsorbents for Hg (II) ions". *Journal of Hazardous Materials* 154, 578-587 (2008).
- [37] Herrejón M., Limón B., Martínez V. "Cinética e isothermas de Adsorción de Pb (II) en suelo de Monterrey". *Ingenierías*, XI-41(2008).
- [38] Maldonado A., Luque C., Urquizo D. "Biosorción de Plomo de aguas contaminadas utilizando *Pennisetum Clandestinum* Hochst (KIKUYO)". *Revista Latinamericana de Ambiente Metalúrgica y Materiales* S4, 52-57 (2012).

## APÉNDICE

- **Apéndice 1:** Cálculos para conocer la cantidad necesaria de cada reactivo a utilizar para la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15.

✓ Cantidad de TEOS necesaria:



Para preparar 8 g de Sílice:

$$\text{Moles Sílice} = \frac{8 \text{ g Sílice}}{60,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,1332 \text{ moles sílice.}$$

Moles TEOS= 0,1332 moles.

PM TEOS= 208,33 g/mol.

$\rho$  TEOS= 0,934 g/mL.

$$\text{Mol} = \frac{g}{PM}$$

$$g = \text{Mol} \times PM$$

$$g \text{ TEOS} = 0,1332 \text{ moles} \times 208,33 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 27,7496 \text{ g TEOS.}$$

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$$v = \frac{m}{\rho}$$



$$v_{TEOS} = \frac{27,7496 \text{ g}}{0,934 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 29,71 \text{ mL} \approx 30 \text{ mL TEOS.}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles TEOS (27 mL)} &= 27 \text{ mL TEOS} \times \frac{0,934 \text{ g}}{1 \text{ mL TEOS}} \times \frac{1 \text{ Mol TEOS}}{208,33 \text{ g}} \\ &= 0,1210 \text{ Moles TEOS.} \end{aligned}$$

$$\text{Factor} = \frac{0,1332 \text{ Moles TEOS}}{0,1210 \text{ Moles TEOS}} = 1,1$$

- ✓ Relaciones Molares del Gel de Sílice SBA-15:

$$\text{SiO}_2 = 0,017 \times 1,1 = 0,0187 \text{ Moles SiO}_2.$$

$$\text{P-123} = 0,06 \times 1,1 = 0,066 \text{ Moles P-123.}$$

$$\text{HCl (H}^+) = 74 \text{H}_2\text{O} \times 1,1 = 81,4 \text{ Moles HCl.}$$

- ✓ Cálculo de las cantidades de P-123 y H<sub>2</sub>O necesarios en función del volumen de TEOS utilizado:

$$27 \text{ mL TEOS} \longrightarrow 12 \text{ gr P-123}$$

$$30 \text{ mL TEOS} \longrightarrow X = 13,33 \text{ gr P-123}$$

$$27 \text{ mL TEOS} \longrightarrow 57 \text{ mL H}_2\text{O}$$

$$30 \text{ mL TEOS} \longrightarrow X = 174,44 \text{ mL} \approx 175 \text{ mL H}_2\text{O.}$$

- ✓ Cantidad de HCl necesaria para preparar una solución de HCl 3 M:

$\rho \text{ HCl} = 1,19 \text{ gr/mL}$ .

$\text{PM HCl} = 36,45 \text{ gr/mol}$ .

V solución a preparar = 250 mL  $\rightarrow$  L

$$L = 250 \text{ mL} \frac{1L}{1000 \text{ mL}} = 0,250 \text{ L}.$$

$$g \text{ HCl} = \frac{3 \text{ mol}}{L} \times 0,250 \text{ L} \times \frac{36,45 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 27,3375 \text{ g HCl}.$$

$$v \text{ HCl} = \frac{27,3375 \text{ g}}{1,19 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 22,97 \text{ mL} \approx 23 \text{ mL HCl}.$$

- **Apéndice 2:** Cálculo del porcentaje de rendimiento de la sílice SBA-15 luego de haber sido sintetizada.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{g \text{ Experimentales SiO}_2}{g \text{ Teóricos SBA} - 15} \times 100$$

$$\% \text{ Rendimiento SBA} - 15 = \frac{7,9851 \text{ g}}{8 \text{ g}} \times 100 = 99,81\%$$

- **Apéndice 3:** Cálculos para saber la cantidad de funcionalizante necesaria para la obtención de los sólidos con: 2, 5, 10, 15 y 20% en peso por el método post-síntesis.

$$\% \text{ de APTES} = \frac{g \text{ APTES}}{g \text{ SBA} - 15 + g \text{ APTES}} \times 100$$

✓ Para 2% de APTES:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ g de APTES} \rightarrow 98 \text{ g SBA-15} \\ X = 0,1435 \text{ g de APTES} \leftarrow 7,0305 \text{ g SBA-15.} \end{array}$$

Cantidad de APTES pesada: 0,1714 g.

Cálculo del porcentaje real:

$$\% = \frac{0,1714 \text{ g}}{0,1714 \text{ g} + 7,0305 \text{ g}} = 2,37\%$$

- **Apéndice 4:** Cálculo para la preparación de la solución madre de 100 ppm de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{PbCl}_2$ .

✓ Para la solución de 100 ppm de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

Cantidad que se debe pesar de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :

$$g \text{ sal} = 100 \times 10^{-3} \frac{g}{L} \times 1L \times \frac{294,18 \frac{g}{mol}}{104 \frac{g}{mol}} \times \frac{100 g}{99,8 g} = 0,2834 \text{ g de sal.}$$

Cantidad pesada= 0,2854 g.

Concentración Real de la solución:

$$[Cr]^{6+} = \frac{0,2854 \text{ g sal}}{1L} \times \frac{99,8 \text{ g puros}}{100 \text{ g impuros}} \times \frac{104 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de Cr}}{294,18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de sal}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ gr}} = 100,69 \frac{\text{mg}}{L}$$

✓ Para la solución de 100 ppm de PbCl<sub>2</sub>:

Cantidad que se debe pesar de PbCl<sub>2</sub>:

$$g \text{ sal} = 100 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{L} \times 1L \times \frac{278,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{207,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{100 \text{ g}}{99,9 \text{ g}} = 0,1344 \text{ g de sal.}$$

Cantidad pesada= 0,1357 gr.

Concentración Real de la solución:

$$[Pb]^{2+} = \frac{01357 \text{ g sal}}{1L} \times \frac{99,9 \text{ g puros}}{100 \text{ g impuros}} \times \frac{207,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de Cr}}{278,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de sal}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 101 \frac{\text{mg}}{L}$$

- **Apéndice 5:** Cálculos para la preparación de patrones de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y PbCl<sub>2</sub>.

- ✓ Concentración real de los patrones de  $K_2Cr_2O_7$  empleados para hacer la curva de calibración:

A cada patrón le fue agregado 1 mL de solución de  $H_3PO_4$  al 50% v/v, el cual fue previamente preparado de la siguiente manera:

$$C_1 (H_3PO_4) = 85\% \text{ v/v}$$

$$C_2 (H_3PO_4) = 50\% \text{ v/v}$$

$$V_2 = 50 \text{ mL}$$

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

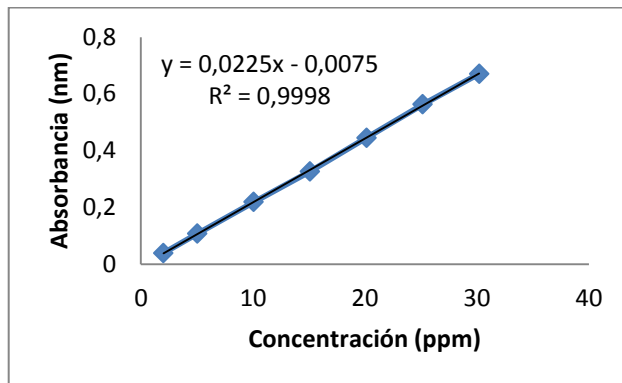
$$V_1 = C_2 \times V_2 / C_1 = 30 \text{ mL de } H_3PO_4$$

- Patrón de 2 ppm:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$C_2 = C_1 \times V_1 / V_2 = 100,69 \text{ ppm} \times 2 \text{ mL} / 100 \text{ mL} = 2,01 \text{ ppm.}$$

- ✓ Curva de Calibración para la determinación de Cr (VI) en solución:



**Figura 1:** Curva de calibración para la determinación de Cr (VI) en solución acuosa.

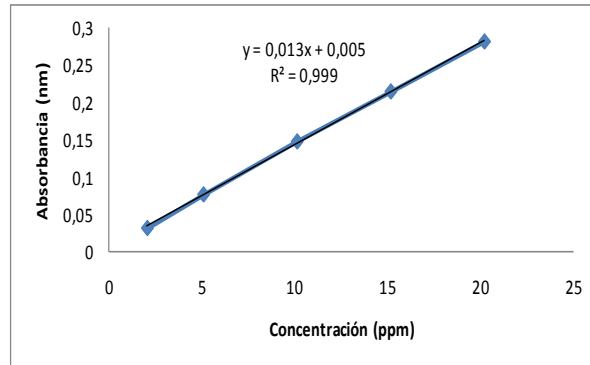
- ✓ Concentración real de los patrones de  $PbCl_2$  empleados para hacer la curva de calibración:

A cada patrón le fue agregado 1 mL de  $HNO_3$ , con la finalidad de tener medio ácido en los patrones al igual que en la matriz de la muestra y evitar su descomposición.

- Patrón de 2 ppm:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$C_2 = C_1 \times V_1 / V_2 = 101 \text{ ppm} \times 2 \text{ mL} / 100 \text{ mL} = 2,02 \text{ ppm.}$$



**Figura 2:** Curva de calibración para la determinación de Pb (II) en solución acuosa.

- **Apéndice 6:** Datos de adsorción para cromo, empleando soluciones de 27,96; 52,90 y 100,49 ppm de cromo.

✓ Para la solución de 27,96 ppm:

**Tabla Nº 1:** Datos de adsorción para los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), empleando la solución patrón de 27,96 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración	Cantidad Adsorbida (Co-C) ppm	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10% (Co-C)</b>	0,0017	2,04	25,92	0,25
	0,0011	1,91	26,05	0,5
	0,0007	1,82	26,14	0,75
	0,0002	1,71	26,25	1
	0,0032	2,38	25,58	2
	0,0007	1,82	26,14	3
<b>(2) SBA-15 20%(P-S)</b>	0,0629	15,64	12,32	0,25
	0,0665	16,44	11,52	0,5
	0,0678	16,73	11,23	0,75
	0,0759	18,53	9,43	1
	0,0765	18,67	9,29	2
	0,0797	19,38	8,58	3

✓ Para la solución de 52,90 ppm:

**Tabla Nº 2:** Datos de adsorción para los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), empleando la solución patrón de 52,90 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración (ppm)	Cantidad Adsorbida (Co-C) ppm	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10% (Co-C)</b>	0,0116	4,11	48,79	0,25
	0,0127	4,35	48,55	0,5
	0,0169	5,29	47,61	0,75
	0,013	4,42	48,48	1
	0,0133	4,49	48,41	2
	0,0114	4,06	48,84	3
<b>(2) SBA-15 20% (P-S)</b>	0,1526	35,58	17,32	0,25
	0,1495	34,89	18,01	0,5
	0,1491	34,80	18,10	0,75



	0,1219	28,73	24,17	1
	0,1551	36,14	16,76	2
	0,1581	36,81	16,09	3

✓ Para la solución de 100,49 ppm:

**Tabla N° 3:** Datos de adsorción para los sólidos obtenidos por el método de post-síntesis, empleando la solución patrón de 100,49 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración	Cantidad Adsorbida (Co-C) ppm	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15</b>	0,3843	87,07	13,42	0,25
	0,3971	89,91	10,58	0,5
	0,3928	88,96	11,53	0,75
	0,3942	89,27	11,22	1
	0,4086	92,47	8,02	2
	0,4002	90,60	9,89	3
<b>(2) SBA-15 2% (P-S)</b>	0,3162	71,93	28,56	0,25
	0,3317	75,38	25,11	0,5
	0,3601	81,69	18,80	0,75
	0,3657	82,93	17,56	1
	0,3683	83,51	16,98	2
	0,3323	75,51	24,98	3
<b>(3) SBA-15 5% (P-S)</b>	0,3884	87,98	12,51	0,25
	0,3811	86,36	14,13	0,5
	0,3868	87,62	12,87	0,75
	0,3867	87,60	12,89	1
	0,3932	89,04	11,45	2
	0,3854	87,31	13,18	3
<b>(4) SBA-15 10% (P-S)</b>	0,3577	81,16	19,33	0,25
	0,3579	81,20	19,29	0,5
	0,3593	81,51	18,98	0,75

	0,3557	80,71	19,78	1
	0,3548	80,51	19,98	2
	0,3607	81,82	18,67	3
<b>(5) SBA-15 15% (P-S)</b>	0,3331	75,69	24,80	0,25
	0,339	77,00	23,49	0,5
	0,3361	76,36	24,13	0,75
	0,3369	76,53	23,96	1
	0,3397	77,16	23,33	2
	0,3423	77,73	22,76	3
	<b>(6) SBA-15 20% (P-S)</b>	0,309	70,33	30,16
0,3087		70,27	30,22	0,5
0,3041		69,24	31,25	0,75
0,313		71,22	29,27	1
0,3285		74,67	25,82	2
0,332		75,44	25,05	3

**Tabla N° 4:** Datos de adsorción para los sólidos obtenidos por el método de co-condensación, empleando la solución patrón de 100,49 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración	Cantidad Adsorbida (Co-C) ppm	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 2% (Co-C)</b>	0,3334	75,76	24,73	0,25
	0,3402	77,27	23,22	0,5
	0,333	75,67	24,82	0,75
	0,348	79,00	21,49	1
	0,3562	80,82	19,67	2
	0,3596	81,58	18,91	3
<b>(2) SBA-15 5% (Co-C)</b>	0,2712	61,93	38,56	0,25
	0,2837	64,71	35,78	0,5
	0,2857	65,16	35,33	0,75
	0,2871	65,47	35,02	1
	0,2813	64,18	36,31	2
	0,2824	64,42	36,07	3
<b>(3) SBA-15 10% (Co-C)</b>	0,0664	16,42	84,07	0,25

	0,0614	15,31	85,18	0,5
	0,0635	15,78	84,71	0,75
	0,0664	16,42	84,07	1
	0,0702	17,27	83,22	2
	0,0747	18,27	82,22	3

- **Apéndice 7:** Datos de adsorción para plomo, empleando soluciones de 47,10 y 109,62 ppm de plomo.

✓ Para la solución de 47,10 ppm:

**Tabla N° 5:** Datos de adsorción para los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), empleando la solución patrón de 47,10 ppm de plomo.

Muestra	Absorbancia	Concentración	Cantidad Adsorbida (Co-C) ppm	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10%(Co-C)</b>	0,129	9,53	37,57	0,25
	0,134	9,96	37,14	0,5
	0,139	10,33	36,77	0,75
	0,132	9,79	37,31	1
	0,131	9,72	37,38	2
	0,134	9,95	37,15	3
<b>(2) SBA-15 20%(P-S)</b>	0,068	4,81	42,29	0,25
	0,063	4,47	42,63	0,5
	0,051	3,55	43,55	0,75
	0,044	2,98	44,12	1
	0,029	1,82	45,28	2
	0,011	0,47	46,63	3

✓ Para la solución de 109,62 ppm:

**Tabla N° 6:** Datos de adsorción para los sólidos obtenidos por el método post-síntesis, empleando la solución patrón de 109,62ppm de plomo.

<b>Muestra</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Concentración (ppm)</b>	<b>Cantidad Adsorbida (Co-C) ppm</b>	<b>Tiempo (h)</b>
<b>(1) SBA-15</b>	1,204	92,25	17,37	0,25
	1,183	90,65	18,97	0,5
	1,158	88,70	20,92	0,75
	1,185	90,80	18,82	1
	1,172	89,75	19,87	2
	1,160	88,85	20,77	3
<b>(2) SBA-15 2% (P-S)</b>	1,226	93,95	15,67	0,25
	1,187	90,95	18,67	0,5
	1,173	89,85	19,77	0,75
	1,209	92,65	16,97	1
	1,107	84,75	24,87	2
	1,128	86,35	23,27	3
<b>(3) SBA-15 5% (P-S)</b>	1,112	85,15	24,47	0,25
	1,149	88,00	21,62	0,5
	1,131	86,65	22,97	0,75
	1,108	84,85	24,77	1
	1,070	81,95	27,67	2
	1,028	78,70	30,92	3
<b>(4) SBA-15 10% (P-S)</b>	1,046	80,05	29,57	0,25
	0,989	75,70	33,92	0,5
	0,980	75,00	34,62	0,75
	0,907	69,35	40,27	1
	0,710	54,20	55,42	2
	0,696	53,15	56,47	3
<b>(5) SBA-15 15% (P-S)</b>	0,948	72,55	37,07	0,25
	0,948	72,50	37,12	0,5
	0,836	63,90	45,72	0,75
	0,724	55,30	54,32	1
	0,575	43,85	65,77	2

	0,521	39,70	69,92	3
	0,690	52,70	56,92	0,25
	0,676	51,60	58,02	0,5
	0,619	47,25	62,37	0,75
	0,593	45,20	64,42	1
	0,635	48,45	61,17	2
<b>(6) SBA-15 20% (P-S)</b>	0,481	36,60	73,02	3

**Tabla Nº 7:** Datos de adsorción para los sólidos obtenidos por el método de co-condensación, empleando la solución patrón de 109,62ppm de plomo.

<b>Muestra</b>	<b>Absorbancia</b>	<b>Concentración (ppm)</b>	<b>Cantidad Adsorbida (Co-C) ppm</b>	<b>Tiempo (h)</b>
<b>(1) SBA-15 2% (Co-C)</b>	1,220	93,45	16,17	0,25
	1,208	92,55	17,07	0,5
	1,170	89,65	19,97	0,75
	1,095	83,85	25,77	1
	1,102	84,35	25,27	2
	1,006	77,00	32,62	3
<b>(2) SBA-15 5% (Co-C)</b>	1,185	90,75	18,87	0,25
	1,193	91,35	18,27	0,5
	1,215	93,05	16,57	0,75
	1,165	89,20	20,42	1
	1,137	87,05	22,57	2
	1,124	86,10	23,52	3
<b>(3) SBA-15 10% (Co-C)</b>	1,185	90,75	18,87	0,25
	1,167	89,35	20,27	0,5
	1,137	87,05	22,57	0,75
	1,143	87,50	22,12	1
	1,110	85,00	24,62	2
	1,126	86,20	23,42	3

- **Apéndice 8:** Datos de la desorción de iones Cr (VI), empleando como parámetro de estudio la temperatura y utilizando la solución de 100,49 ppm de cromo.

✓ Para la Temperatura de 40°C:

**Tabla N° 8:** Datos de la desorción a 40°C para los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), empleando una solución patrón de 100,49 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración de Cr (VI) (ppm)	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10%</b> (Co-C)	0,0753	18,40	0
	0,0918	22,07	1
	0,0967	23,16	2
	0,0996	23,80	3
<b>(2) SBA-15 20%</b> (P-S)	0,3371	76,58	0
	0,3402	77,27	1
	0,3435	78,00	2
	0,3532	80,16	3

- ✓ Para la Temperatura de 50°C:

**Tabla Nº 9:** Datos de la desorción a 50°C para los sólidos SBA-15 10% (Co-C) y SBA-15 20% (P-S), empleando una solución patrón de 100,49 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración de Cr (VI) (ppm)	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10% (Co-C)</b>	0,0789	19,20	0
	0,1052	25,04	1
	0,1111	26,36	2
	0,1197	28,27	3
<b>(2) SBA-15 20% (P-S)</b>	0,3343	75,96	0
	0,3522	79,93	1
	0,3573	81,07	2
	0,3632	82,38	3

- **Apéndice 9:** Datos de la desorción de iones Cr (VI), empleando como parámetro de estudio el pH y utilizando la solución de 100,49 ppm de cromo.

- ✓ Para el pH de 4,5:

**Tabla Nº 10:** Datos de la desorción a pH= 4,5 para el sólidos SBA-15 10% (Co-C), empleando una solución patrón de 102,89 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración de Cr (VI) (ppm)	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10% (Co-C)</b>	0,0714	17,53	0
	0,0734	17,98	1
	0,0458	11,84	2
	0,0744	18,20	3

- ✓ Para el pH de 2,5:

**Tabla N° 11:** Datos de la desorción a pH= 2,5 para el sólidos SBA-15 10% (Co-C), empleando una solución patrón de 102,89 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración de Cr (VI) (ppm)	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10% (Co-C)</b>	0,109	25,89	0
	0,2023	46,62	1
	0,1879	43,42	2
	0,1805	41,78	3

- ✓ Para el pH de 2:

**Tabla N° 12:** Datos de la desorción a pH= 2 para el sólidos SBA-15 10% (Co-C), empleando una solución patrón de 102,89 ppm de cromo.

Muestra	Absorbancia	Concentración de Cr (VI) (ppm)	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10% (Co-C)</b>	0,1026	24,47	0
	0,375	85,00	1
	0,3653	82,84	2
	0,368	83,44	3

- **Apéndice 10:** Datos de la desorción de iones Cr (VI) en agua destilada, empleando el sólido SBA-15 10% (Co-C).

**Tabla N° 13:** Datos de la desorción empleando agua destilada, partiendo del sólido SBA-15 10% (Co-C).

Muestra	Absorbancia	Concentración de Cr (VI) (ppm)	Tiempo (h)
<b>(1) SBA-15 10% (Co-C)</b>	0,0504	12,87	0



	0,019	5,89	1
	0,0213	6,40	2
	0,026	7,44	3

- **Apéndice 11:** Datos de la adsorción-desorción de iones Cr (VI) utilizando el sólido comercial ISOLUTE C18, empleando una solución patrón de 27,33 ppm de cromo.
- ✓ Datos de la Adsorción de iones Cr (VI), empleando una solución patrón de 27,33 ppm de cromo:

**Tabla N° 14:** Datos de adsorción para el sólido comercial ISOLUTE C18, empleando la solución patrón de 27,33 ppm de cromo.

Muestra	(Co-C) ppm	Tiempo (h)
<b>ISOLUTE C18</b>	1,62	0,25
	1,75	0,5
	1,91	0,75
	1,84	1
	1,93	2
	2,00	3

- ✓ Datos de la desorción de iones Cr (VI), empleando una solución patrón de 27,33 ppm de cromo:

**Tabla N° 15:** Datos de desorción para el sólido comercial ISOLUTE C18, empleando la solución patrón de 27,33 ppm de cromo.

Muestra	Concentración de Cr (VI) (ppm)	Tiempo (h)
<b>ISOLUTE C18</b>	25,29	0
	25,51	1

	25,82	2
	26,44	3

- **Apéndice 12:** Cálculo de los % Rendimiento de los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{g \text{ Experimentales del sólido funcionalizado}}{g \text{ Teóricos (SBA - 15 + Funcionalizante)}} \times 100$$

- ✓ SBA-15 2%<sub>(P-S)</sub>:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{9,0208 \text{ g}}{7,2019 \text{ g} + 0,1435 \text{ g}} \times 100 = 122,8\%$$

- **Apéndice 13:** Cálculo de los % Reducción del área de los sólidos funcionalizados por el método post-síntesis.

**% Reducción de Áreas**

$$= \frac{\text{Área SBA - 15} - \text{Área SBA - 15 Funcionalizada}}{\text{Área SBA - 15}} \times 100$$

- ✓ SBA-15 2%<sub>(P-S)</sub>:

$$\% \text{ Reducción Área} = \frac{872 - 493}{872} \times 100 = 43,46\%$$

- **Apéndice 14:** Cálculo de los % Rendimiento de los sólidos funcionalizados por el método de co-condensación.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{gr Experimentales del sólido funcionalizado}}{\text{gr Teóricos (SBA - 15 + Funcionalizante)}} \times 100$$

- ✓ SBA-15 2%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{17,2388 \text{ g}}{8,1634 \text{ g} + 0,1634 \text{ g}} \times 100 = 207,03\%$$

- **Apéndice 15:** Cálculo de los % de Adsorción de los sólidos SBA-15 10% <sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 20% <sub>(P-S)</sub>, usando soluciones patrones de cromo de 100,49 ppm; 52,90 ppm y 27,96 ppm de concentración.

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{\text{Concentración Adsorbida (ppm)}}{\text{Concentración de la sol (ppm)}} \times 100$$

- ✓ Para la solución de 100,49 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{85 \text{ ppm}}{100,49} \times 100 = 84,59\%$$

- ✓ Para la solución de 52,90 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{48,63 \text{ ppm}}{52,90} \times 100 = 91,92\%$$

- ✓ Para la solución de 27,96 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{25,86 \text{ ppm}}{27,96} \times 100 = 92,49\%$$

- **Apéndice 16:** Cálculo para conocer el tipo de isoterma para los sólidos SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 20%<sub>(P-S)</sub>.

- 1) Isoterma de Adsorción de Langmuir:

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{X_m} \times C_e + \frac{1}{KX_m}$$

- ✓ Para la solución de 27,96 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

Ce= 1,94 ppm

$$X = \frac{26,02 \text{ ppm}}{0,4002 \text{ gr}} = 65,02 \text{ ppm/g}$$

$$\frac{C_e}{X} = 0,0298$$

- ✓ Para la solución de 52,90 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

Ce= 4,27 ppm

$$X = \frac{48,63 \text{ ppm}}{0,4006 \text{ gr}} = 121,39 \text{ ppm/g}$$

$$\frac{C_e}{X} = 0,0352$$

✓ Para la solución de 100,49 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

Ce= 17,77 ppm

$$X = \frac{82,72 \text{ ppm}}{0,4009 \text{ gr}} = 206,34 \text{ ppm/g}$$

$$\frac{C_e}{X} = 0,0861$$

2) Isoterma de Adsorción de Freundlich:

$$\log X = \text{Log } K + \frac{1}{n} \log C_e$$

✓ Para la solución de 27,96 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\text{Log } q_e = 0,519 \text{ mg Cr (VI)/g}$$

$$\text{Log } C_e = 0,288 \text{ mg/L}$$

✓ Para la solución de 52,90 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\text{Log } q_e = 0,785 \text{ mg Cr (VI)/g}$$

$$\text{Log } C_e = 0,630 \text{ mg/L}$$

✓ Para la solución de 100,49 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\text{Log } q_e = 1,013 \text{ mg Cr (VI)/g}$$

$$\text{Log } C_e = 1,250 \text{ mg/L}$$

3) Isoterma de Adsorción de BET:

$$\frac{C_e}{X(C_o - C_e)} = \frac{1}{X_m \times K} + \frac{(K - 1)}{X_m \times K} \times \frac{C_e}{C_o} \quad \text{Ec. [4]}$$

✓ Para la solución de 27,96 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\frac{C_e}{X(C_o - C_e)} = \frac{3,73 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{6,25 \times 10^{-5} \text{ mol/g} (5,38 \times 10^{-4} - 3,73 \times 10^{-5}) \text{ mol/L}} = 1191,93$$

$$\frac{C_e}{C_o} = 0,0693$$

✓ Para la solución de 52,90 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\frac{C_e}{X(C_o - C_e)} = \frac{8,21 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{1,17 \times 10^{-4} \text{ mol/g} (1,02 \times 10^{-3} - 8,21 \times 10^{-5}) \text{ mol/L}} = 748,17$$

$$\frac{C_e}{C_o} = 0,0805$$

✓ Para la solución de 100,49 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$\frac{C_e}{X(C_o - C_e)} = \frac{3,42 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{1,98 \times 10^{-4} \text{ mol/g} (1,93 \times 10^{-3} - 3,42 \times 10^{-4}) \text{ mol/L}} = 1087,70$$

$$\frac{C_e}{C_o} = 0,1772$$

- Capacidad de adsorción máxima "qe":

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

- ✓ Para la solución de 27,96 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$q_e = \frac{(27,96 - 1,94) \frac{mg}{L} \times 0,05L}{0,4002 g} = 3,3 mg Cr (VI)/g$$

$$q_e = \frac{\left( \frac{(27,96 - 1,94) \frac{mg}{L} \times 0,05L}{52 \frac{g}{mol} \times \frac{1000 mg}{1 gr} \times \frac{1 mol}{1000 mmol}} \right)}{0,4002 g} = 0,063 mmol Cr (VI)/g$$

- ✓ Para la solución de 52,90 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$q_e = \frac{(52,90 - 4,27) \frac{mg}{L} \times 0,05L}{0,4006 g} = 6,1 mg Cr (VI)/g$$



$$qe = \frac{\left( \frac{(52,90 - 4,27) \frac{mg}{L} \times 0,05L}{52 \frac{g}{mol} \times \frac{1000 mg}{1 gr} \times \frac{1 mol}{1000 mmol}} \right)}{0,4006 g} = 0,117 mmol Cr (VI)/g$$

✓ Para la solución de 100,49 ppm:

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

$$qe = \frac{(100,49 - 17,77) \frac{mg}{L} \times 0,05L}{0,4009 g} = 10,3 mg Cr (VI)/g$$

$$qe = \frac{\left( \frac{(100,49 - 17,77) \frac{mg}{L} \times 0,05L}{52 \frac{g}{mol} \times \frac{1000 mg}{1 gr} \times \frac{1 mol}{1000 mmol}} \right)}{0,4009 g} = 0,198 mmol Cr (VI)/g$$

- **Apéndice 17:** Cálculo para conocer el recubrimiento teórico del funcionalizante sobre los sólidos SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub> y SBA-15 20%<sub>(P-S)</sub>.

- SBA-15 10%<sub>(Co-C)</sub>:

g APTES= 0,8934 g

PM APTES= 221,37 g/mol

Moles APTES=  $4,036 \times 10^{-3}$  moles de APTES.

Área BET SBA-15= 872 m<sup>2</sup>/g

$$Covertura = \frac{\mu mol \text{ de APTES}}{\text{Área de SBA} - 15}$$

$$Covertura = \frac{4036 \mu moles}{872 m^2} = 4,6284 \mu mol/m^2$$

- SBA-15 20% (P-S):

g APTES= 1,9122 g

PM APTES= 221,37 g/mol

Moles APTES= 8,638x10<sup>-3</sup> moles de APTES.

Área BET SBA-15= 872 m<sup>2</sup>/g

$$Covertura = \frac{\mu mol \text{ de APTES}}{\text{Área de SBA} - 15}$$

$$Covertura = \frac{8638 \mu moles}{872 m^2} = 9,9060 \mu mol/m^2$$