



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE Cd, Hg y Pb UTILIZANDO MATERIALES
MCM-41 PURO ÓXIDO DE SILICIO Y FUNCIONALIZADO CON 3-METOXI-
MERCAPTOPROPILSILANO
(Modalidad: Investigación)

ROSA ANGÉLICA MALAVÉ ROJAS

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ 2008



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE Cd, Hg y Pb UTILIZANDO MATERIALES
MCM-41 PURO ÓXIDO DE SILICIO Y FUNCIONALIZADO CON 3-METOXI-
MERCAPTOPROPILSILANO
(Modalidad: Investigación)

ROSA ANGÉLICA MALAVÉ ROJAS

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ 2008

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE Cd, Hg y Pb UTILIZANDO
MATERIALES MCM-41 PURO ÓXIDO DE SILICIO Y FUNCIONALIZADO CON
3-METOXI-MERCAPTOPROPILSILANO

APROBADO POR:

Dr. Ernesto Bastardo
Asesor

Dra. Luisa Rojas de Astudillo
Jurado

Dra. Maj Britt Mostue
Jurado

INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	VII
AGRADECIMIENTO.....	VIII
LISTA DE TABLAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
RESUMEN.....	XIII
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contaminación ambiental	1
1.2 Metales pesados	3
1.2.1 Elementos que influyen en la presencia de metales pesados	4
1.2.2 Cadmio	5
1.2.3 Mercurio.....	6
1.2.4 Plomo	8
1.3 Tratamientos utilizados en la depuración de metales pesados	9
1.4 Adsorbentes utilizados para la eliminación de metales pesados	9
1.5 Materiales porosos	10
1.6 MCM-41.....	11
1.6.1 Mecanismo de formación del MCM-41	12
1.6.2 Modificación del MCM-41	13
1.6.3 Antecedentes históricos del uso de MCM-41 funcionalizado.....	14
1.6.4 Mecanismo de formación del MCM-41 funcionalizado	15
1.7 Adsorción	15
1.7.1 Características principales de la adsorción	16
1.7.2 Tipos de adsorción	16
1.7.3 Isotermas de adsorción.....	17
1.8 Propósito del trabajo	21

METODOLOGÍA	23
2.1 Síntesis del MCM-41 puro óxido de silicio	23
2.2 Síntesis del material MCM-41 funcionalizado con 3- metoximercaptopropilsilano.....	23
2.3 Adsorción de los diferentes metales en estudio (Cd, Hg y Pb) en el material MCM-41 puro óxido de silicio o el funcionalizado con 3-metoxi- mercaptopropilsilano:.....	24
2.3.1 Espectroscopía de absorción atómica.....	25
2.4 Técnicas de caracterización para los materiales utilizados	27
2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	27
2.4.2 Determinación del área superficial por el método (BET).....	28
2.4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR).....	30
2.4.4 Microscopia electrónica de transmisión.....	31
2.4.5 Resonancia magnética nuclear de carbono 13	31
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1 Patrón de difracción de rayos X.....	34
3.1.1 Patrón de difracción de rayos X para el material MCM-41 puro óxido de silicio	34
3.1.2 Patrón de difracción de rayos X para el material MCM-41 funcionalizado.....	35
3.2 Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET).....	36
3.2.1 Isoterma de adsorción N ₂ para el MCM-41 puro de óxido de silicio y funcionalizado	36
3.3 Propiedades estructurales y de textura de los adsorbentes sintetizados.....	38
3.5 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13	40
3.6 Micrografía electrónica de transmisión.....	41

3.6.1	Micrografía electrónica de transmisión para el MCM-41P.....	42
3.6.2	Micrografía electrónica de transmisión para el MCM-41F.....	42
3.7	Curva de calibración de los metales.....	43
3.7.1	Estudio de adsorción de los metales en los diferentes adsorbente a pH 2 y 5.....	43
3.7.2	Isotermas de adsorción de Langmuir para el cadmio.....	44
3.7.3	Determinación de los parámetros $Q_{\text{máx}}$ y K_L arrojados por el modelo de Langmuir para el cadmio.....	45
3.7.4	Porcentajes de adsorción para el cadmio	46
3.7.5	Isotermas de adsorción de Langmuir para el plomo	47
3.7.6	Determinación de los parámetros $Q_{\text{máx}}$ y K_L arrojados por el modelo de Langmuir para el plomo	48
3.7.7	Porcentajes de adsorción para el plomo	49
3.7.8	Isotermas de adsorción de Langmuir para el mercurio	50
3.7.9	Energía libre de Gibbs.....	54
	CONCLUSIONES	57
	BIBLIOGRAFÍA.....	59
	GLOSARIO.....	63
	APÉNDICES.....	66

DEDICATORIA

A Dios y la Virgen, por estar en mi mente y guiarme en cada momento de mi vida, en especial por alcanzar esta meta que siendo un sueño hoy es realidad.

A mis queridos padres, Carmen Rosa y Ángel Rafael por hacer de mi una persona con valores y que junto conmigo también hicieron sacrificios, por estar siempre en medio de mi vida cuando enfrente obstáculos, gracias por cuidar de mi hijo, LOS QUIERO MUCHO.

A mí amado esposo Jesús Adolfo, que siempre me dio su confianza y apoyo incondicional para seguir estudiando, por estar siempre en los malos y buenos momentos. Gracias por tus grandes esfuerzos y sacrificios para conmigo y nuestro hijo, gracias por esperar pacientemente.

A mi hijo bello Cristian José, por ser la fuerza y mayor inspiración que me impulso a seguir. Gracias por tu paciencia y esperar por mí todo este tiempo.

A mis hermanos Jesús, Emilis y Roimar que siempre están pendientes de mí, mostrándome cariño y apoyo. Espero ser ejemplo para ustedes y también para mis queridos sobrinos Ivannis y Ángel Samuel.

En memoria de mí querido tío el Lcdo. Manuel Malavé (Q.E.P.D), gracias por todo lo que hiciste en mí, muchas cosas te agradezco aunque no me dio tiempo decírtelas.

A todos ustedes que de alguna manera hicieron posible este triunfo, gracias muchas gracias

Si se quiere, se puede...

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Ernesto Bastardo, no sólo fuiste un ejemplar asesor, sino un amigo incondicional que me brindó su confianza, cariño y conocimientos. Gracias por mostrarme que la esperanza nunca se pierde en los buenos y malos momentos.

A la Universidad de Oriente, por brindarme sus instalaciones y permitirme alcanzar uno de mis grandes sueños.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por los análisis de RMN ¹³C y área superficial, en especial a la Dra. Sarah Pekerar.

Al Instituto de Investigaciones en Ciencias Aplicadas y Biomedicina (IIBCA) y al T.S.U José Prín, por el apoyo brindado en los análisis de infrarrojo con transformada de fourier y microscopia electrónica de transmisión.

Al Instituto de Oceanografía de Venezuela, al Lcdo. José Gregorio Martínez y al T.S.U Edymir Parra, del laboratorio de análisis de metales, gracias por la colaboración prestada para medir cadmio, mercurio y plomo.

Al los T.S.U Yoselin, Hernán, Luis, Simón, Roseline y Moraima, por su colaboración prestada cuando más lo necesite gracias a todos.

A la Lcda. Ysolanda Salazar, Dr. Gustavo Liendo, Lcdo. Omar Gómez, Lcdo. Catalino Gómez, Dra. Maj Britt Mostue, Dra. Luisa Rojas de Astudillo, Dr. Daniel Loroño, Dr. Marcos Loroño, Dr. Hernado Herrera, Dr. Juan Anacona, Dr. Francisco López, Dr. Oscar Crecente y a mí asesor el Dr. Ernesto Bastardo, profesores que durante mi carrera dejaron huellas para mi desarrollo profesional.

A mí incondicional amiga y más que eso mi hermana Cristnel, gracias por compartir tantos momentos felices y amargos, espero que esta amistad perdure siempre.

A Milvia Frontado, por siempre estar al servicio de cada uno de nosotros y por brindar siempre cariño y esperanza a quienes la conocemos, gracias por todo Milvia.

A mis abuelas, Augusta y Herminia, tíos y demás personas que siempre con una palabra de aliento y sonrisa me daban fuerzas, en especial a mi suegra Josefina de González y a la sra. Christiane Michel, muchas gracias por su confianza y apoyo.

A todas las personas que de alguna manera me ayudaron a lograr este sueño muchas gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fuentes antropogénicas de metales tóxicos y elementos relacionados ^{a,b}	2
Tabla 2. Concentración de algunos metales abundantes y metales trazas en la tierra.....	5
Tabla 3. Agrupación de los materiales porosos según la IUPAC.....	11
Tabla 4. Características y diferencias de los procesos de adsorción.....	17
Tabla 5. Condiciones de trabajo para el uso del equipo de espectroscopia de absorción atómica.....	26
Tabla 6. Características físico-químicas de los adsorbentes mesoporosos.....	38
Tabla 7. Concentraciones iniciales y finales para el mercurio a pH 5 en MCM-41P y MCM-41F en un rango de concentraciones mayores.	53
Tabla 8. Energía libre de Gibbs para los adsorbentes, MCM-41 puro óxido de silicio y funcionalizados a pH 2 y 5.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Familia mesoporosa M41S.....	10
Figura 2. Mecanismo de formación del material MCM-41 puro óxido de silicio	13
Figura 3. Mecanismo de formación del material MCM-41 funcionalizado.....	15
Figura 4. Componentes del proceso de adsorción.....	16
Figura 5. Isoterma de adsorción.....	18
Figura 6. Elementos básicos del equipo de absorción atómica.....	26
Figura 7. Tipos de isotermas de acuerdo a los diferentes sólidos.....	29
Figura 8. Patrón de difracción de rayos X del material MCM-41. (a) Antes de calcinar (b) Después de calcinar.....	35
Figura 9. Patrón de difracción de rayos X del material MCM-41 funcionalizo.....	36
Figura 10. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales (a) MCM- 41P (b) y MCM-41F.....	38
Figura 11. Espectro FTIR para el adsorbente MCM-41F.....	40
Figura 12. Espectro RMN de ¹³ C para el MCM-41F.....	41
Figura 13. MET para el material MCM-41P.....	42
Figura 14. MET para el material MCM-41F.....	43
Figura 15. Curvas de calibración para los metales cadmio, mercurio y plomo.....	44
Figura 16. Isotermas de adsorción de Langmuir para el cadmio en los adsorbentes sintetizados. (B1) MCM-41P y MCM-41F a pH 2, (B2) MCM-41P y MCM-41F a pH 5.....	45
Figura 17. Representación lineal del modelo de Langmuir para el cadmio en los adsorbentes sintetizados. C_{cdf}/q Vs C_{cdf} (C1) MCM-41P2, (C2) MCM-41F2, (C3) MCM-41P5 y (C4) MCM-41F5.....	46
Figura 18. Porcentaje de adsorción para el cadmio en los adsorbentes sintetizados. (D1) MCM-41P y MCM-41F a pH 2, (D2) MCM-41P y MCM-41F a pH 5.....	47

Figura 19. Isotermas de adsorción de Langmuir para el plomo en los adsorbentes sintetizados. (E1) MCM-41P y MCM-41F a pH 2, (E2) MCM-41P y MCM-41F a pH 5.....	48
Figura 20. Representación lineal del modelo de Langmuir para el plomo en los adsorbentes sintetizados C_{Pbf}/q Vs C_{Pbf} (F1) MCM-41P2, (F2) MCM-41F2, (F3) MCM-41P5 y (F4) MCM-41F5.....	49
Figura 21. Porcentaje de adsorción para el plomo en los adsorbentes sintetizados. (G1) MCM-41P y MCM-41F a pH 2, (G2) MCM-41P y MCM-41F a pH 5.....	50
Figura 22. Representación lineal del modelo de Langmuir para el mercurio en los adsorbentes sintetizados. C_{Hgf}/q Vs C_{Hgf} (H1) MCM-41P2, (H2) MCM-41F2, (H3) MCM-41P5 y (H4) MCM-41F5.....	51
Figura 23. Representación lineal del modelo de Langmuir para el mercurio, C_{Hgf}/q Vs C_{Hgf} en el MCM-41P a pH 5.	53
Figura 24. Isotherma de adsorción para el mercurio a concentraciones elevadas (I1) y representación lineal del modelo de Langmuir C_{Hgf}/q Vs C_{Hgf} para el MCM-41F (I2).....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

3-metoxi-mercaptopropilsilano	TMMPS
Adsorbente MCM-41 funcionalizado con el grupo tiol	MCM-41F
Adsorbente MCM-41 funcionalizado con el grupo tiol a pH 2	MCM-41F2
Adsorbente MCM-41 funcionalizado con el grupo tiol a pH 5	MCM-41F5
Adsorbente MCM-41 puro de óxido de silicio	MCM-41P
Adsorbente MCM-41 puro de óxido de silicio a pH 2	MCM-41P2
Adsorbente MCM-41 puro de óxido de silicio a pH 5	MCM-41P5
Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio	BrHDTA
Difracción de Rayos X	DRX
Espectroscopia de absorción atómica	AAS
Espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier	FTIR
Espectroscopia de Resonancia magnética nuclear de carbono 13	RMN ¹³ C
Método de Brünauer-Emmet-Teller	BET
Microscopía electrónica de transmisión	MET

RESUMEN

Se sintetizaron materiales mesoporosos MCM-41 puro de óxido de silicio y fueron funcionalizados con 3-metoxi-mercaptopropilsilano. Se utilizaron como adsorbentes en soluciones de concentraciones conocidas de cadmio, mercurio y plomo. Los patrones de DRX mostraron las reflexiones características de la estructura hexagonal del material, en los planos (100), (110), (200) y (210) del MCM-41P, arrojando un área superficial de 991,63 m²/g. Por FTIR se caracterizó el material MCM-41 funcionalizado, apareciendo los enlaces de la estructura silicia (-CH₂, Si-C, Si-O-Si, S-H) y, por RMN¹³C, los picos de los carbonos unidos al grupo tiol (Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH), con un área superficial de 785,70 m²/g. Por MET se determinó la estructura hexagonal porosa del MCM-41P. Se demostró que el modelo de Langmuir puede explicar satisfactoriamente el proceso de adsorción para estos materiales, determinándose en cada caso la cantidad de gramos adsorbidos en los adsorbentes y obteniéndose que la tendencia fue Hg>Pb>Cd. Este estudio mostró que los metales tuvieron mayor afinidad por el MCM-41F, debido posiblemente al grupo tiol que tiende a unirse más fácilmente a estos iones. Además, el pH 5 fue el óptimo, para la adsorción de mayor cantidad de dichos iones, producto de la menor cantidad de protones en el medio que impedían el enlace metal-sitio activo. En el caso del mercurio, ambos materiales fueron muy activos y las concentraciones finales fueron casi nulas en la mayoría de los casos. Esto pudo deberse a que las concentraciones preparadas eran muy bajas. Se realizó otro proceso de adsorción con valores más altos de concentraciones para el Hg. De igual manera, la adsorción fue muy elevada, evidenciando esta actividad en ambos adsorbentes sintetizados. La mayoría de los metales arrojaron valores de ΔG negativos, indicativo que la reacción procede espontáneamente, a excepción del plomo en ambos adsorbentes a pH 2, que no procedió de manera espontánea, al igual que el Hg a concentraciones elevadas en el material puro óxido de silicio. Este estudio permitió concluir que dichos materiales son aptos para la remediación ambiental y ser aplicados a medios acuosos con contaminación de estos metales.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio ambiente aumenta cada día por el uso de grandes cantidades de productos domésticos, agrícolas e industriales que contienen sustancias nocivas que no causan ningún daño en el momento de su uso, pero que se acumulan con el tiempo en cantidades significativas en el ambiente y eventualmente podría llegar a cierto nivel de peligrosidad.

1.1 Contaminación ambiental

En la naturaleza casi todos los materiales se encuentran en diferentes grados de contaminación. Cuando la concentración afecta un sistema ecológico, éste influye en el equilibrio de tal manera que perjudica el desarrollo normal de los miembros del ecosistema, a este efecto se le llama polución del sistema [1,2].

Los avances en la ciencia y la tecnología, desde la revolución industrial, han aumentado la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales. Sin embargo, esto ha generado perturbaciones en los ciclos biogeoquímicos elementales [3]. La introducción repentina de compuestos químicos xenobióticos o la reubicación masiva de materiales naturales en diferentes compartimientos ambientales, con frecuencia puede abatir la capacidad de auto limpieza de los ecosistemas receptores y, por lo tanto, dar como resultado la acumulación de contaminantes a niveles problemáticos y hasta perjudiciales. Se hace necesario acelerar la eliminación de los contaminantes para remediar los problemas existentes y disminuir el impacto de incidentes futuros mediante el control del ingreso de contaminantes.

La contaminación del ambiente con metales tóxicos y radionúcleos surge como resultado de actividades humanas, principalmente industriales. Sin embargo, fuentes como la agricultura y la eliminación de residuos también contribuyen, como se observa en la Tabla 1. Estos contaminantes son descargados en la atmósfera y en los ambientes acuáticos y terrestres, principalmente, como solutos o partículas y pueden alcanzar concentraciones elevadas, especialmente cerca del sitio de descarga.

Tabla 1. Fuentes antropogénicas de metales tóxicos y elementos relacionados^{a,b}.

A	B				C		D	E	F	
	Carbón ^c	Aceite ^c	Madera	Energía ^c	No Ferrosos	Fe y acero			Residuos sólidos	Aguas Residuales
As	23,830	57	210	820	19,090	1,945	7,730	7,550	793	12,842
Cd	8,529	143	120	125	7,371	156	3,666	2,450	1,147	24,319
Cr	308,775	1,408	-	5,700	13,350	15,620	92,680	50,610	20,339	61,290
Cu	5,185	1,959	900	750	16,588	1,601	411	33,740	27,970	40,905
Hg	4,670	-	180	1,80	229	-	5,245	1,145	2,420	498
Mn	1087,212	1,395	-	11,400	17,905	25,000	230,6	20,515	25,256	134,055
Ni	181,262	27,070	1,200	10,500	14,631	5,238	60,246	7,440	259	60,710
Pb	8,158	250,449	2,100	720	54,725	9,732	192	9,300	42,100	16,470
Se	33,878	4,845	-	18,000	13,630	2	6,566	4,250	348	5,904
Va	46,925	76,120	-	300	789	1,151	25,470	550	1,295	676
Zn	11,100	2,159	-	18,000	97,287	34,325	824,935	85,015	65,100	103,715

A: Metal Tóxico; B: Potencia y energía; C: Metales; D: Agricultura; E: Manufactura; F: Eliminación de residuos. ^aAdaptado de Nriagu y Pacyna, 1988. ^bTodas las cantidades están en ton/años. ^cRendimiento directo de combustión, incluyendo el plomo derivado del petróleo y eliminación de cenizas del carbón. Los espacios vacíos significan que la cantidad de metal emitido es despreciable [4].

Los efectos de los metales sobre el funcionamiento de los ecosistemas varían considerablemente y son de importancia económica y de salud pública. Entre los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados, se encuentran: el desplazamiento de iones metálicos esenciales de biomoléculas y bloqueo de sus grupos funcionales, la modificación de la conformación activa de moléculas, especialmente enzimas y polinucleótidos, la ruptura de la integridad de moléculas y la modificación de otros agentes biológicamente activos [4].

Entre los varios tipos de contaminación, la causada por los compuestos metálicos tóxicos es considerada como una de las clases más peligrosas. Los metales son uno de los materiales más útiles conocidos desde el inicio de la civilización y juegan un papel muy importante en el desarrollo. Por tanto, su uso sigue aumentando cada día más. Por ejemplo, en el año 1970 en los Estados Unidos de América (EE.UU), se utilizaron 1 360 550 toneladas de plomo, de las cuales 278 505 toneladas fueron consumidas sólo por las industrias petroleras como aditivos de la gasolina [1,2].

1.2 Metales pesados

El estudio de los metales pesados ha tenido gran importancia durante los últimos 30 años, debido al grado de contaminación que éstos causan en algunos ambientes naturales, tales como ríos, estuarios, lagunas y aguas costeras [5]. El aporte de estos metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes; una de ellas es de origen litogénico o geoquímico, a partir de los minerales lixiviados por agua de lluvia y otros fenómenos naturales, que son arrastrados al curso del agua. Las fuentes contaminantes más importantes de metales a los cuerpos de agua, suelo y aire son las actividades humanas, la minería, aguas domésticas y los procesos industriales [6].

Los metales pesados constituyen un grupo cercano a los 40 elementos de la tabla periódica que tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm^3 [7]. El rasgo distintivo de la fisiología de los metales pesados, es que, aún cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo, se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente, como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas. Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de aguas superficiales y subterráneos, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente. Aún cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la consiguiente persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua, implica que, a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración puede llegar a ser tan elevada que empiecen a ser tóxicas [8].

1.2.1 Elementos que influyen en la presencia de metales pesados

La concentración total de un determinado metal no es suficiente para determinar si su presencia representa condiciones naturales o antropogénicas, ya que el contenido natural de éstos puede variar, dependiendo de la mineralogía, el contenido de materia orgánica de cada zona y el tipo de especiación que forma en determinado medio, entre otros factores [9]. La contaminación por metales trazas se asocia al riesgo de la salud humana, debido a que los organismos tienen la capacidad de bioacumular algunos metales y transferirlos a través de la cadena trófica, produciendo un efecto de bioacumulación en los niveles más altos de ella. De esta forma, se establece el riesgo al ser incorporado a la dieta del hombre [10].

Existen elementos que influenciarán la aparición de cualquier metal en aguas, los cuales incluyen: propiedades químicas, abundancia, disponibilidad de minerales,

entre otras; no obstante, éstos pueden modificarse de acuerdo con las condiciones ambientales existentes como: temperatura, pH, salinidad, entre otros. Se han reportado que algunos metales, como mercurio y cobre, incrementan su toxicidad al aumentar la salinidad y la temperatura [11].

En consecuencia, muy pocos de los metales se conocen como contaminantes ambientales de problemas inmediatos. Como se puede ver en la Tabla 2, todos los metales tóxicos se encuentran en la naturaleza en cantidades trazas, sin embargo, por su consumo en grandes cantidades su acumulación en el ambiente es inevitable [12].

Tabla 2. Concentración de algunos metales abundantes y metales trazas en la tierra.

Metales	Concentración (ppm)
Al	81 300,0
Fe	50 000,0
Pb	12,5
Be	2,8
Cd	0,2
Hg	0,08
Ag	0,07
Au	0,008

Entre éstos, el cadmio, mercurio y plomo son conocidos como altamente tóxicos.

1.2.2 Cadmio

El cadmio es un elemento bioacumulativo y persistente en el medio ambiente, el tiempo de vida mitad para este metal es de 20 a 30 años. Se encuentra en las aguas superficiales y subterráneas, ya sea como un ión hidratado (II), o como un complejo iónico con otras sustancias inorgánicas u orgánicas [13,14].

Este elemento es ampliamente aprovechado en la industria de estabilización de plástico, baterías y aleaciones metálicas. Se emplea con el Pb, Sn y Bi en la fabricación de extintores, alarmas de incendios y de fusibles eléctricos. Las sales de cadmio se emplean en fotografía, en la elaboración de fuegos artificiales, caucho, pinturas fluorescentes, vidrio y porcelana [15]. El cadmio ingresa al medio ambiente por las aguas servidas, efluentes industriales y la utilización de fertilizantes fosfatados en las prácticas agrícolas; estos últimos contienen hasta 10 mg de Cd por kg de suelo [16]. El cadmio es, probablemente, el elemento más biotóxico y un contaminante importante del ambiente por la variedad de sus usos. Los aportes antropogénicos del metal son considerados su principal fuente al medio ambiente marino. Es bien conocido el efecto nocivo del cadmio en los seres vivos. En los humanos produce inflamación gastrointestinal, así como lesiones hepáticas y renales [6].

1.2.3 Mercurio

El mercurio y sus componentes son conocidos y usados desde hace varios siglos. El elemento mercurio ocupa el lugar 62 en orden de su abundancia (0,00005% en la tierra), tiene 18 isótopos más comunes y su producción mundial es del orden de 8 a 9 mil toneladas métricas [12].

Aunque el mercurio es un metal traza, la actividad humana ha ocasionado aumentos significativos de algunos de sus minerales en muchas zonas terrestres. Por sus propiedades únicas, es utilizado en aparatos eléctricos, pinturas, fábricas de papel y de polímeros (como catalizadores), plantas de soda cáustica (como electrodos), agricultura (como fungicidas e insecticidas), preparación de aleaciones dentales, productos farmacéuticos y de uso general en los laboratorios, entre otros. Todos estos usos podrían ser fuente de la entrada de mercurio en el medio ambiente. En las cercanías de las industrias que manufacturan productos utilizando este metal se encuentran altas concentraciones de mercurio. De igual manera, se libera al medio

ambiente un cierto porcentaje durante cada operación de extracción y purificación [17].

El mercurio y otros metales también se movilizan en el ambiente por los ciclos de la naturaleza. Por ejemplo, los metales se mueven a través de la erosión de las rocas a la tierra, de la tierra a las aguas, de las aguas a los productos marinos y terrestres y finalmente a los alimentos humanos.

En conclusión, se puede decir que las actividades humanas y procesos naturales provocan una acumulación de mercurio y otros metales en todas las zonas del ambiente.

Los estudios sobre envenenamiento producido por los metales pesados comenzaron con un incidente en el pueblo de pescadores de la Bahía de Minemata, Japón, donde murieron o quedaron inválidas miles de personas por el consumo de pescado contaminado con mercurio. La fuente de mercurio, finalmente, fue identificada como los desechos descargados al mar por la compañía Chisso Chemical Co, la cual utilizaba el mercurio como catalizador en la síntesis de acetaldehído, una materia prima muy importante para las industrias. Por los procesos de acumulación biológica en la cadena alimenticia del mar, el mercurio se concentra entre 5 y 20 ppm en los peces [18]. Estas concentraciones son consideradas 10 a 49 veces más altas que aquellas permitidas por la Administración de Alimentos y Drogas de los EE.UU., en los peces para consumo humano [19]. Incidentes semejantes de la contaminación por mercurio fueron encontrados después en diferentes países. Igualmente, se observó contaminación por mercurio en los peces de los lagos St. Clair y Eris en los EE.UU, millares de pájaros murieron en Suecia después de ingerir semillas tratadas con fungicidas mercuriales [20]. Otra grave catástrofe de envenenamiento por mercurio ocurrió en 1972 en Irak por el consumo de trigo tratado con fungicida (metilmercurio). Este incidente afectó casi 700 personas entre los cuales unos 500

fallecieron [21]. Después, se evidenciaron numerosos casos de envenenamiento por mercurio en diferentes países donde los compuestos de mercurio fueron usados como insecticidas y pesticidas.

Recientemente, un incidente semejante al de Minamata fue reportado en el estado Carabobo en la población de trabajadores de la planta de soda cáustica en el Complejo Petroquímico de Morón (Pequiven) [22,23].

1.2.4 Plomo

El plomo es uno de los metales más antiguos conocidos por el hombre, ha sido utilizado en tuberías, materiales de construcción, soldaduras, materiales explosivos y municiones [6]. Más recientemente, este metal es utilizado principalmente en las baterías, en aditivos de la gasolina, en las soldaduras y en líquidos anticorrosivos, y pinturas decorativas por su excelente versatilidad y costo relativamente bajo [24,25].

El plomo se encuentra en todas partes del ambiente humano como resultado de la industrialización. Los niños son especialmente susceptibles a los efectos tóxicos del plomo [26].

Las actividades antropogénicas son la fuente principal de la contaminación por plomo [27]. La combustión del petróleo y la gasolina contribuyen con un 5% de todas las emisiones antropogénicas y es el principal componente del ciclo global del plomo. Este elemento no desempeña funciones en el metabolismo de los seres vivos y en bajas concentraciones causa efectos adversos [28]. Los altos niveles de plomo en el cuerpo humano están asociados con los desordenes en el metabolismo, déficit neurofisiológico y retardo mental en los niños [29].

1.3 Tratamientos utilizados en la depuración de metales pesados

El desarrollo de nuevos métodos para eliminar metales pesados del medio ambiente ha supuesto, en los últimos años, una actividad de gran interés para la comunidad científica. Esto ha llevado a la preparación de nuevos y mejores materiales adsorbentes de metales pesados. Dentro de los tratamientos sugeridos para remover y estabilizar metales pesados de aguas de desecho, están reportados la neutralización y precipitación química, adsorción por carbón activado, ósmosis inversa, técnicas de flotación de espuma, evaporación, sedimentación, intercambio iónico, recuperación electrolítica de metales, entre otros [11,30].

1.4 Adsorbentes utilizados para la eliminación de metales pesados

En la actualidad, gran parte de la investigación del campo de la química está encaminada a la producción de materiales sólidos de distinta naturaleza y aplicación. Estos sólidos con poros en su estructura física, pueden ser utilizados como adsorbentes, intercambiadores de iones, catalizadores, soportes de catalizadores metálicos, purificadores de líquidos y gases, entre otros [31].

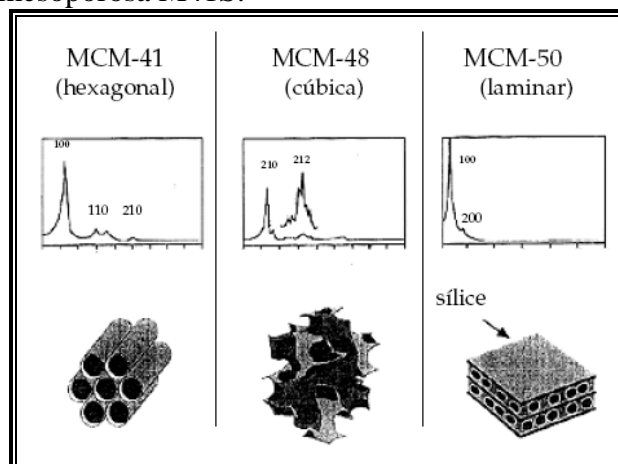
Estos materiales se basan en la modificación química de soportes, como la sílice amorfa o mesoporosa con ligandos orgánicos, que contienen átomos de nitrógeno y azufre, de manera que éstos puedan formar complejos con metales pesados presentes en el medio. La tecnología puede ser empleada con cualquier tipo de adsorbentes que tengan una red porosa lo suficientemente amplia como para retener por adsorción los iones a depurar. La aplicación de materiales ya disponibles como las arcillas, zeolitas, polímeros, minerales similares al carbón activado, la sílice como tal o previamente funcionalizada con diferentes compuestos, ha sido ampliamente utilizada [30].

1.5 Materiales porosos

El término tamiz molecular fue empleado para el año 1932, el cual se aplicaba a sólidos con adsorción selectiva de moléculas de aproximadamente 0,5 nm. Luego en el año de 1982 apareció la síntesis de una familia denominada aluminosilicatos, y otra en el año 1984. Esta familia fue conocida como silicoaluminofosfatos, donde se especificaba mejor el concepto de tamices moleculares [33,34]. Para el año 1989, la Mobil Oil Corporation inició síntesis de silicatos mesoporosos, y no fue sino hasta 1992 que se reportó un novedoso concepto en la síntesis de tamices moleculares, el MCM-41 dando, así, origen a una nueva familia denominada M41S, constituida básicamente por tres miembros, como se muestra en la Figura 1:

- MCM-41: Este es el miembro más estudiado de esta familia. Presenta un arreglo hexagonal de poros, con seis poros vecinos rodeado a cada poro. Los patrones de DRX de estos materiales cuentan con cuatro reflexiones, con una intensidad en los planos (100) y otras de menor intensidad en los planos (110, 200, 210).
- MCM-48: Presenta una estructura cúbica y patrones de ocho reflexiones.
- MCM-50: Mesofase laminar inestable.

Figura 1. Familia mesoporosa M41S.



Estos materiales porosos son definidos como sólidos que contienen poros, cavidades o canales disponibles para la difusión de sustratos. Usualmente, tienen superficies elevadas, por lo que encuentran aplicaciones como adsorbentes, catalizadores y soportes. La porosidad es medida como la fracción entre el volumen del poro y el volumen total. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) los ha agrupado a los materiales porosos en tres clases: microporosos, mesoporosos y macroporosos, como se muestra en la Tabla 3. Éstos lo forman los distintos materiales como sílice amorfa, geles inorgánicos, materiales cristalinos como zeolitas, silicatos y aluminofosfatos, entre otros [35].

Tabla 3. Agrupación de los materiales porosos según la IUPAC.

Categoría	Tamaño de poro	Material
Microporosos	< 2 nm	Zeolitas
Mesoporosos	2 a 50 nm	Materiales M41S
Macroporosos	> 50 nm	Sílica gel

Esta familia de tamices moleculares cumple con las características necesarias que debe tener un sólido catalítico: Estructura porosa topológicamente ordenada, estrecha distribución de poros, alta área superficial (AS) y diámetro de poro (D_p) adecuado para poder procesar sustratos voluminosos, la cual tiene una amplia gama de aplicaciones potenciales, que incluye la catálisis selectiva, adsorción de diferentes compuestos, la inserción de heteroátomos como Ni, Ga, Va, Nb, entre otros y la sorción de moléculas orgánicas de gran volumen [36,37].

1.6 MCM-41

El MCM-41, uno de los miembros de la familia M41S de tamices moleculares mesoporosos, posee un arreglo hexagonal de poros uniformes, los cuales tienen un diámetro en el rango de 2-10 nm. Este arreglo hexagonal de poros, también, se le conoce como estructura de panal de abeja, muy bien definido, debido a las fuertes

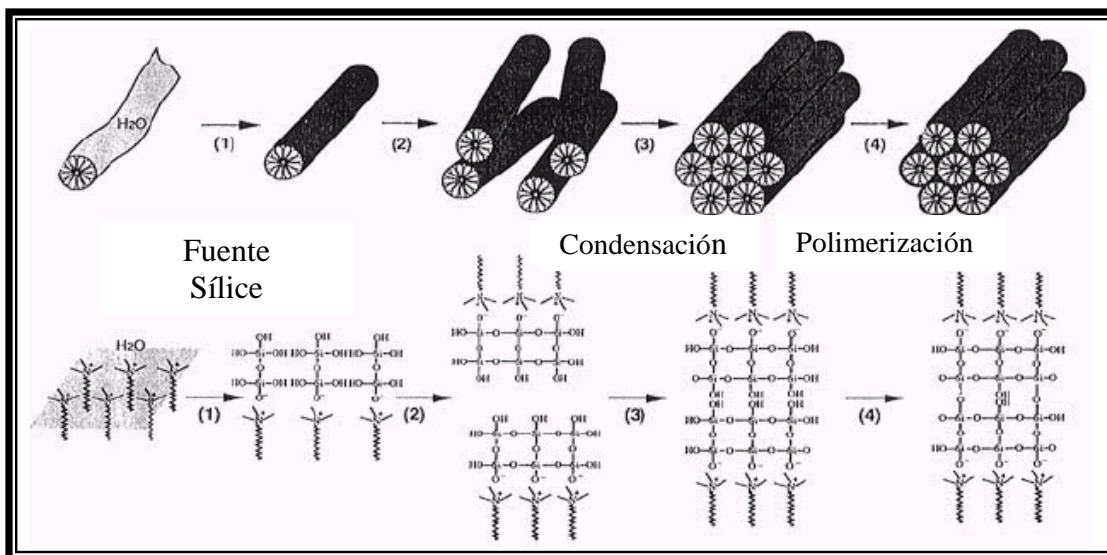
interacciones electrostáticas entre el surfactante y la fuente inorgánica. Este tamiz mesoporoso es el más estudiado y conocido, debido a los diferentes usos que se le dan en distintas áreas [38].

1.6.1 Mecanismo de formación del MCM-41

La síntesis de este material se describe a través de un mecanismo conocido como Cristal Líquido Templante (CTL), y se ve formado por la presencia de un surfactante en solución acuosa y la adición de una fuente inorgánica como silicio en un medio básico.

En la primera etapa de formación, las moléculas del surfactante, el cual es de tipo catiónico, forman micelas, las cuales son arreglos de moléculas en forma tubular, esféricas o laminar. Esto es originado debido a que existe una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica, en donde las hidrofóbicas se unen para minimizar las fuerzas repulsivas con el agua. Posteriormente, se adiciona la fuente inorgánica de silicio y, de esta manera, ocurre la hidrólisis y la polimerización alrededor de las micelas atraídas por las fuerzas electrostáticas entre las micelas positivas S^+ y la fuente inorgánica I^- . Luego, ocurre la formación de una mesofase, entre la fuente inorgánica y las diferentes micelas ya formadas, como se muestra en la Figura 2. Esta mesofase está determinada por la composición de la mezcla, el pH y la temperatura. Estos parámetros son cruciales, para así obtener la estructura deseada [39].

Figura 2. Mecanismo de formación del material MCM-41 puro óxido de silicio.



La estructura porosa uniforme dentro del rango mesoporo y el alto volumen de poros resultante hace que estos materiales sean excelentes para separaciones que varían de la remoción de materiales contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas de desecho. Recientemente, se ha demostrado la extraordinaria capacidad de sorción de los materiales M41S para moléculas de hidrocarburos [40].

1.6.2 Modificación del MCM-41

También, se ha demostrado que la modificación de las paredes porosas por funcionalización podría alterar sustancialmente la capacidad de sorción y el comportamiento de estos materiales, al reemplazar de la pared porosa el grupo silanol por grupos más selectivos. En esta parte, se han realizado estudios de la funcionalización de la superficie de varios sustratos como sílica gel, arcillas, polímeros y los materiales mesoporosos puros de óxido de silicio que son de interés para este trabajo de investigación. Recientemente, se usó el material MCM-41 funcionalizado para la remoción de metales pesados en aguas de desechos [41]. Estos funcionalizaron la pared porosa del MCM-41 con mercaptopropilsilano. El material

resultante demostró una alta afinidad para extraer mercurio y otros metales pesados, en aguas de desecho, así como también en ambientes no acuosos. Más aún, también se ha demostrado que este material MCM-41 funcionalizado pudiera ser regenerado y re-usado [42].

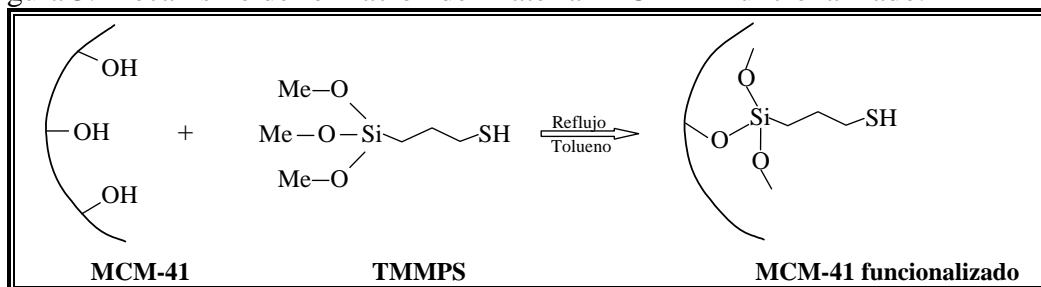
1.6.3 Antecedentes históricos del uso de MCM-41 funcionalizado

Entre los trabajos realizados en esta área se tienen los realizados en la adsorción de metales como Na^+ , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} y otros en aguas de río a diferentes pH con materiales funcionalizados con 3-metoxi-mercaptopropilsilano con síntesis a diferentes porcentajes de 10 y 25%, observando una disminución considerable en la concentración de los metales en estudio. Estos resultados fueron muy satisfactorios a excepción de algunos metales que exhibían poca o ninguna afinidad con el grupo incorporado [43]. También se estudio la adsorción de metales como Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} Ni^{2+} y Hg^{2+} . Estos incorporaron al material una mezcla de tetraetoxisilano y 3-metoxi-mercaptopropilsilano a diferentes proporciones, para así observar la afinidad de iones metálicos, notándose la disminución de concentraciones de algunos metales a valores casi imperceptibles. También, notaron una proporción entre el grupo incorporado y la cantidad de metal adsorbido [44]. En un estudio, específicamente, de la adsorción del ión Hg^{2+} en dos tamices moleculares diferentes, un HMS montaje neutro con tetraortosilicato como fuente inorgánica y alquilamina como surfactante y el MCM-41 con la misma fuente de silicio y un surfactante de amonio cuaternario y concluyeron que el HMS tiene más capacidad que el MCM-41 de incorporar grupos tioles [45]. La síntesis de estos materiales mesoporosos funcionalizados son, en particular, muy eficaces para adsorber iones de metales pesados, lo que implica una aplicación prometedora en el medio ambiente como es la ventaja importantísima de la descontaminación y regeneración de aguas [46].

1.6.4 Mecanismo de formación del MCM-41 funcionalizado

La funcionalización de un material mesoporoso sigue el mecanismo mostrado en la Figura 3, en el cual se tiene la síntesis del material MCM-41 puro de óxido de silicio y se le incorpora, en este caso, un grupo tiol ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$) que lo proporciona el 3-metoxi-mercaptopropilsilano (TMMPS), desplazando a los grupos hidróxidos no condensados de los grupos silanol (Si-OH) presentes en el material que se encuentran en los canales de los poros, para así incorporar el grupo tiol y darle un carácter más selectivo [47].

Figura 3. Mecanismo de formación del material MCM-41 funcionalizado.

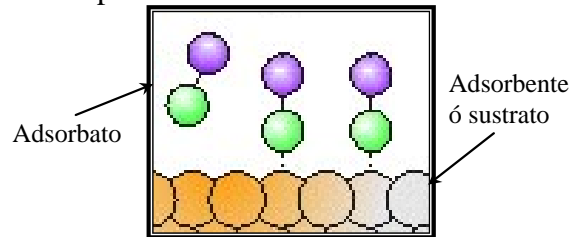


Las aplicaciones potenciales usando materiales MCM-41 funcionalizados, a mostrado que son muy eficaces para adsorber iones de metales pesados según los estudios realizados.

1.7 Adsorción

Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Se llama adsorción al fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie; la sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente o el sustrato [48]. Un ejemplo se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Componentes del proceso de adsorción.



1.7.1 Características principales de la adsorción

- La adsorción es altamente selectiva.
- La cantidad adsorbida depende en gran medida de la naturaleza y del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como de la naturaleza de la sustancia adsorbida.
- Es un proceso espontáneo, es decir, que ΔG es negativo y, en general, está asociado con un aumento en el orden del adsorbato [49].

1.7.2 Tipos de adsorción

Son muchos los tipos de adsorción existentes (sólido-gas, sólido-líquido, líquido-gas), pero este trabajo de investigación se ceñirá al estudio de la adsorción sólido-líquido. Los sólidos son capaces de adsorber uno o más componentes de una mezcla líquida, o bien el soluto o el disolvente de una solución.

Un examen de los fenómenos que acompañan a la adsorción de los gases muestra que hay, por lo menos, dos tipos diferentes de adsorción. El tipo que se conoce como adsorción de van der Waals o *adsorción física* (fisorción) se observa en todas las sustancias especialmente a temperaturas bajas y moderadamente bajas y se caracteriza principalmente por los calores de adsorción relativamente bajos [50].

El segundo tipo de adsorción es la quimisorción o *adsorción química*, donde la fuerza de interacción entre las moléculas y una superficie es suficientemente grande para considerarse un autentico enlace químico (covalente). Los calores de adsorción son muy superiores, observándose a temperaturas moderadamente elevadas [51].

La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que dependa marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas.

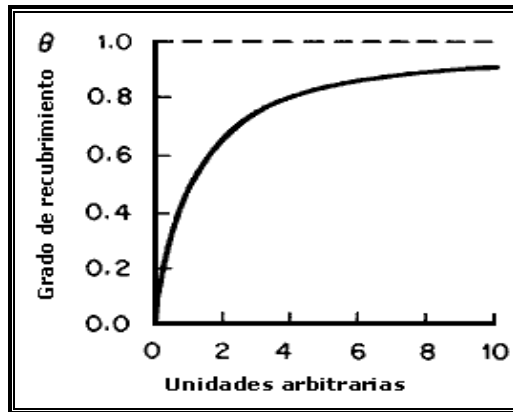
Tabla 4. Características y diferencias de los procesos de adsorción.

Características	Quimisorción	Fisorción
Rango de temperatura	No tiene restricción, depende de la E_a	Cercana al punto de ebullición
Entalpías de adsorción	Rara vez son menores a $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y frecuentemente excede de $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	10 a $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Saturación	Monocapa	Multicapas
Dependencia	Adsorbato y adsorbente	Adsorbato
Selectividad	Específica	---

1.7.3 Isotermas de adsorción

La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión o la concentración de adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante durante el experimento, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la presión o la concentración y generar, así, se denomina una isoterma de adsorción. Ésta se puede observar en la Figura 5:

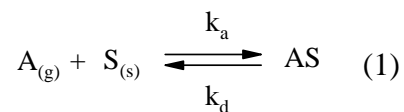
Figura 5. Isoterma de adsorción.



En 1916, Langmuir desarrolló un modelo simple para tratar de predecir el grado de adsorción de un gas sobre una superficie como función de la presión del fluido. En este modelo se supone que:

- El adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie.
- Todos los sitios de la superficie son equivalentes, a cada sitio de adsorción se acopla una sola molécula.
- No hay interacción lateral entre moléculas vecinas adsorbidas.
- La adsorción es completamente reversible.

Este modelo propone el siguiente esquema dinámico, para representar la adsorción:



Donde A simboliza el adsorbato gaseoso, S al adsorbente adsorbente sólido, y AS al complejo adsorbente-adsorbato. Los procesos de adsorción y desorción están caracterizados por el valor de la constante de rapidez k_a y k_d , respectivamente. Si se define la variable θ como la fracción de la superficie cubierta, o grado de

recubrimiento, y se asume que la rapidez de adsorción $(d\theta/dt)_a$, es proporcional a la presión del gas y a la fracción descubierta de la superficie, se tiene:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = k_a P(1-\theta) \quad (2)$$

Durante la desorción, la rapidez del proceso $(d\theta/dt)_d$ debe ser, entonces, proporcional al grado de recubrimiento de la superficie:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right) = k_d \theta \quad (3)$$

En el equilibrio dinámico, la rapidez de ambos procesos se iguala $(d\theta/dt)_a = (d\theta/dt)_d$ donde resulta que:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (4)$$

y la constante $K = k_a/k_d$ determina el estado de equilibrio a una presión dada. Esta relación da lugar a la conocida isoterma de Langmuir [52].

Una de las técnicas más sencillas para analizar el grado de adsorción de un material sobre un adsorbente consiste en trabajar con soluciones del adsorbato a diferentes concentraciones. Estas concentraciones se pueden determinar de varias maneras: las más comunes son la titulación y la espectrofotometría. Estos métodos permiten trabajar con adsorbentes distintos como carbón activado, gel de sílice, alúmina, zeolitas y, también, el uso de diversos disolventes [53,54].

En el proceso de adsorción de líquidos en sólidos, la ecuación de adsorción de Langmuir resulta de dos acciones opuestas: condensación de moléculas de soluto en la superficie del sólido y desorción de las mismas de la superficie a la solución.

$$\text{Rapidez de condensación} = k_a(1-\theta)C$$

$$\text{Rapidez de desorción} = K_d\theta$$

Aquí, C representa la concentración del soluto en solución en equilibrio con el adsorbente, k_a y k_d son constantes de proporcionalidad. En equilibrio; se tiene que

$$k_a(1-\theta)C = K_d\theta \quad (5)$$

Despejando θ , se obtiene:

$$\theta = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (6)$$

donde $K_L = k_a/k_d$ es llamada constante de disociación, relacionada con la energía de la adsorción. Debido a que $\theta = q/Q_{m\acute{a}x}$, donde q son los moles de soluto adsorbido por gramo de adsorbente y $Q_{m\acute{a}x}$ la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente para cubrir totalmente la superficie. La ecuación 6 queda, después de ordenada, como:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L Q_{m\acute{a}x}} + \frac{C}{Q_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

Si el sistema sigue el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir, la gráfica del cociente C/q como función de la concentración de equilibrio C debe dar una línea recta de pendiente $1/Q_{m\acute{a}x}$ y ordenada al origen $1/K_L Q_{m\acute{a}x}$, donde $Q_{m\acute{a}x}$ es la cantidad de adsorbato que se puede adsorber en el material y K_L constante de disociación de Langmuir asociada al proceso de adsorción [52,55].

La variación de la energía libre de Gibbs (ΔG) está asociada a la constante de disociación de Langmuir, la cual suministra información sobre la espontaneidad de la reacción de adsorción. Esta función se calcula por medio de la ecuación:

$$\Delta G = -RTL \ln(k), \quad (8)$$

donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura expresada en kelvin y k representa la constante de disociación de Langmuir (K_L) en el proceso de adsorción[56].

A partir de las diferencias de concentraciones iniciales (C_o) y finales (C_f) de las soluciones, el volumen empleado de la misma (V) y la masa del material utilizado (m), se puede calcular q :

$$q = \frac{C_o - C_f}{m} * V \quad (9)$$

El porcentaje de adsorción viene dado por la siguiente ecuación. La distribución de proporción se puede calcular usando la ecuación 10:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{100K_d}{K_d + V/m}, \quad (10)$$

donde V es el volumen en ml y m es la masa del adsorbente en gramos y K_d viene dado por [52,57]:

$$K_d = \frac{[Metal]_{adsorbente}}{[Metal]_{solución}} * \frac{V}{m} \quad (11)$$

1.8 Propósito del trabajo

La contaminación de aguas por la presencia de metales pesados tiene cada día un mayor impacto en la vida del ser humano. Muchos trabajos se han enfocado cómo resolver este mal, a través de la preparación de mejores adsorbentes con mayores áreas superficiales y mejores propiedades de textura. El uso de aluminosilicatos y óxidos minerales como adsorbentes de metales pesados representa una opción prometedora para la inmovilización de estos contaminantes, debido a la gran importancia que tiene el agua, fuente principal para la vida animal y vegetal. El uso de los materiales mesoporosos ha permitido la depuración de diferentes metales pesados altamente tóxicos. Es por ello que el interés de este trabajo de investigación, es determinar las propiedades de adsorción química de materiales mesoporosos MCM-41 puro óxido de silicio y funcionalizado con 3-metoxi-mercaptopropilsilano, para estudiar el fenómeno de adsorción, aplicando el modelo de Langmuir y determinar parámetros como, $Q_{máx}$, K_L y ΔG en soluciones de diferentes

concentraciones de los metales cadmio, mercurio y plomo preparadas a pH 2 y 5, para así ser aplicados a ambientes que presenten contaminación.

METODOLOGÍA

La parte experimental fue realizada en tres etapas: en la primera etapa se sintetizó el material MCM-41 puro óxido de silicio, la segunda etapa consistió en funcionalizar el material MCM-41 puro óxido de silicio de la primera etapa con 3-metoxi-mercaptopropilsilano, y, por último, en la tercera etapa se realizó la adsorción del Cd, Hg y Pb en los dos materiales previamente sintetizados.

2.1 Síntesis del MCM-41 puro óxido de silicio

En un beaker de 500 ml se colocaron 150 ml de agua desionizada y 14,5 ml de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) bajo agitación. Se llevó la solución hasta una temperatura cercana a 50°C, y se adicionaron a ésta lentamente 18,3 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio al 99% en agitación magnética constante. Aparte, se pesaron aproximadamente 12,0 g de sílice, los cuales se disolvieron en una solución de 16,0 g hidróxido de sodio en 100 ml de agua desionizada. Esta mezcla, posteriormente, se agregó poco a poco a la solución surfactante, en caliente, y con constante agitación. Se controló el pH con porciones de ácido sulfúrico diluido a 9,5. Posteriormente, la mezcla reaccionante se dejó bajo agitación por 2 horas más, a una temperatura de 70°C. Luego se dejó en añejamiento el gel formado a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido se filtró, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa 80°C toda la noche. Finalmente, se calcinó a 550°C por 8 horas, obteniendo así el material MCM-41 puro óxido de silicio [58].

2.2 Síntesis del material MCM-41 funcionalizado con 3-metoximercaptopropilsilano

Se colocaron 500 ml de tolueno y 60 ml de 3-metoxi-mercaptopropilsilano en un balón de tres bocas provisto de un condensador bajo agitación. Posteriormente, se

le adicionó a la mezcla aproximadamente 8,0 g del material MCM-41 puro óxido de silicio, previamente sintetizado, y se dejó la suspensión en reflujo por 24 horas en un baño de glicerol a 90°C. Se dejó enfriar a temperatura ambiente se filtró, se lavó el sólido copiosamente con cloroformo, y se secó a temperatura ambiente, así se obtuvo el MCM-41 funcionalizado [43].

2.3 Adsorción de los diferentes metales en estudio (Cd, Hg y Pb) en el material MCM-41 puro óxido de silicio o el funcionalizado con 3-metoxi-mercaptopropilsilano:

Se prepararon 250 ml de soluciones de diferentes concentraciones de cada uno de los metales en estudio. Para el cadmio, el rango de concentraciones fue de 0,5; 1,0; 1,5; y 2,0 ppm, para el plomo 5, 10,15 y 20 ppm y para el mercurio concentraciones de 0,01; 0,02; 0,03 y 0,05 ppm De éstas soluciones, se tomaron 50 ml, se ajustó el pH a 2 ó 5 respectivamente, y se colocaron en diferentes erlenmeyers previamente rotulados. Seguidamente, se pesó 0,5 g del material puro óxido de silicio o funcionalizado, según el caso, y se adicionó a cada una de las soluciones en los erlenmeyers. Estas soluciones se mantuvieron en constante agitación por 24 horas. Luego se filtró a gravedad cada una de las soluciones con papel de filtro Whatman N° 3, y recogió el filtrado en balones aforados. Posteriormente, se llevó a analizar cada una de las soluciones en un equipo de absorción atómica de la Perkin Elmer modelo 3110 previamente calibrado con soluciones patrones de los metales en estudio, para medir las concentraciones respectivas antes y después de cada adsorción con los materiales sintetizados [55,57].

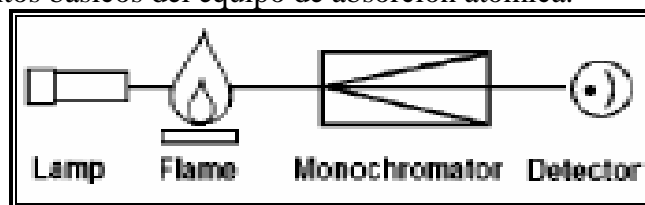
2.3.1 Espectroscopía de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica de llama ha sido la técnica más utilizada de los métodos espectrales atómicos debido a su simplicidad, efectividad y bajo costo relativo [59].

La espectroscopía atómica se usa para la determinación cualitativa y cuantitativa de unos 70 elementos. Tiene lugar cuando un átomo o ión gaseoso absorbe un fotón de radiación de una fuente externa, y de este modo se excita. Para una misma transición electrónica la energía de un fotón emitido es igual a la de un fotón absorbido. Por tanto, la longitud de onda de radiación emitida es la misma a la absorbida. Esta da información sobre la identidad y concentración de átomos en una muestra, se limita a frecuencias de la región del ultravioleta, visible y de rayos X, porque solo estas radiaciones son suficientemente energéticas para causar las transiciones electrónicas. En la atomización por llama, la disolución acuosa de la muestra se dispersa (nebuliza) como una fina nube, y luego se mezcla con el combustible gaseoso y oxidante para arrastrarla al mechero. El disolvente se evapora en la base de la llama, las partículas sólidas finamente divididas son arrastradas a la parte más caliente de la llama, aquí se forman iones y átomos gaseosos a partir de las partículas sólidas. En esta región se produce la excitación, desde el estado fundamental a un nivel energético superior.

En espectroscopia de absorción atómica, la radiación externa atraviesa la llama, pasa a través de un monocromador y llega a la superficie de un detector de radiación como se muestra a continuación en la Figura 6.

Figura 6. Elementos básicos del equipo de absorción atómica.



Las fuentes más comunes para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, consta de un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico, soldado en un tubo de vidrio que contiene un gas inerte como argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo se fabrica o con el mismo metal del analito o con un soporte recubierto de este metal. También se emplean diversas combinaciones de oxidante y combustible, la de aire/acetileno por ejemplo alcanza temperaturas de 2200 a 2400°C y se emplean en muchos métodos de absorción atómica [60].

Las condiciones y parámetros optimizados para cada metal estudiado, utilizando soluciones estándares en el equipo de espectroscopia de absorción atómica fueron las siguientes:

Tabla 5. Condiciones de trabajo para el uso del equipo de espectroscopia de absorción atómica.

Parámetros	Cadmio	Mercurio	Plomo
Longitud de onda (nm)	228,8	253,6	283,3
Slit (nm)	0,7	0,7	0,7
Corriente de la lámpara (mA)	50	6	53
Sensitivity (mg/l)	0,016	0,000468	0,079
Sensitivity Chet (mg/l)	0,75	0,0025	9,0
Rango lineal (mg/l)	1,0	0,0050	5,0
Llama	Aire-Acetileno	No requiere llama	Aire-Acetileno
Observaciones	---	Se midió con la técnica de vapor al frío, reductor MHS-10: 3% NaBH ₄ en 1% NaOH,	---
Nota	Se utilizó agua destilada y HCl	Agua Desionizada, estabilizador: KMnO ₄ al 5%, HNO ₃ y	Agua destilada y HNO ₃

2.4 Técnicas de caracterización para los materiales utilizados

Las técnicas de caracterización consisten en el estudio de las propiedades, fisicoquímicas o características, que permiten dar información acerca de la naturaleza de la superficie, área superficial, estructura química, tamaño de partículas, entre otros de los sólidos que se utilizaron en este trabajo de investigación, entre éstas técnicas se tienen:

2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de los átomos, y por difracción da lugar a un patrón de reflexiones que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal; aplicando la ley de Bragg. Esta ley proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares y paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (12)$$

donde:

λ = Longitud de la onda de rayos X

d = Distancia entre los planos

θ = Ángulo de difracción

n = Orden de la reflexión

Cada compuesto tiene una serie única de ángulos de difracción de rayos X, que los diferencia de los demás. El registro obtenido en el patrón de difracción contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y viene dada por la

posición y el tamaño de los átomos. También se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de partículas [61].

Esta técnica dio información de la estructura, tamaño de partículas de los materiales estudiados. Se hizo uso de un difractómetro Phillip PW3710 con una radiación de $\text{Cu K}\alpha_1 = 0,15418 \text{ nm}$, un barrido de 1 a $10^\circ/2\theta$ y una velocidad de paso de $0,02^\circ/\text{segundo}$.

2.4.2 Determinación del área superficial por el método (BET)

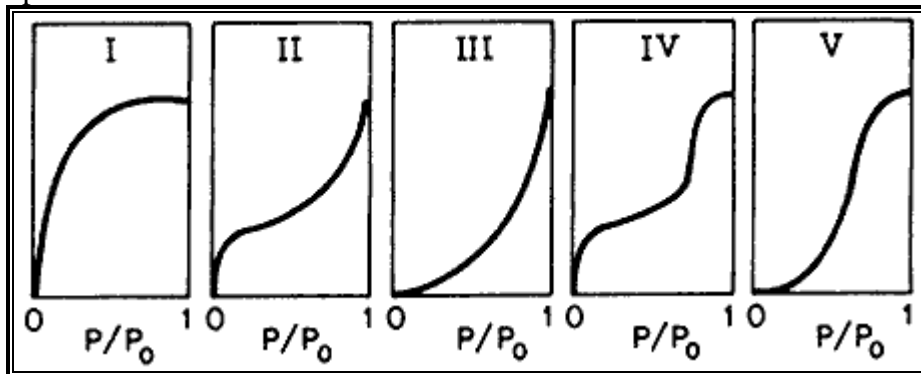
La técnica de fisorción de gases es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaños de poro y calores de adsorción [62].

La fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [63]

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que dependen de la presión del gas y la temperatura. La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar como una isoterma de adsorción [64].

Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, como las que se observan en la Figura 7, de acuerdo con la IUPAC, estas se corresponden a diferentes sólidos y se basan en las diferentes interacciones que pueda tener el material con el adsorbato y, por lo tanto, está relacionado con la porosidad del mismo y las formas de éstas.

Figura 7. Tipos de isothermas de acuerdo a los diferentes sólidos.



El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el de Brünauer, Emmett y Teller (BET). La teoría de BET está basada en la desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas, la cual presume que el calor de adsorción liberado a partir de la segunda capa son todas iguales [63]

Este método de cálculo, asume que la rapidez de adsorción sobre la superficie descubierta es igual a la rapidez de desorción de la monocapa y la adsorción sobre la monocapa es igual a la rapidez de desorción de la segunda capa, en su forma lineal la isoterma de BET se representa según la ecuación:

$$\frac{p}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) * \frac{P}{P_o}, \quad (13)$$

donde:

V_m = Volumen de la monocapa

V_{ads} = Volumen del gas adsorbido

P = Presión del gas

P_o = presión saturada del gas

C = Constante relacionada con la energía de adsorción

Se realizaron las medidas de área superficial y tamaño de poros, por medio del método de adsorción de gas del modelo de BET, que está basado en la adsorción

física de nitrógeno, determinándose el volumen adsorbido en un rango de presiones, para ello se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2010.

2.4.3 Espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)

Como es bien sabido, una molécula no es una estructura rígida, y a la temperatura ordinaria los átomos que la forman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de las oscilaciones es muy pequeña (entre 0,001-0,01 nm) y su frecuencia de vibración es relativamente elevada (10^{12} a 10^{14} Hz). Esta frecuencia es la misma magnitud de la radiación infrarroja, por eso debe esperarse haya interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula, llamada corrientemente conjuntos de moléculas, con una radiación infrarroja de frecuencia apropiada, ocurre por parte de las moléculas una absorción de la energía de radiación. El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancias en función de la longitud de onda o del número de ondas, se llama espectro infrarrojo, en cual esta íntimamente relacionado con las vibraciones moleculares.

La espectroscopía infrarroja ha llegado a ser una de las técnicas más importantes para la determinación de estructuras moleculares. Su característica más resaltante es la posibilidad de identificar los grupos funcionales del compuesto [65].

Esta técnica permitió dar información sobre los enlaces más importantes en estructura de los sólidos, específicamente de los grupos funcionales presentes en la estructura de la muestra en estudio. Los espectros se realizan en pastillas homogéneas de KBr, utilizando un espectrofotómetro con transformada de Fourier Magna-IR 560 marca Nicolet.

2.4.4 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta importante, que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. A través del microscopio electrónico de transmisión se puede obtener mucha información, para analizar y explicar fenómenos que ocurren a una escala de micras, o menores a esta unidad. Además, estos instrumentos pueden ser analíticos incorporándoles dispositivos para análisis elemental. Esta técnica es muy importante en el análisis de materiales debido a su alto poder de resolución. Las imágenes obtenidas contienen diferentes informaciones sobre la geometría, cristalografía, estructura y composición química de la zona de la muestra donde se origina la señal [66].

Esta técnica proporcionó información acerca de la microestructura de los adsorbentes sintetizados y suministró imágenes en el plano de las muestras estudiadas. Se usó un microscopio electrónico de transmisión marca HITACHI, modelo H-600 con resolución de 100kV.

2.4.5 Resonancia magnética nuclear de carbono 13

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 600 MHz. Las bases teóricas de la resonancia magnética nuclear se propusieron en 1942 por W. Pauli, quien sugirió que ciertos núcleos atómicos podrían tener espín y momento magnético y, que como consecuencia, al exponerlos a un campo magnético se producirían un desdoblamiento de sus niveles de energía. Pero no fue hasta 1946, cuando Blond en Staford, y Pucell, en Harvard trabajando de manera independiente, pudieron demostrar que los núcleos en un campo magnético intenso absorben radiación electromagnética, como consecuencia del desdoblamiento de niveles de energía inducido por el campo

magnético. Estos físicos recibieron el premio Noble el 1952 por su trabajo. Los químicos se dieron cuenta que el espectro de absorción de radiofrecuencias por un núcleo en un campo magnético influía el entorno molecular, y que este efecto se podía correlacionar con la estructura molecular [59].

La RMN es un fenómeno físico, basado en las propiedades magnéticas que poseen los núcleos atómicos, permite alinear los campos magnéticos de diferentes átomos en la dirección de un campo magnético externo. La respuesta a este campo externo depende del tipo de núcleos atómicos, por lo que esta técnica puede utilizarse para obtener información estructural y estereoquímica de una muestra, es no destructiva, y se basa en la absorción de energía (radiofrecuencias) por un núcleo magnéticamente activo que está orientado en el seno de un campo magnético. Para que se pueda emplear la técnica los núcleos deben tener un momento magnético distinto de cero. Esta condición no la cumplen los núcleos con número másico y número atómico par. Los núcleos más importantes en química orgánica son: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F y ^{15}N . Otros núcleos importantes son: ^{29}Si , ^{77}Se , ^{117}Sn , ^{195}Pt , ^{199}Hg , ^{203}Tl , ^{205}Tl , ^{207}P [67].

La resonancia magnética nuclear de ^{13}C se estudió por primera vez en 1957, pero no se utilizó ampliamente hasta principios de los años 60. En relación con la capacidad de dilucidar estructuras orgánicas y bioquímicas, la RMN de ^{13}C tiene algunas ventajas, ya que proporciona información acerca del esqueleto de la molécula más que su periferia, hay menor superposición de los picos, el desplazamiento químico para el ^{13}C es de aproximadamente 200 ppm, comparado con las de 10 a 15 ppm para el protón, existen buenos métodos para el desacoplamiento de la interacción entre los átomos de carbono 13 y los protones [59].

En el caso RNM de ^{13}C se distinguen dos clases de carbonos, los alifáticos y aromáticos, discerniendo entre uno terminal y uno no terminal, es por ello que

determina el esqueleto de las moléculas. En este trabajo de investigación se utilizó un espectrometro de RMN marca Bruker-Avance 300 con un campo de 7 tesla y 75,45 MHz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez sintetizados los adsorbentes, éstos fueron caracterizados a través de las técnicas de difracción de rayos X, área superficial por el modelo de Brünauer-Emmet-Teller, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, resonancia magnética nuclear y espectroscopia electrónica de transmisión.

3.1 Patrón de difracción de rayos X

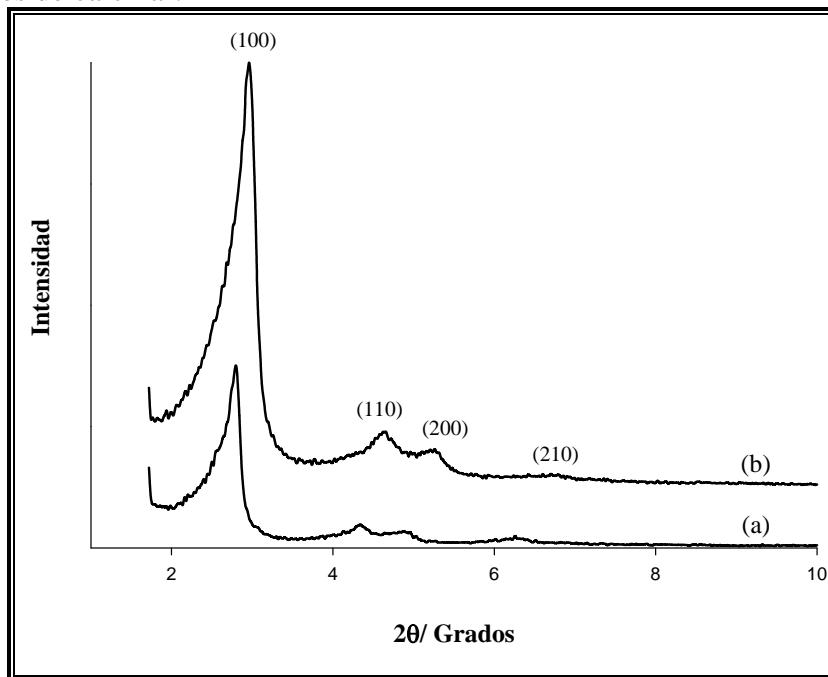
Esta técnica permitió mostrar un registro que contiene información estructural de los adsorbentes estudiados. Cada compuesto presenta una serie única de reflexiones de difracción de rayos X, que difieren de un material a otro, y que están determinadas por la posición y el tamaño de los átomos.

3.1.1 Patrón de difracción de rayos X para el material MCM-41 puro óxido de silicio

En la Figura 8, se muestran los patrones de difracción de rayos X antes y después de calcinar, mostrándose las reflexiones características de la estructura hexagonal del material MCM-41P en los planos (100), (110), (200) y una cuarta reflexión de baja intensidad correspondiente a la reflexión (210). Se puede observar que, antes de calcinar, las reflexiones son de baja intensidad y poca definición, debido a que existen en el interior de los poros materia orgánica del surfactante de tipo catiónico (BrHDTA) que todavía no se ha eliminado. Después de calcinar, se puede notar que las reflexiones presentan una mayor definición y un aumento en la intensidad de la reflexión indicativo de la retención de la simetría hexagonal y un ordenamiento estructural. También, se puede apreciar un desplazamiento a valores mayores en el ángulo de difracción de 2θ , debido a la deshidratación de los grupos silanol (Si-OH) presentes y a una mayor compactación de la mesofase, producto de la

calcinación, y, a su vez, de la eliminación de la parte orgánica de las micelas del material.

Figura 8. Patrón de difracción de rayos X del material MCM-41. (a) Antes de calcinar (b) Después de calcinar.



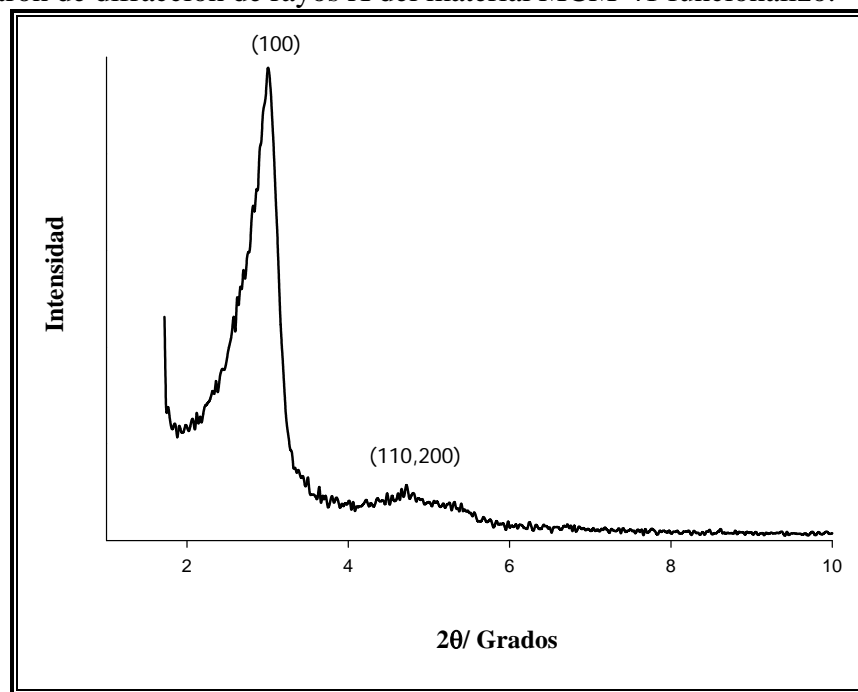
3.1.2 Patrón de difracción de rayos X para el material MCM-41 funcionalizado

El patrón de difracción de rayos X del MCM-41 funcionalizado es mostrado en la Figura 9. Presentó una reflexión más intensa en el plano (100) y una reflexión ancha de baja intensidad en el plano (110) a mayor ángulo de difracción, que podría estar asociada a un solapamiento de las reflexiones (110) y (200). Esto es consistente de un sistema de canales hexagonales desordenados, debido a la unión de los grupos silanol (Si-OH) de la estructura mesoporosa de partida y los grupos tiol (Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH), que causan un decrecimiento significativo de la intensidad en el patrón de DRX. Este decrecimiento es indicativo de la diferencia entre el material MCM-41P y los grupos tiol incorporados en los poros del mismo por previa funcionalización con el 3-metoxi-mercaptopropilsilano (TMMPS). Estos resultados concuerdan con los reportados en la bibliografía (45).

3.2 Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET)

Se realizaron las medidas de área superficial y tamaño de poros, por medio del método de adsorción de nitrógeno gaseoso (N_2), del modelo de Brünauer-Emmett-Teller el cual está basado en la adsorción física de nitrógeno, determinando el volumen adsorbido en un rango de presiones relativas de 0,1 a 0,3 [62].

Figura 9. Patrón de difracción de rayos X del material MCM-41 funcionalizo.



3.2.1 Isotherma de adsorción N_2 para el MCM-41 puro de óxido de silicio y funcionalizado

La fisisorción de nitrógeno prueba las propiedades de la textura del material, histéresis (la diferencia entre las curvas de adsorción y desorción), área superficial, volumen del poro, tamaño del poro (distribución) y geometría del poro. Como se muestra en la Figura 10, el adsorbente MCM-41P exhibe una interesante isoterma de adsorción-desorción de tipo IV, la cual es característica de sólidos mesoporosos. En

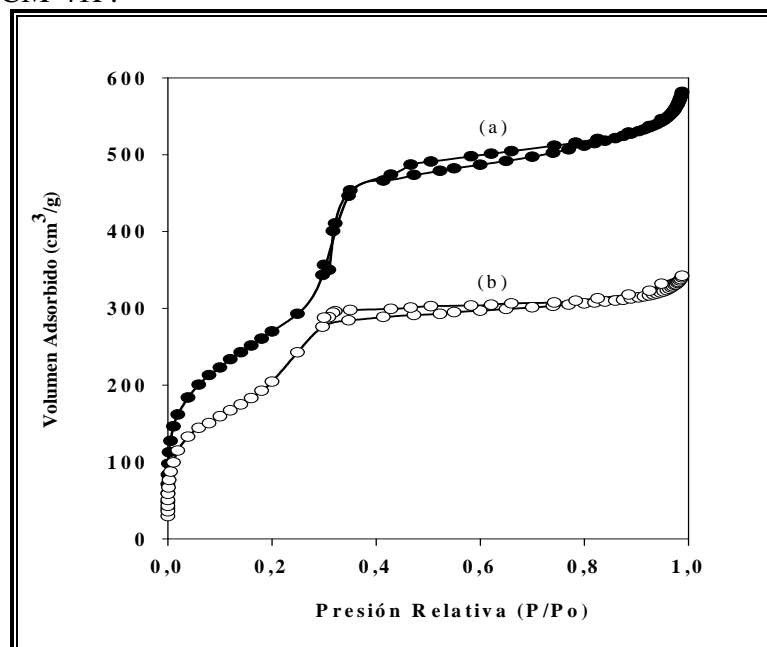
el caso del adsorbente funcionalizado dicho material sigue siendo mesoporoso, ya que también mostró una isoterma de tipo IV, es decir, preservó la estructura porosa en el tratamiento químico al enlazar los grupos tioles en los poros.

Además, se observa que el volumen adsorbido de nitrógeno en los poros del MCM-41F, decreció en comparación con el material de partida MCM-41P. Esto es debido a la presencia de los grupos tioles en los canales de la estructura silicia, ocupando éstos áreas disponibles impidiendo que el de nitrógeno sea adsorbido.

El área superficial arrojada por el modelo de BET fue de 991,63 m²/g para el material MCM-41 puro óxido de silicio, con un decrecimiento significativo a 785,70 m²/g para el adsorbente funcionalizado. Esto es el resultado de la menor disponibilidad de área debido a la presencia del grupo tiol estando, además, estos valores dentro del rango esperado para estos materiales mesoestructurados.

Una indicación importante es para la curva de desorción, la cual casi coincide completamente con la de adsorción, dando una muy angosta vuelta de histéresis, la cual es característica de capilares en forma tubular abiertos en ambos extremos del material MCM-41P.

Figura 10. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales (a) MCM-41P (b) y MCM-41F.



3.3 Propiedades estructurales y de textura de los adsorbentes sintetizados

Los patrones de DRX y el análisis por el modelo de BET mostrados anteriormente, de los adsorbentes MCM-41 puro de óxido de silicio y funcionalizados sintetizados arrojaron las siguientes características físicas y químicas mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6. Características físico-químicas de los adsorbentes mesoporosos.

Adsorbente	Distancia interplanar d_{100} (nm)	Parámetro de red $*a_o$ (nm)	Área superficial (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
MCM-41P	3,829	4,422	991,63	3,586	0,899
MCM-41F	3,780	4,365	785,70	2,661	0,421

$$*a_o = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Los valores de las distancias interplanares (d_{100}) y los parámetros de red (a_o), decrecen de manera progresiva, debido a la modificación en la estructura silicia, ya que existen enlaces nuevos que difractaran a ángulos menores, producto de un mayor

desorden estructural en el material mesoporoso funcionalizado en comparación al MCM-41P. El área superficial del MCM-41 puro de óxido de silicio refleja un valor elevado de $991,63 \text{ m}^2/\text{g}$. Asimismo, se puede apreciar la disminución considerable en el área de superficie del MMCM-41F, como consecuencia de la incorporación de grupos tiol ($\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$) que disminuyen el área disponible, lo que permite una menor adsorción de N_2 en las paredes del poro, ya que la estructura sufre un aumento por unidad de masa mediante la incorporación de dicho grupo.

La importancia en el decrecimiento del tamaño y volumen en los poros se debe a una compactación de la estructura que se le atribuye a la presencia del grupo funcional incorporado en las paredes de la estructura silicia como resultado de la unión del 3-metoxi-mercaptopropilsilano.

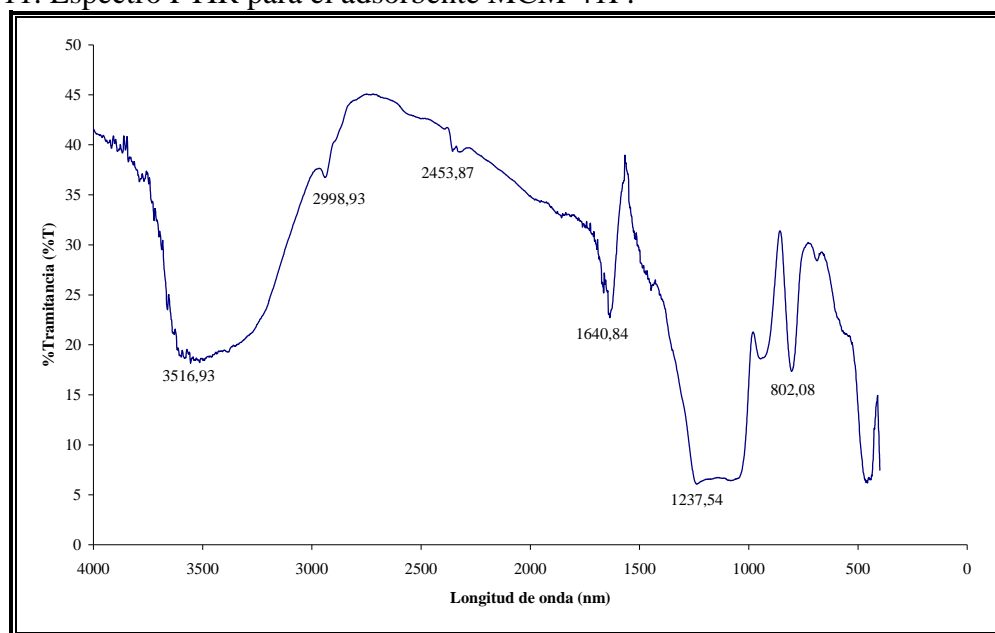
Los valores en el diámetro de poro para los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F son 3,58 y 2,66 nm respectivamente, indicativas de una estructura silicia mesoporosa (2 a 50 nm). No obstante, las áreas superficiales significativas y dicha porosidad fueron retenidas en toda la estructura después de la funcionalización. Esto concuerda con las propiedades de materiales reportados en la bibliografía.

3.4 Espectro FTIR del material MCM-41 funcionalizado

El adsorbente MCM-41F se analizó por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, lo cual permitió verificar los enlaces más importantes en dicho material, como se muestra en la Figura 11. Se observaron las bandas características de los enlaces ($-\text{CH}_2$) del grupo $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$ a $2998,93 \text{ cm}^{-1}$. Además, el enlace S-H mostro una banda de absorción en el IR a $2453,87 \text{ cm}^{-1}$, verificando que el material fue funcionalizado satisfactoriamente. También, se registraron las vibraciones antisimétricas y simétricas del enlace Si-O-Si $1237,54 \text{ cm}^{-1}$ del material de partida y el enlace Si-C a $802,80 \text{ cm}^{-1}$, producto de la estructura silicia del adsorbente mesoporoso. Se observa una banda a $1640,84 \text{ cm}^{-1}$ del O-H del

agua molecular cuya deformación se debe a los movimientos en el plano de los átomos de hidrógeno y una ancha y pronunciada banda a $3516,93\text{ cm}^{-1}$, debido a los alargamientos de grupos hidroxilos del agua, producto de la hidratación por parte de los grupos silanol (Si-OH) en el adsorbente.

Figura 11. Espectro FTIR para el adsorbente MCM-41F.

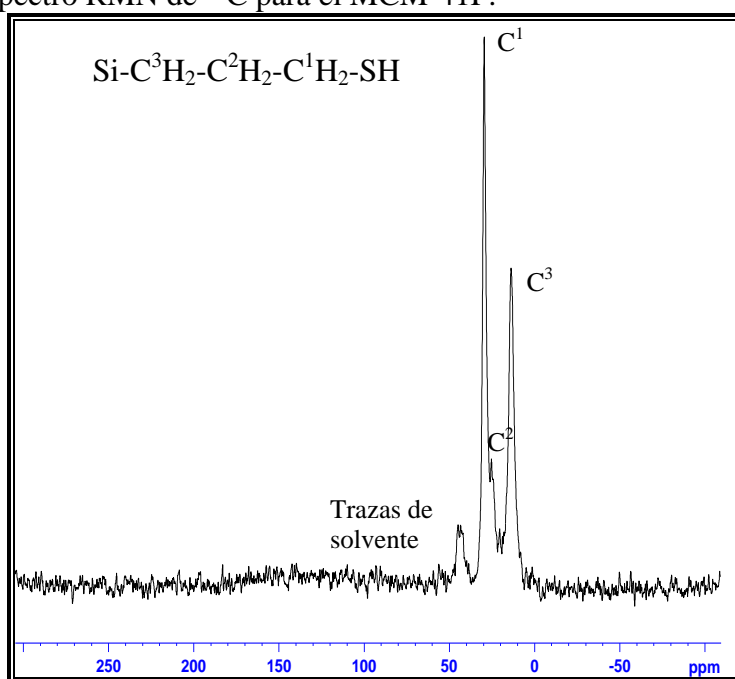


3.5 Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13

En la Figura 12, se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 del material MCM-41F. Las asignaciones de los picos de los carbonos presentes por el grupo tiol $\text{Si-C}^3\text{H}_2\text{-C}^2\text{H}_2\text{-C}^1\text{H}_2\text{-SH}$ fueron para un 25% de cubrimiento del silicato mesoporoso respectivamente, los cuales arrojaron las siguientes señales: el pico de 13,74 (ppm) el cual se atribuyó al carbono metílico (C^3) unido al átomo de silicio, el pico de 25,35 ppm se asignó al carbono metílico (C^2) y se ve solapado y no se puede distinguir a causa de la heterogeneidad de la conformación, ya que a baja superficie de cobertura las cadenas de átomos de carbono pueden adoptar un amplio rango de conformaciones. El pico de 29,49 ppm a campo más bajo

se le atribuyó al carbono unido directamente al átomo de azufre (C^1). De esta manera se verificó nuevamente que el material MCM-41 fue satisfactoriamente funcionalizado. A 49,85 ppm, se observa una señal, la cual puede ser producto de trazas de alguno de los solventes que todavía está presente en el material al ser funcionalizado.

Figura 12. Espectro RMN de ^{13}C para el MCM-41F.



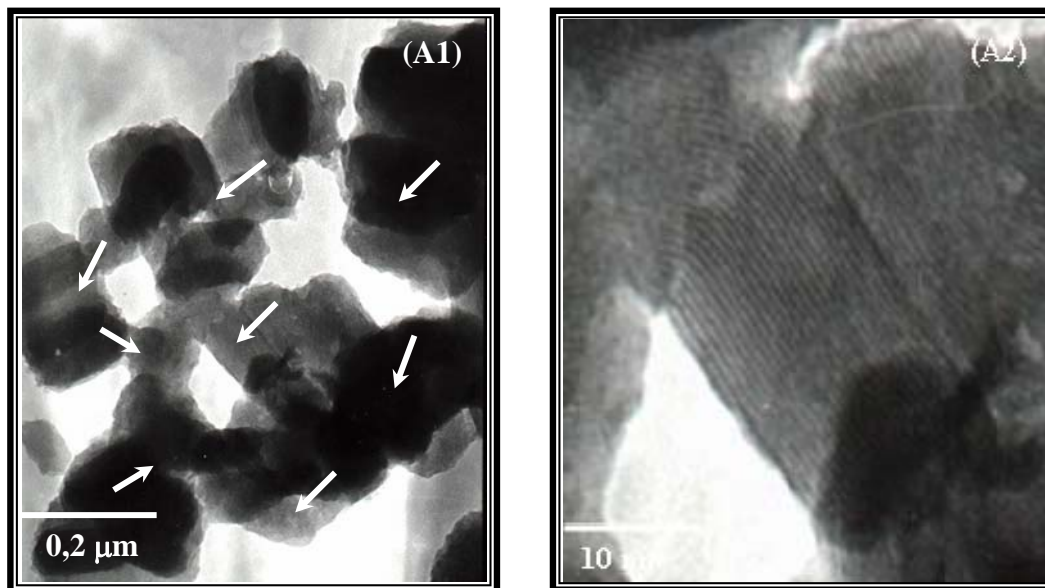
3.6 Micrografía electrónica de transmisión

Con esta técnica se pudo apreciar la morfología en campo claro de cada adsorbente sintetizado, y con la información suministrada fue posible observar la estructura interna de las muestras en estudio, al utilizar una resolución de 100 kV y un aumento de 0,2 μm .

3.6.1 Micrografía electrónica de transmisión para el MCM-41P

El análisis por microscopía electrónica de transmisión del adsorbente MCM-41 puro de óxido de silicio se muestra en la Figura 13, se pueden observar en la figura (A1): existen zonas claras asociadas a la porosidad de material y zonas oscuras de conglomerados de poros que si pudieron ser resueltas por el equipo, se pudo detallar a 250 KX (A2) un arreglo hexagonal simétrico. Esto verificó la existencia de la estructura de panal de abeja, que presentan poros con orificio de forma de gusano.

Figura 13. MET para el material MCM-41P.

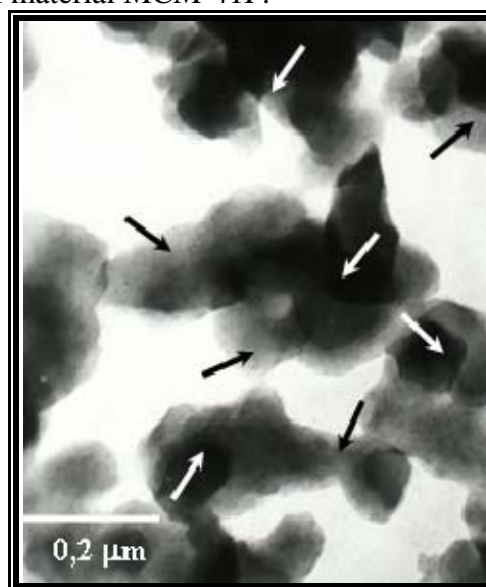


3.6.2 Micrografía electrónica de transmisión para el MCM-41F

De igual manera, se analizó por MET el adsorbente MCM-41 funcionalizado. Éste se observa en la Figura 14. De igual manera se mostraron zonas claras asociadas a la porosidad de material y zonas oscuras de conglomerados de poros que no pudieron ser resueltas, ya que el equipo no tuvo la resolución necesaria para tal fin, aunque se puede apreciar que existe una menor definición en la estructura

mesoporosa, es decir, una mayor asimetría lo cual es debido al procedimiento químico al que fue sometido dicho material cuando se incorporan los grupos tiol a la pared porosa. Además, se ve evidenciada mayor presencia de zonas oscuras asociadas a este hecho, aunque por RMN de ^{13}C y FTIR se verificó la funcionalización del adsorbente.

Figura 14. MET para el material MCM-41F.



3.7 Curva de calibración de los metales

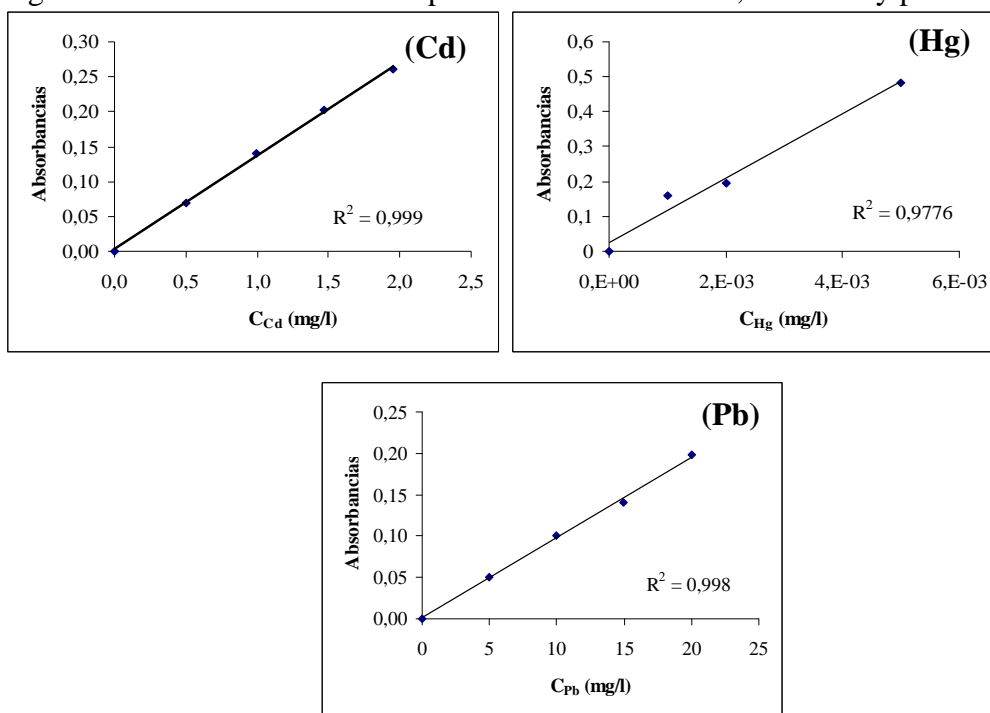
Es importante saber la concentración experimental (real), de las soluciones de los metales en estudio, ya que éstos servirán para el cálculo de valores futuros. Es por ello que, en la Figura 15, se presentan las curvas patrones del cadmio, mercurio y plomo, cuya linealidad es de $R^2 = 0,9$ cumpliendo así con la ley de Beer, siendo la absorbancia directamente proporcional a la concentración.

3.7.1 Estudio de adsorción de los metales en los diferentes adsorbente a pH 2 y 5

Una vez caracterizados los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F y sabiendo que cumplen los las propiedades requeridas para ser utilizados y determinar su capacidad

de adsorción en diferentes soluciones de cadmio, mercurio y plomo a diferentes pH se obtuvieron los siguientes resultados. Para todos los casos, se utilizaron 0,5 g aproximadamente de los adsorbentes, 50 ml de las soluciones de los metales y a la temperatura del laboratorio.

Figura 15. Curvas de calibración para los metales cadmio, mercurio y plomo.



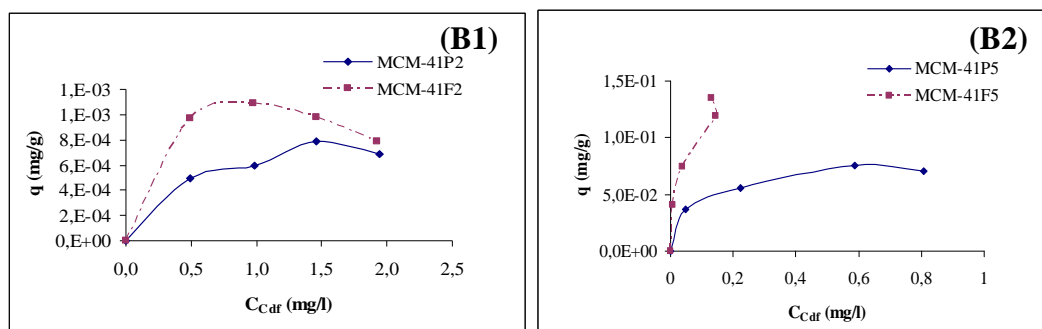
3.7.2 Isotermas de adsorción de Langmuir para el cadmio

En la Figura 16, se pueden apreciar las isotermas de adsorción q Vs C_{Cd} de los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F, las cuales mostraron un comportamiento similar al descrito a la isoterma de Langmuir, lo que indica una afinidad alta de esta fracción de los sitios activos del material por el Cd^{2+} en ambos pH, en el cual hay un aumento continuo de la adsorción del cadmio por parte de los adsorbentes hasta llegar al punto de saturación. En estas condiciones, se alcanza la máxima adsorción del ión metálico, es decir, se saturan los sitios de afinidad de los adsorbentes por el metal. En el caso del adsorbente MCM-41F, éste mostró una mayor capacidad de adsorción al retener

una elevada cantidad del ión, debido a que, al funcionalizar el material con el grupo tiol, se hace más selectivo a la hora del proceso de adsorción, puesto que el cadmio se une más fácilmente con la presencia de dichos grupos funcionales.

También, se puede observar el efecto del pH, donde a pH 2 el material tiene menos capacidad de adsorción. Esto puede deberse a la presencia del protón (H^+) el cual compite con los iones metálicos reduciendo los sitios activos, debido a la alta movilidad de este ión en comparación con la del metal.

Figura 16. Isothermas de adsorción de Langmuir para el cadmio en los adsorbentes sintetizados. (B1) MCM-41P y MCM-41F a pH 2, (B2) MCM-41P y MCM-41F a pH 5.

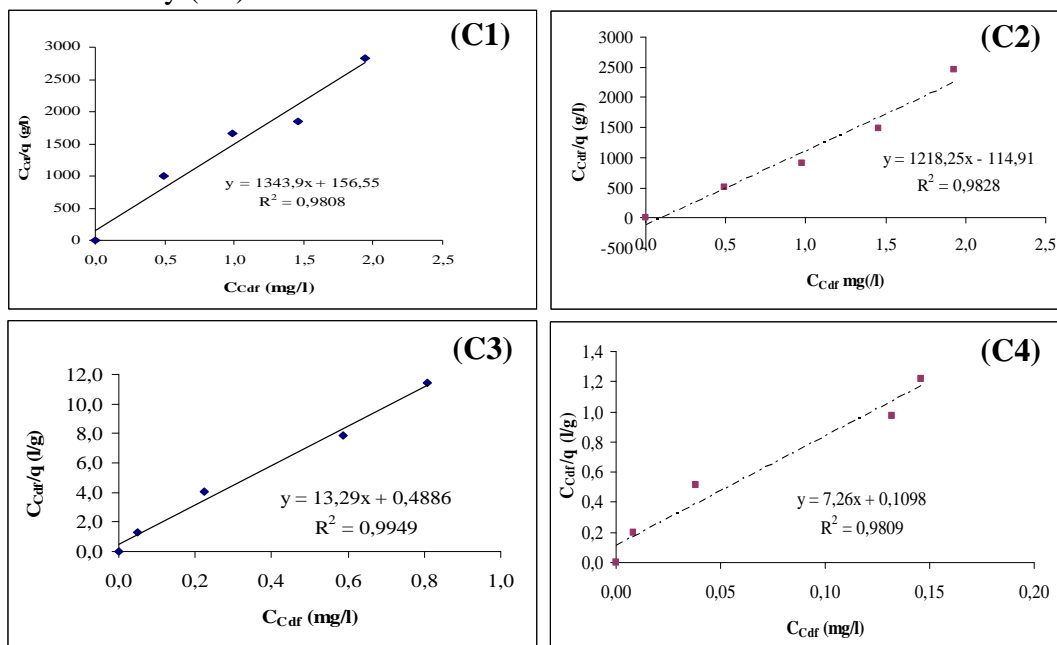


3.7.3 Determinación de los parámetros $Q_{máx}$ y K_L arrojados por el modelo de Langmuir para el cadmio

Los gráficos de los valores experimentales de la adsorción específica C_{car}/q como función de la concentración del ión cadmio para ambos pH y adsorbentes se muestran en la Figura 17, éstas representan la forma lineal de la ecuación de Langmuir, las cuales se ajustaron con un R^2 de 0,98 a 0,99, indicando que la adsorción del Cd^{2+} se puede interpretar razonablemente usando dicho modelo. De estos gráficos, se determinaron los valores de la máxima capacidad de adsorción ($Q_{máx}$) del cadmio en los adsorbentes sintetizados y la constante de equilibrio de adsorción (K_L), respectivamente.

De las diferentes ecuaciones de la recta para cada material a diferentes pH, se determinó que el adsorbente funcionalizado a pH 5 obtuvo un $Q_{\text{máx}}$ de 0,1376 mg/g y, a su vez, a pH 2 un $Q_{\text{máx}}$ de $8,22 \times 10^{-4}$ mg/g. Esto muestra que a pH menos ácidos hay mayor adsorción por los materiales. De igual manera, en el adsorbente puro óxido de silicio (MCM-41P). Se observó el mismo comportamiento, con un $Q_{\text{máx}}$ a pH 5 de 0,0752 mg/g, y $7,44 \times 10^{-4}$ a pH 2. Estos valores son menores en comparación a los del material MCM-41F, debido a la selectividad de éste por los grupos tioles. Cabe destacar que la elevada área superficial determinada por el modelo de BET para estos materiales, también, contribuye considerablemente, debido a que a mayor superficie de contacto mayor es la adsorción.

Figura 17. Representación lineal del modelo de Langmuir para el cadmio en los adsorbentes sintetizados. C_{Cd}/q Vs C_{Cd} (C1) MCM-41P2, (C2) MCM-41F2, (C3) MCM-41P5 y (C4) MCM-41F5.

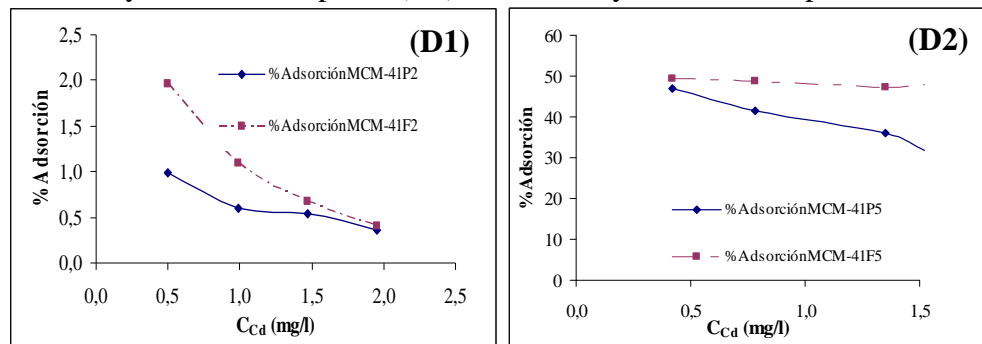


3.7.4 Porcentajes de adsorción para el cadmio

En la Figura 18 se muestran los porcentajes de adsorción del cadmio. Se puede apreciar que, a medida que aumenta la concentración disminuye el porcentaje de

adsorción. Esto se debe a que los sitios activos que contienen los adsorbentes en los poros ya están ocupados y, por ello, no ocurre más retención por parte del ión Cd^{2+} . Se obtuvo un mayor porcentaje de adsorción a pH 5 de 49,51 en el MCM-41F y 46,89 en el MCM-41P. Sin embargo, a pH 2, ambos materiales arrojaron un porcentaje mucho menor, de 1,96 y 0,99%, respectivamente. Esto corrobora la influencia del pH en el proceso de adsorción, en el cual las soluciones se ven afectadas considerablemente.

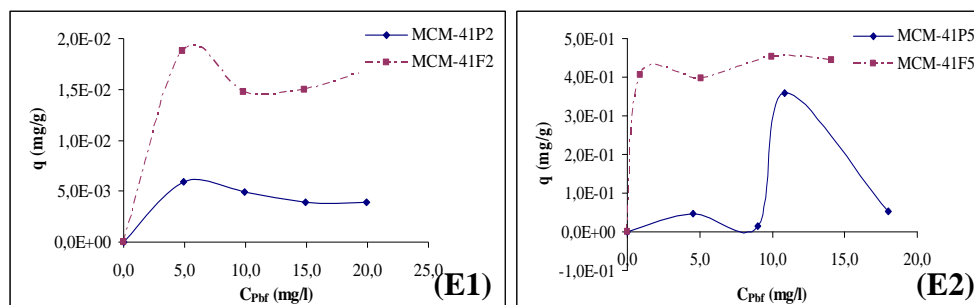
Figura 18. Porcentaje de adsorción para el cadmio en los adsorbentes sintetizados. (D1) MCM-41P y MCM-41F a pH 2, (D2) MCM-41P y MCM-41F a pH 5.



3.7.5 Isotermas de adsorción de Langmuir para el plomo

La adsorción del Pb^{2+} por los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F a pH 2 y 5, también se pudieron describir empleando la isoterma de adsorción de tipo Langmuir mostradas en la Figura 19, donde se asume que la superficie del adsorbente tiene un específico número de sitios, los cuales son capaces de reaccionar y enlazarse con una molécula de la solución, en el cual q Vs C_{Pbf} representa un equilibrio real entre el plomo adsorbido y los materiales.

Figura 19. Isotermas de adsorción de Langmuir para el plomo en los adsorbentes sintetizados. (E1) MCM-41P y MCM-41F a pH 2, (E2) MCM-41P y MCM-41F a pH 5.



De igual manera, la competencia del protón H^+ con el metal pesado en solución puede llevarse acabo a bajos niveles de acidez, mostrando que la capacidad de adsorción (q) aumenta a valores de pH altos, lo que significa la ausencia de protones permitiendo que el ión Pb^{2+} pueda ligarse más fácil a la superficie de los sitios disponibles en el adsorbente.

La incongruencia que presenta la isoterma de adsorción en el grafico (E2) para el material MCM-41P a pH 5 puede ser debido a que en esta fracción del adsorbente el número específico de sitios activos era limitado, dando como resultado la incapacidad de reaccionar y enlazarse con las moléculas de la solución, en este caso el ión plomo. La deficiencia de sitios disponibles para la retención apreciable del metal en los poros del adsorbente se puede deber a la escasez de grupos hidroxilos en la superficie de las paredes porosas, debido a la remoción de la población de grupos silanol en el paso de la calcinación cuando se realizó la síntesis de dicho material.

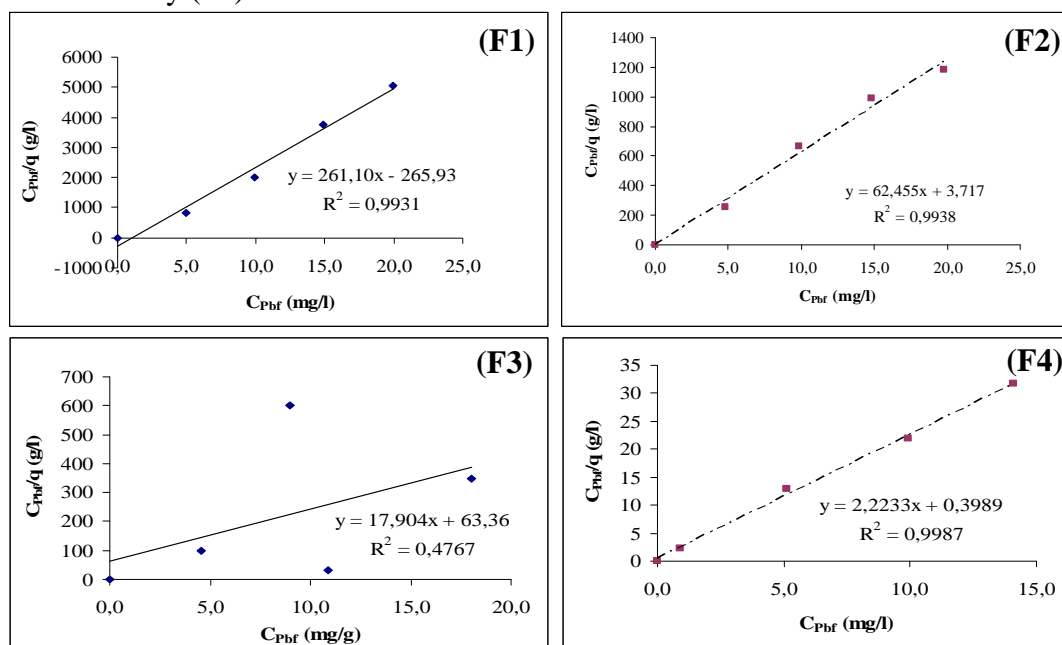
3.7.6 Determinación de los parámetros $Q_{\text{máx}}$ y K_L arrojados por el modelo de Langmuir para el plomo

El grado de correlación de los datos con respecto al modelo de Langmuir describió adecuadamente la adsorción del Pb^{2+} por los materiales MCM-41 puro de

óxido de silicio y funcionalizados como se muestra en la Figura 20. La representación lineal para cada adsorbente a diferente pH arrojaron $R^2 = 0,9$ a excepción del MCM-41P5 que reflejó un R^2 igual a 0,4767, producto de la ausencia y cantidad de grupos funcionales superficiales que actúan como sitios activos.

De los resultados de este experimento se mostró una capacidad de adsorción $Q_{\text{máx}}$ de 0,4497 mg/g a pH 5 en el adsorbente funcionalizado y de 0,0558 mg/g para el MCM-41 puro de óxido de silicio, y a pH 2 0,0160 y $3,8298 \times 10^{-3}$ en ambos materiales, respectivamente.

Figura 20. Representación lineal del modelo de Langmuir para el plomo en los adsorbentes sintetizados C_{Pbf}/q Vs C_{Pbf} (F1) MCM-41P2, (F2) MCM-41F2, (F3) MCM-41P5 y (F4) MCM-41F5.



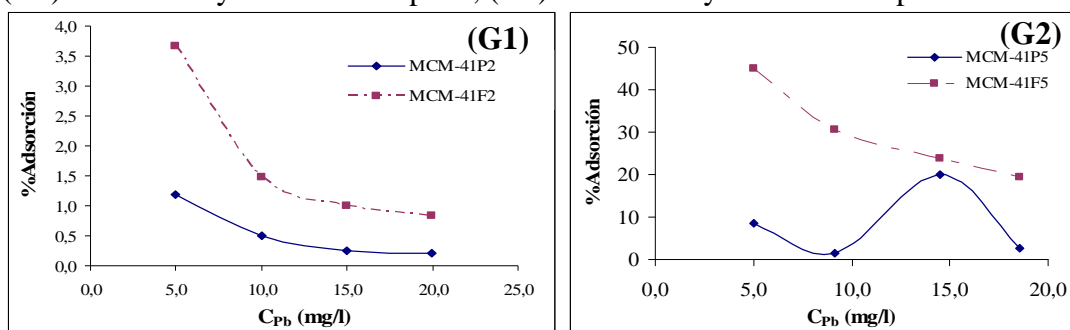
3.7.7 Porcentajes de adsorción para el plomo

En la Figura 21, correspondiente al porcentaje de adsorción para el plomo, se corrobora el efecto de que a mayor concentración se ocupan los sitios de adsorción y se hace más difícil que el ión metálico Pb^{2+} encuentre sitios vacíos en el adsorbente,

por lo que dicha curva tiende a decrecer a concentraciones más elevadas del adsorbato. Los menores porcentajes de adsorción fueron a concentraciones elevadas.

La estructura mesoporosa funcionalizada (MCM-41F) a pH 5 arrojó un porcentaje de adsorción de 45,11%, y, a su vez, a pH 2 el porcentaje de adsorción para este adsorbente fue de 3,66%, a las concentración más baja, y análogamente un 8,52% y un 1,18% para la estructura silicia sin funcionalizar (MCM-41P) a ambos pH.

Figura 21. Porcentaje de adsorción para el plomo en los adsorbentes sintetizados. (G1) MCM-41P y MCM-41F a pH 2, (G2) MCM-41P y MCM-41F a pH 5.



3.7.8 Isotermas de adsorción de Langmuir para el mercurio

En los resultados de los experimentos de adsorción para el ión Hg^{2+} a pH 2 y 5 en los adsorbentes sintetizados la isoterma de adsorción no se modeló al considerar la ecuación de Langmuir, al graficar q Vs C_{Hg} , en la cual se debe describir que a medida que se ocupan los sitios activos hay menor retención del ión metálico, por lo que la curva tiende a la horizontalidad a medida que las concentraciones son más altas. Lo descrito anteriormente no se observó en el estudio del proceso de adsorción para el mercurio, debido a que las medidas de concentraciones finales resultaron casi constantes de 0,0001 a 0,0006 mg/l en todos los casos y, por consiguiente, las graficas no mostraron la tendencia descrita por la isoterma de Langmuir. Es por ello

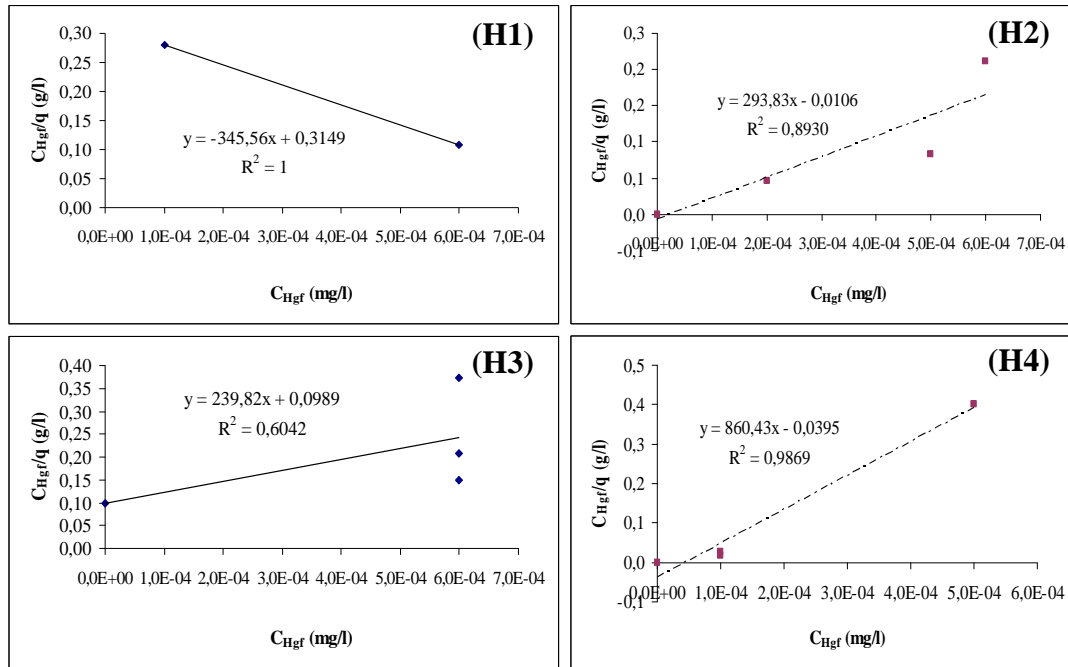
que no se muestran las graficas q Vs $C_{Hg^{2+}}$, para el mercurio en los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F a pH 2 y 5.

En este estudio, se mostró que la capacidad de adsorción fue independiente del pH y los materiales utilizados en un rango de concentraciones de 0,01; 0,02; 0,03 y 0,05 ppm, para cada caso en particular se determinaron las cantidades de mercurio adsorbidos por el adsorbente MCM-41 puro óxido de silicio y funcionalizado. Además, los porcentajes de adsorción como se muestran en el apéndice B de la Tabla 9 a la 12.

El no cumplimiento de la isoterma de Langmuir (q Vs $C_{Hg^{2+}}$) no necesariamente significa que la hipótesis del modelo no puede verificar el proceso de adsorción, ya que al graficar $C_{Hg^{2+}}/q$ Vs $C_{Hg^{2+}}$, para cada experimento, éstos mostraron una linealidad con un R^2 aceptable, lo que permitió determinar en cada caso la cantidad máxima de Hg^{2+} adsorbida ($Q_{máx}$) y la constante de Langmuir (K_L) mediante la ecuación de la recta. Estas graficas se muestran en la Figura 22.

De igual manera, este estudio reflejó que el MCM-41F a pH 5 arrojó un $Q_{máx}$ de $1,16 \times 10^{-3}$ mg/g y a pH 2 un valor de $3,40 \times 10^{-3}$ mg/g, en cambio con el material MCM-41 puro óxido de silicio fue de $4,17 \times 10^{-3}$ y $2,89 \times 10^{-3}$ mg/g a los diferentes pH respectivos. Las pequeñas diferencia en estos resultados es debido a la gran actividad del mercurio por los materiales y la poca disponibilidad de éstos en el medio, para poder ser adsorbidos.

Figura 22. Representación lineal del modelo de Langmuir para el mercurio en los adsorbentes sintetizados. C_{Hg}/q Vs C_{Hg} (H1) MCM-41P2, (H2) MCM-41F2, (H3) MCM-41P5 y (H4) MCM-41F5.



Considerando que el rango de concentraciones preparadas de mercurio se vió limitada al realizar el proceso de adsorción, se tuvo la necesidad de preparar un rango mayor de concentraciones, en este caso fue de 5, 20 y 50 ppm de mercurio. Sólo a pH 5, debido a que a este pH ya se ha verificado la mayor capacidad de retención por parte de los adsorbentes en los iones estudiados.

Los resultados obtenidos en este caso particular mostró que el MCM-41P cumplió con la isoterma descrita por Langmuir, pero no ocurrió lo mismo para el adsorbente funcionalizado, en el cual el comportamiento del proceso adsorción fue bastante activo, y las concentraciones finales al ser analizadas fueron casi invariables como se muestra en la siguiente Tabla 7.

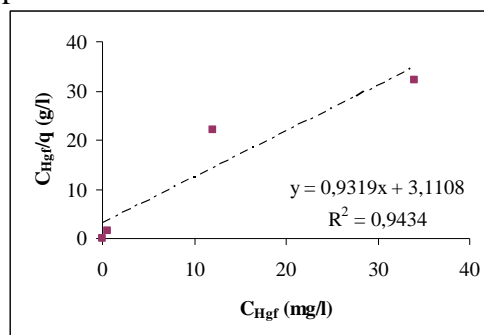
Tabla 7. Concentraciones iniciales y finales para el mercurio a pH 5 en MCM-41P y MCM-41F en un rango de concentraciones mayores.

C_{Hg0} (mg/l)	MCM-41P C_{Hgf} (mg/l)	MCM-41F C_{Hgf} (mg/l)
0	0	0
3,650	0,500	0,007
17,500	12,000	0,005
45,000	34,000	0,007

Para este caso, la grafica 23 de C_{Hgf}/q Vs C_{Hgf} del MCM-41P se obtuvo un $Q_{m\acute{a}x}$ de 1,07 mg/g debido a que el R^2 de la ecuación lineal arrojó un valor de 0,94 con un porcentaje de adsorción de 49,99%.

Para el MCM-41F la linealidad al graficar C_{Hgf}/q Vs C_{Hgf} no fue confiable, por ello se vió en la necesidad de una repetición para este material, tomándose un rango de concentración de 5, 50 y 100 ppm de mercurio.

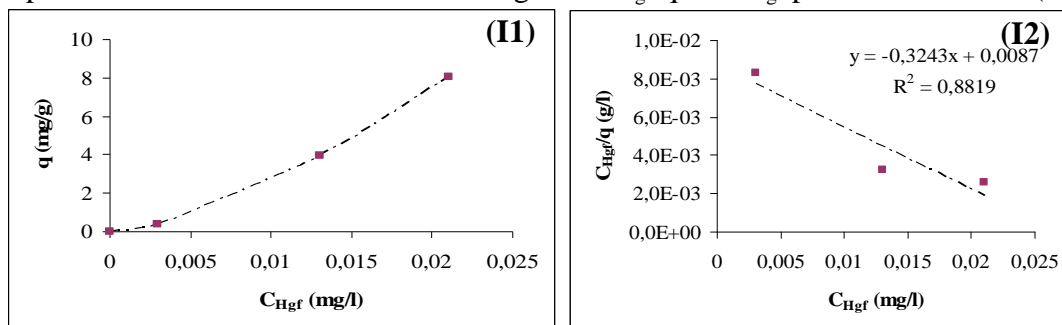
Figura 23. Representación lineal del modelo de Langmuir para el mercurio, C_{Hgf}/q Vs C_{Hgf} en el MCM-41P a pH 5.



En este proceso de adsorción sí se logró observar el cumplimiento del modelo de Langmuir, aunque todavía no se alcanza la máxima saturación del material, puesto que como se puede observar en la grafica (I1) de la Figura 24, todavía no se muestra una tendencia constante y horizontal a concentraciones altas producto de la saturación del material. Esto quiere decir que todavía este adsorbente tiene la capacidad de ligar

más iones metálicos en sus poros. La cantidad máxima de Hg^{2+} adsorbido para este ensayo fue de 3,08 mg/g en su forma lineal.

Figura 24. Isotherma de adsorción para el mercurio a concentraciones elevadas (I1) y representación lineal del modelo de Langmuir C_{Hgf}/q Vs C_{Hgf} para el MCM-41F (I2).



Es importante destacar que en el caso particular del ión mercurio hay una mayor captación de dicho metal por el adsorbente, debido a la alta actividad y selectividad producto de la funcionalización con el grupo tiol, esto concuerda con reportes bibliográficos de trabajos similares (44), donde especifican la alta afinidad de los Hg^{2+} enlazados a estos grupos inmovilizados y la poca afinidad hacia otros iones metálicos.

3.7.9 Energía libre de Gibbs

Otro de los parámetros determinados en este estudio fue la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG).

En el cálculo de los valores de ΔG mostrados en la Tabla 8, se puede observar que la mayoría de los procesos de adsorción de los metales estudiados en los adsorbentes la reacción ocurrió de manera espontánea, debido al signo negativo que arrojaron dichos cálculos.

En el caso particular del proceso de adsorción para el plomo en los materiales MCM-41P y MCM-41F a pH 2, el signo del valor de la energía libre de Gibbs fue positivo, mostrando esto que bajo estas condiciones el ión plomo no se enlaza a los sitios activos de manera espontánea.

Tabla 8. Energía libre de Gibbs para los adsorbentes, MCM-41 puro óxido de silicio y funcionalizados a pH 2 y 5.

Adsorbentes y metal	Energía libre de Gibbs ΔG (kJ/K.mol) a pH 2	Energía libre de Gibbs ΔG (kJ/K.mol) a pH 5
Cd-MCM41P	-5,308	-5,825
Cd-MCM41F	-8,156	-10,350
Pb-MCM-41P	0,045	-6,967
Pb-MCM-41F	3,132	-4,243
Hg-MCM-41P	-17,280	-25,253
Hg-MCM-41F	-19,245	-24,665
*Hg-MCM-41P	---	2,976
*Hg-MCM-41F	---	-13,494
**Hg-MCM-41F	-8,934	---

Repeticiones: *Medidas en un rango de C_{Hg} de 5, 20 y 50 ppm. **Medidas en un rango de C_{Hg} de 5, 50 y 100 ppm

Es importante destacar que los valores de ΔG para el mercurio fueron mucho más negativos, lo que verifica la espontaneidad del enlace del Hg^{2+} por los grupos silanol y tiol de los materiales y su alta afinidad hacia éstos. Para el caso de *Hg-MCM41P, el valor de la energía libre de Gibbs fue positivo señalando esto que a concentraciones más altas y pH ácidos no hay espontaneidad de la reacción por el material MCM-41 puro de óxido de silicio, al contrario ocurrió para *Hg-MCM41F y el **Hg-MCM41F, donde los procesos fueron espontáneos.

En general, los resultados de este estudio de adsorción permitieron inferir que la uniformidad porosa de la mesoestructura de los adsorbentes sintetizados es responsable del comportamiento selectivo de adsorción de iones metálicos, debido a su alta área superficial, tamaño y volumen de los poros, que éstos arrojaron. Dichos

parámetros fueron cruciales para la captación de los iones cadmio, mercurio y plomo, además de la influencia del pH, el cual también fue un parámetro estudiado, donde a pH 5 ocurrió mayor adsorción de los iones en el proceso de adsorción.

La capacidad del Cd^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} para enlazarse con los grupos silanol fue menor que con los grupos tioles, explicándose esto como la incapacidad termodinámica de estos iones para coordinarse en los espacios confinados de los canales porosos, lo que se ve evidenciado en los valores de ΔG , donde fueron menores para el caso cuando se utilizó el MCM-41 puro óxido de silicio (donde el sitio activo es el grupo silanol).

La efectividad de tales adsorbentes para enlazar iones metálicos se le atribuye a la química compleja entre el ligando (sitio activo) y el metal. La especificidad de un ligando particular hacia objetivos iónicos de metales pesados resultan de una interacción convencional ácido-base entre ambos. Los metales de transición, entre los cuales se encuentran la mayoría de los metales pesados, se caracterizan por su habilidad para enlazarse con ligandos que poseen pares de electrones libres, en busca de sus vacantes o parcialmente llenos orbitales *d*. Además, los grupos funcionales en solución acuosa se ven fuertemente afectados por el pH del medio, demostrándose esto, en este trabajo de investigación, donde los metales tienden a estar disponibles a pH no muy ácidos.

CONCLUSIONES

Se verificó la estructura ordenada del material MCM-41 puro óxido de silicio a través de DRX, al aparecer las señales características en los planos (100), (110), (200) y (210), confirmando así la estructura hexagonal del material.

Por el modelo de BET para la adsorción física de nitrógeno, se determinó el área superficial de los materiales, con una disminución considerable para el MCM-41F, producto de la incorporación del grupo tiol.

Por FRIR y RMN de carbono 13 se caracterizó en material MCM-41 funcionalizado al aparecer las señales características de los enlaces del grupo Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH.

Por micrografía electrónica de transmisión se determinó la existencia de la simetría hexagonal de la estructura mesoposora con orificio de forma de gusano.

Se obtuvieron isothermas de adsorción satisfactorias y valores experimentales de $Q_{\text{máx}}$ y K_L en los casos de cadmio mercurio y plomo en ambos materiales y a los diferentes pH, cumpliéndose así la aplicación del modelo descrito por Irving Langmuir.

La adsorción fue más selectiva con el material MCM-41 funcionalizado en el análisis de adsorción en las soluciones de cadmio mercurio y plomo.

Se verificó la influencia del pH sobre la adsorción de los diferentes iones estudiados en la adsorción de los materiales sintetizados, mostrando una mayor

adsorción a pH 5, producto de la disminución de iones H^+ en solución, ya que a pH muy ácidos este ión tiende a reducir los sitios activos debido a su alta movilidad.

El decrecimiento del porcentaje de adsorción al aumentar la concentración del metal en solución se debe a que los sitios activos del poro en los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F ya están ocupados. En del mercurio la adsorción fue muy activa y no se observó este comportamiento.

Se determinó mediante el cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs que la mayoría de las reacciones metal-ligando intraestructural fueron procesos espontáneos

Los procesos de adsorción estudiados permitieron demostrar que bajo las condiciones estudiadas, los metales obtuvieron el siguiente orden de captación: $Hg > Pb > Cd$.

La importancia de mejorar los sitios activos del material de partida permitió mayor adsorción de los metales en estudio.

Este estudio demostró que los materiales sintetizados, representan una ventaja importantísima para ser aplicados en el medio ambiente en la contaminación de aguas por metales como el cadmio, plomo y en especial el mercurio, los cuales son ampliamente utilizados en la actualidad por el hombre.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bowen, D. 1973. Air pollution. *J. Am. Chem. Soc.*, 22: 37-44.
2. Ewing, B. y Pearson, J. 1974. Lead in the environment. *Env. Sci. & tech.*, 3: 1-116.
3. Liu, S. y Suflita, J. 1993. Ecology and evolution of microbial populations for bioremediation. *Trends Biotechnol.*, 11: 344-352.
4. Ochiai, E. 1987. *General principles of biochemistry of the elements*. Plenum Press, New York.
5. Adriano, D. 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag, New York.
6. Sadiq, M. 1992. *Toxic metal chemistry in marine environments*. Maecel Dekker, Inc., New York.
7. Passow, H.; Rothstein, A. y Clarkson, T. 1961. The general pharmacology of heavy metals. *Pharmacol.Rev.* 13: 185-224.
8. Atkinson, B.; Bux, F. y Kassan, H. 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water S.A.* 24: 129-135
9. Loring, D. 1991. Normalization of heavy metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES. J. Mar. Sci.*, 48: 101-116
10. Ahumada, R. 1994. Nivel de concentración e índice de bioacumulación para metales pesados (Cd, Cr, Hg, Ni, Cu, Pb y Zn) en tejidos de invertebrados bénticos de Bahía, San Vicente, Chile. *Rev. Biol. Mar.*, 29(1): 77-87.
11. Pavón, T.; Campos, E. y Olguín, M. 2000. Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heilandita. *Sci. ergo. Sum.*, 7(3): 251-252.
12. Parker, R. 1964. Composition of earth's crust. U.S. Geological survey professional paper 440-D, p.D. 15.
13. USPHS. 1997. Toxicological profile for cadmium on CD-ROM. Agency for toxic substances and disease registry. U.S. Public health service.
14. World health organization. 1992. Cadmium. Environmental health criteria. 135.
15. Gerlach, S. 1981. Marine pollution. Diagnosis and therapy. Springer-Verlang, Berlín.
16. Butler, C. y Timperley, M. 1996. Fertilized farmland as a source of cadmium in oysters. *Sci. total environ.*, 181: 31-44.
17. Kothny, E. 1973. The three phase equilibrium of mercury en nature, trace element in the environment. *Am. Chem. Soc.*, 123: 48-80.
18. Jun, U. 1975. Mercury pollution problem 1, the news letter from polluted Japan, Faculty of urban engg. Univ. of Tokyo, special issue.
19. Abelson, P. 1970. Methyl mercury. *Sciencie*, 169(3): 237.
20. Loforth, G. 1969. Ecol. Res. Comm. Bull. N° 4, Swedish Nature Science research council, sveringen 166 VIII, S-113 46, Stockholm, Sweden.

21. Bakir, F.; Damluji, S.; Amin-Zaki, L.; Murtadha, M.; Khalidi, A.; Al.Rawi, N.; Tikriti, H.; Dhahir, H.; Clrarkson, T. y Smith. J. 1973. Methylmercury poisoning in Iraq. *Science*. 181(4096): 230-141.
22. Contaminación mercurial por la planta de cloro-soda de la petroquímica de Morón (Pequiven). El Nacional, 22 de septiembre de 1979.
23. Suarez, J. resumen, XXV, N° 311, pag. 23.
24. Demayo, A.; Taylor, M.; Taylor, K. y Hodson, P. 1984. Toxic effect of lead and lead compounds on human health, aquatic, wildlife, and live-stok CRC. *Crit. Environ, control*, 12: 257-305.
25. Moore, J. y Ramammorthy, S. 1984. *Heavy metals in natural waters*. Springer-Verlag, New York. Pag. 268.
26. Centers for Disease Control.1991. Preventing lead poisoning in young children. Atlanta, Georgia, U.S. Department of health and human services, Public Health Service.
27. Scoullous, M. 1986. Lead in coastal sediments: the case of the Elefsis Gulf, Greece. *Sci. total. Environ.*, 49: 199-219.
28. Rainbow, P. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Mar. Poll. Bull.*, 31(4): 183-192.
29. Nrigu, J. 1988. A silenc epidemic of environmental metal poisoning. *Environ. Pollut.*, 50: 139-161.
30. Pérez, D.; Sierra, I. y Fajardo, M. 2003. *Preparación de materiales adsorbentes de Hg (II) con fines analíticos y aplicaciones medioambientales*. Colección Ciencias Experimentales y Tecnología.
31. Uribe, T.; Rojas, N. y Moreno, J. 2005. Lodos industriales: basura utilizable. <<http://ciencias.uniandes.edu.co/pdf/lodos05.pdf>>. 16/03/07.
32. Bolívar, C.; Scott, C.; Scaffidi, A.; Hernández, G.; Pardey, A.; Brito, F.; Baricelli.; Lujano, E.; López, F. y Imbert, F. Desarrollo de adsorbentes para la remoción de metales pesados en efluentes industriales. <<http://strix.ciens.ucv.ve/~ccpetpeq/V6.htm> > 29/03/07.
33. Wilson, S.; Lok, B.; Messina, C.; Cannan, T. y Flanigen, E. 1982. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 1146-1147.
34. Lok, B.; Messina, C.; Lyle, R.; Gajek, R.; Cannan, T. y Flanigen, E. 1984. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 6092-6093.
35. Fuentes, G. *1er curso iberoamericano sobre Tamices Moleculares*. Caracas Venezuela.
36. Bastardo, E. 1997. *Synthesis and characterization of modified mesoporous molecular sieves*. Trabajo certificado de doctorado. Departamento de Química, Universidad de Cambridge, Cambridge, Reino Unido.
37. Torres, L.; Escalante, E.; Machado, F.; Sazo, V.; Urbina, C. y González, G. 2003. *Efecto de las condiciones de síntesis de tamices moleculares tipo Al-*

- MCM-41 sobre sus propiedades texturales y morfológicas*. Trabajo especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
38. Manba, S.; Mochizuki, A. y Kito, M. 1998. Preparation of highly ordered MCM-41 with docosyltrimethylammonium chloride (C₂₂TMACl) as a template and fine control of its pore size. *Stud. in surf. Sci. catal.*, 117: 257-264.
 39. Bibby, A. y Mercier, L. 2002. Mercury (II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres. *Chem. Mater.*, 14: 1591-1597.
 40. Vartuli, J.; Shih, A.; Kresge, C. y Beck, J. 1998. Potencial applications for M41S type mesoporous molecular sieves. *Stud. in surf. Sci. catal.*, 117: 13-19.
 41. Van Rhijn, W.; De Vos D.; Bossaert, W.; Bullen, J.; Wouters, B.; Grobet, P. y Jacobs, P. 1998. Sulfonic acid bearing mesoporous materials as catalysts in furan and polyol derivatization. *Stud. in surf. Sci. catal.*, 117: 183-190.
 42. Khushalani, D.; Kuperman, A.; Coombs, N. y Ozin, M. 1996. Mixed surfactant assemblies in the synthesis of mesoporous silicas. *Chem. Mater.*, 8: 2188-2193.
 43. Feng, X.; Fryxell, G.; Wang, L.; Kim, A.; Liu, J. y Kemner, K. 1997. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. *Science*, 276: 923-926.
 44. Brown J.; Mercier L. y Pinnavaia T. 1998. Selective adsorption of Hg²⁺ by thiol-functionalized nonporous silica. *Chem. Commun.*, 1999: 69-70.
 45. Mercier, L. y Pinnavaia, T. 1998. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg (II) uptake. *Env. Sci. & tech.*, 32: 2749-2754.
 46. Van Bekkum, H. y Kloetstra, K. 1998. New organic chemical conversions over MCM-41 type materials. *Stud. in surf. Sci. catal.*, 117: 171-180. Moller, K y Bein, T. 1998. Internal modification of ordered mesoporous hosts. *Stud. in surf. Sci. catal.*, 117: 53-63. Atkins, P. 1991. *Fisicoquímica*. Tercera edición. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, S.A.
 49. Restrepo, A. 2003. Fenómenos de superficie, adsorción. <<http://html.rincondelvago.com/adsorcion.html>>. 15/5/07.
 50. Glasstone, S. 1986. *Tratado de Química Física*. Segunda edición. Editorial Médico Quirúrgica.
 51. Ball, D. 2004. *Fisicoquímica*. Editorial Thomson, Mexico D.F.
 52. Tubert, I. y Talanquer, V. 1997. Para saber, experimentar y simular: Sobre adsorción. *Educación Química*, 8(4): 186-190.
 53. Putgeirter, J. 1991. Adsorption of methylene blue on activated carbon. *J. Chem. Educ.*, 68(4): 349-350.
 54. Shoemaker, D. 1972. *Experiments in physical chemistry things*. Mc-Graw Hill.
 55. Urquiza, M. 1969. *Experimentos de fisicoquímica*. Primera edición. Editorial Limusa-Wiley, S.A. Mexico, D.F.
 56. Durán, A. 2004. Efecto de la temperatura en la adsorción de Zn²⁺ sobre la montmorillonita sódica. *Rev. Fac. Agron.*, 30 (1): 39-47.

57. Erdem, E.; Karpina, N. y Donat, R. 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolite. *J. of C. interf.*, 280: 309-314.
58. Beck, J.; Vartuli, C.; Roth, W.; Leonowicz, M.; Kresge, C.; Schmitt, K.; Chu, C.; Olson, D.; Sheppard, E.; McCullen, S.; Higgins, J. y Schelenker, J. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 10834-10843.
59. Skoog, D. y Learly, J. 1994. *Análisis instrumental*. Cuarta edición. McMrw. Hill. Interamericana de España, S.A.
60. Skoog, W. y James, D. 1997. *Principios de química analítica*. Cuarta Edición. Editorial Reverte, S.A.
61. Jenkins, R. y Zinder, R. 1996. *Introduction to X-ray power diffractometry*. John Wiley. New Cork.
62. Brumauer, S.; Emmet, P. y Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem.* 60: 309-315.
63. Gregg, S. y Sing, K. 1982. *Adsorption, area and porosity*. Segunda edición. Academic Press, London.
64. Ross, S. y Oliver, J. 1964. *On physical adsorption*. Intersciencie. Ed., London.
65. Moecillo, J. 1981 *Espectroscopía infrarroja*. Programa regional de desarrollo científico y técnico. Madrid España.
66. Hidalgo, B. 2003. *Introducción a la microscopía electrónica de transmisión curso teórico-práctico*. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas. Universidad de Oriente, Cumaná.
67. http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_resonancia_magn%C3%A9tica_nuclear 19/04/08. Enciclopedia libre Wikipedia.

GLOSARIO

Absorción: es una mezcla o interpenetración de dos sustancias, es decir, la penetración de un sustrato en la masa de un adsorbente.

Adsorbato: moléculas o átomos que se adsorben.

Adsorbente: superficie donde ocurre la adsorción (sustrato).

Adsorción física: consiste en un enlace débil originado por las fuerzas de van der Waals, y en principio no hay una redistribución de carga en la molécula/átomo y la superficie.

Adsorción química: implica un cambio sustancial en la densidad electrónica entre sustrato y adsorbato. La naturaleza del enlace puede ser intermedia entre iónico y covalente.

Adsorción: proceso por el cual una molécula se une a la superficie de otra fase.

Bioacumulación: significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente.

Biomagnificación: es un proceso que se produce a nivel del ecosistema.

Cadmio: metal de transición que se obtiene como producto secundario durante la extracción del zinc. Símbolo: Cd; p.f.: 320,9°C; p.e.: 765,0°C; d.r.: 8,65; np: 48; m.a.r: 112,40.

Concentración: cantidad de una sustancia dada en una unidad establecida de una mezcla, solución o mineral.

Contaminación: acumulación en los distintos medios naturales (atmósfera, suelo y agua) de una serie de productos relacionados con la actividad humana y que alteran las características propias de estos medios, modificando gravemente el equilibrio general de la biosfera.

Desorción: proceso de remoción, en el cual una molécula deja la superficie del material donde se encontraba.

Especiación: es la forma química en que se pueden encontrar los metales en el medio ambiente.

Espectroscopía: observación por medio de un dispositivo óptico (espectroscopio) de la longitud de onda e intensidad de una radiación electromagnética (luz) absorbida o emitida por varios materiales.

Funcionalización: acción de incorporar grupos a un material en sus cavidades, las cuales le permiten una mejor aplicación y ventaja.

Isoterma de adsorción: es la representación gráfica de la relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante.

Materiales Porosos: sólidos que contienen poros, cavidades o canales disponibles para la difusión de sustratos, con un amplio diámetro de poros, los cuales tienen una gama de aplicaciones industriales.

Mercurio: metal de transición que aparece naturalmente como cinabrio (sulfuro de mercurio II). Símbolo: Hg; p.f.: $-38,4^{\circ}\text{C}$; p.e.: $357,0^{\circ}\text{C}$; d.r.: 13,6; np: 80; m.a.r: 200,59.

Mesofase: forma estructural perteneciente a la mesoestructura de un material

Metales pesados: son aquellos elementos que tienen una densidad igual o superior a 5 g/cm^3 cuando están en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo los metales alcalinos y alcalinos-terreos). En general se definen de acuerdo a la densidad, masa molecular y número atómico.

Micela: partícula coloidal cargada eléctricamente, generalmente de naturaleza orgánica compuesta por la adición de moléculas grandes.

Plomo: elemento metálico suave, denso, insípido y gris. Símbolo: Pb; p.f.: $327,4^{\circ}\text{C}$; p.e.: $1725,0^{\circ}\text{C}$; d.r.: 11,4; np: 82; m.a.r: 207,19.

Recubrimiento: medida de la extensión de la adsorción de especies en una superficie. Se suele hablar del factor recubrimiento, que representa la proporción de sitios ocupados respecto a los totales.

Selectividad: propiedad que tiene los materiales para favorecer en mayor medida la actividad del mismo en condiciones determinadas.

Surfactante: compuesto formado por una parte hidrofóbica, por lo general una cadena hidrocarbonada y una parte hidrofílica o parte iónica que está en contacto con el agua.

Tamiz macroporoso: estructuras moleculares con diámetro de poros superiores a los 2 nm.

Tamiz mesoporoso: estructuras moleculares con diámetro de poros comprendidos entre 2-50 nm.

Tamiz microporoso: estructuras moleculares con diámetro de poros inferiores a los 2 nm.

Toxicidad: facultad de una sustancia de dañar los tejidos vivos cuando ha alcanzado lugares susceptibles dentro del cuerpo o sobre él.

APÉNDICES

Apéndice A

Tabla A1. Lista de materiales, gases y reactivos utilizados en el desarrollo de este trabajo de investigación.

Reactivos	Materiales
Ácido clorhídrico	Agitadores de vidrio y magnéticos
Ácido nítrico	Balanza
Ácido sulfúrico	Balones aforados
Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio	Beakers
Cadmio analítico	Cilindros graduados
Cloroformo	Cocinillas
Glicerina	Embudos Büchner y Hirsch
Hidróxido de sodio	Equipo de absorción atómica
Hidróxido de tetrametilamonio	Erlenmeyers
Plomo analítico	Espátulas
Mercurio analítico	Kitasatos
Sílice	Mufla
	Papel de Filtro
	pHmetro
	Pipetas
	Pro-pipetas
	Soportes
	Termómetros
	Viales
	Vidrios de reloj

Apéndice B

Tabla B1. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el cadmio a pH 2 en MCM-41P.

C_{Cdo} (mg/l)	C_{Cdf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Cdf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
0,500	0,495	0,5061	$4,9397 \times 10^{-4}$	1002,085	0,9879	0,9900
0,991	0,985	0,5062	$5,9265 \times 10^{-4}$	1662,026	0,5980	0,6017
1,468	1,460	0,5062	$7,9020 \times 10^{-4}$	1847,630	0,5382	0,5419
1,950	1,943	0,5104	$6,8573 \times 10^{-4}$	2833,476	0,3516	0,3576

*masa de MCM-41P pesados

Tabla B2. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el cadmio a pH 2 en MCM-41F.

C_{Cdo} (mg/l)	C_{Cdf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Cdf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
0,500	0,490	0,5126	$9,7541 \times 10^{-4}$	502,352	1,9508	1,9607
0,991	0,980	0,5062	$1,0865 \times 10^{-3}$	901,956	1,0963	1,0977
1,468	1,458	0,5080	$9,8425 \times 10^{-4}$	1481,328	0,6704	0,6765
1,950	1,942	0,5073	$7,8848 \times 10^{-4}$	2462,924	0,4043	0,4085

*masa de MCM-41F pesados

Tabla B3. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el cadmio a pH 5 en MCM-41P.

C_{Cdo} (mg/l)	C_{Cdf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Cdf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
0,419	0,049	0,5051	$3,6626 \times 10^{-2}$	1,3378	87,4138	46,89
0,784	0,225	0,5066	$5,5171 \times 10^{-2}$	4,0782	70,3721	41,62
1,349	0,589	0,5057	$7,5143 \times 10^{-2}$	7,8383	55,7030	36,04
1,521	0,809	0,5021	$7,0902 \times 10^{-2}$	11,4101	46,6155	31,88

*masa de MCM-41P pesados

Tabla B4. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el cadmio a pH 5 en MCM-41F.

C_{Cdo} (mg/l)	C_{Cdf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Cdf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
0,419	0,008	0,5027	$4,0879 \times 10^{-2}$	$19,5699 \times 10^{-2}$	97,5600	49,51
0,784	0,038	0,5019	$7,4317 \times 10^{-2}$	$51,1323 \times 10^{-2}$	94,7928	48,75
1,349	0,146	0,5032	$11,9534 \times 10^{-2}$	1,2214	88,6100	47,13
1,521	0,132	0,5132	$13,5327 \times 10^{-2}$	0,9754	88,9726	47,73

*masa de MCM-41F pesados

Tabla B5. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el plomo a pH 2 en MCM-41P.

C_{Pbo} (mg/l)	C_{Pbf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Pbf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
5,00	4,94	0,5043	$5,9488 \times 10^{-3}$	830,419	1,1897	1, 18
10,00	9,95	0,5056	$4,9446 \times 10^{-3}$	2012,288	0,4944	0,49
14,95	14,91	0,5046	$3,9635 \times 10^{-3}$	3761,793	0,2651	0,26
19,98	19,94	0,5060	$3,9525 \times 10^{-3}$	5044,820	0,1978	0,19

*masa de MCM-41P pesados

Tabla B6. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el plomo a pH 2 en MCM-41F.

C_{Pbo} (mg/l)	C_{Pbf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Pbf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
5,00	4,81	0,5063	$1,8763 \times 10^{-2}$	256,355	3,7527	3,66
10,00	9,85	0,5076	$1,4775 \times 10^{-2}$	666,666	1,4775	1,48
14,95	14,80	0,5021	$1,4937 \times 10^{-2}$	990,828	0,9990	0,99
19,98	19,81	0,5071	$1,6761 \times 10^{-2}$	1181,910	0,8389	0,84

*masa de MCM-41F pesados

Tabla B7. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el plomo a pH 5 en MCM-41P.

C_{Pbo} (mg/l)	C_{Pbf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Pbf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
5,00	4,535	0,5053	$4,6012 \times 10^{-2}$	98,561	9,2024	8,52
9,145	8,995	0,5012	$1,4964 \times 10^{-2}$	601,109	1,6360	1,61
14,495	10,890	0,5033	0,3581	30,407	24,7075	19,91
18,555	18,035	0,5020	$5,1792 \times 10^{-2}$	348,219	2,7913	2,72

*masa de MCM-41P pesados

Tabla B8. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el plomo a pH 5 en MCM-41F.

C_{Pbo} (mg/l)	C_{Pbf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Pbf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
5,00	0,890	0,5074	$40,5005 \times 10^{-2}$	2,197	81,0010	45,11
9,145	5,105	0,5097	$39,6311 \times 10^{-2}$	12,881	43,3360	30,64
14,495	9,950	0,5025	$45,2238 \times 10^{-2}$	21,994	31,1996	23,87
18,555	14,085	0,5028	$44,4510 \times 10^{-2}$	31,686	23,9560	19,41

*masa de MCM-41F pesados

Tabla B9. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el mercurio a pH 2 en MCM-41P.

C_{Hgo} (mg/l)	C_{Hgf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Hgf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
0,0124	0,0000	0,5001	$1,2397 \times 10^{-3}$	0	99,98	49,99
0,0185	0,0000	0,5017	$1,8437 \times 10^{-3}$	0	99,66	49,99
0,0367	0,0001	0,5005	$3,5664 \times 10^{-3}$	0,2803	99,73	49,96
0,0566	0,0006	0,5022	$5,5754 \times 10^{-3}$	0,10761	98,94	49,84

*masa de MCM-41P pesado

Tabla B10. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el mercurio a pH 2 en MCM-41F.

C_{Hgo} (mg/l)	C_{Hgf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Hgf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
0,0138	0,0000	0,5007	$1,3780 \times 10^{-3}$	0	99,860	50,00
0,0293	0,0006	0,5043	$2,8455 \times 10^{-3}$	0,2108	97,11	49,48
0,0443	0,0002	0,5015	$4,3968 \times 10^{-3}$	0,0454	99,25	49,88
0,0609	0,0005	0,5022	$6,0135 \times 10^{-3}$	0,0831	98,74	49,79

*masa de MCM-41F pesados

Tabla B11. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el mercurio a pH 5 en MCM-41P.

C_{Hgo} (mg/l)	C_{Hgf} (mg/l)	*masa (g)	q (mg/g)	C_{Hgf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
0,0168	0,0006	0,5028	$1,6109 \times 10^{-3}$	0,3724	95,89	49,09
0,0296	0,0006	0,5017	$2,8901 \times 10^{-3}$	0,2076	97,64	49,48
0,0412	0,0006	0,5013	$4,0494 \times 10^{-3}$	0,1481	98,28	49,63
0,0610	0,0000	0,5025	$6,0696 \times 10^{-3}$	0,0988	99,50	50,00

*masa de MCM-41P pesados

Tabla B12. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el mercurio a pH 5 en MCM-41F.

C_{Hgo} (mg/l)	C_{Hgf} (mg/l)	*masa(g)	q (mg/g)	C_{Hgf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
0,0130	0,0005	0,5007	$1,2482 \times 10^{-3}$	0,4005	96,01	49,01
0,0279	0,0000	0,5026	$2,7755 \times 10^{-3}$	0	99,48	50,00
0,0394	0,0001	0,5022	$3,9127 \times 10^{-3}$	0,0255	99,30	49,94
0,0557	0,0001	0,5025	$5,5323 \times 10^{-3}$	0,0180	99,32	49,56

*masa de MCM-41F pesados

Tabla B13. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el mercurio a pH 5 en MCM-41P en un rango de concentraciones de 5, 20 y 50 ppm.

C_{Hgo} (mg/l)	C_{Hgf} (mg/l)	*masa(g)	q (mg/g)	C_{Hgf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
3,6503	0,5	0,5114	0,3079	1,6239	84,37	46,32
17,500	12,0	0,5058	0,5436	22,0750	31,06	23,91
45,000	34,0	0,5189	1,0599	32,0784	23,55	19,64

*masa de MCM-41P pesados

Tabla B14. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el mercurio a pH 5 en MCM-41F en un rango de concentraciones de 5, 20 y 50 ppm.

C_{Hgo} (mg/l)	C_{Hgf} (mg/l)	*masa(g)	q (mg/g)	C_{Hgf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
3,6503	0,007	0,5093	0,3576	$19,574 \times 10^{-3}$	97,98	49,95
17,500	0,005	0,5128	1,7058	$2,9341 \times 10^{-3}$	97,47	49,91
45,000	0,007	0,5058	4,4477	$1,5738 \times 10^{-3}$	98,83	49,99

*masa de MCM-41F pesados

Tabla B15. Datos representativos para el estudio de adsorción por el modelo de Langmuir y porcentaje de adsorción, para el mercurio a pH 5 en MCM-41F en un rango de oncentraciones de 5, 20 y 50 ppm.

C_{Hgo} (mg/l)	C_{Hgf} (mg/l)	*masa(g)	q (mg/g)	C_{Hgf}/q (g/l)	Kd	%Adsorción
0	0	-	0	0	-	-
3,800	0,003	0,5251	0,3615	$8,2987 \times 10^{-3}$	95,14	49,98
40,500	0,013	0,5099	3,9700	$3,2745 \times 10^{-3}$	98,02	49,99
84,000	0,021	0,5195	8,0826	$2,5981 \times 10^{-3}$	96,22	49,99

*masa de MCM-41F pesados

Apéndice C

Tabla C1. Parámetros característicos y coeficiente de determinación para los datos experimentales de acuerdo al modelo de adsorción de Langmuir para los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F a pH 2 y 5.

Material y metal	Parámetro	C_f/q Vs C_f pH=2	R^2 PH=2	C_f/q Vs C_f pH=5	R^2 pH=5
Cd-MCM-41P	$Q_{máx}$	$7,4401 \times 10^{-4}$	0,9808	0,075242	0,9949
	K_L	8,5845		27,2033	
Cd-MCM-41F	$Q_{máx}$	$8,2219 \times 10^{-4}$	0,9828	0,1376	0,9809
	K_L	10,5838		66,134	
Pb-MCM-41P	$Q_{máx}$	$3,8298 \times 10^{-3}$	0,9931	0,055854	0,4767
	K_L	0,9819		0,2813	
Pb-MCM-41F	$Q_{máx}$	0,016011	0,9938	0,4497	0,9987
	K_L	16,8024		5,57418	
Hg-MCM-41P	$Q_{máx}$	$2,8938 \times 10^{-3}$	1,0	$4,1697 \times 10^{-3}$	0,6042
	K_L	1097,20		$2,426 \times 10^3$	
Hg-MCM-41F	$Q_{máx}$	$3,4032 \times 10^{-3}$	0,8930	$1,1622 \times 10^{-3}$	0,9869
	K_L	$27,642 \times 10^{-3}$		$21,76 \times 10^{-3}$	

C_f : Concentración final del metal en mg/l; $Q_{máx}$: máxima cantidad absorbida por el material en mg/g; K_L : constante de adsorción de Langmuir.

Tabla C2. Parámetro termodinámico Energía libre de Gibbs (ΔG) experimental, para los adsorbentes MCM-41P y MCM-41F a pH 2 y 5.

Adsorbentes y metal	Energía libre de Gibbs ΔG (kJ/K.mol) a pH 2	Energía libre de Gibbs ΔG (kJ/K.mol) a pH 5
Cd-MCM41P	-5,308	-5,825
Cd-MCM41F	-8,156	-10,350
Pb-MCM-41P	0,045	-6,967
Pb-MCM-41F	3,132	-4,243
Hg-MCM-41P	-17,280	-25,253
Hg-MCM-41F	-19,245	-24,665
*Hg-MCM-41P	---	2,976
*Hg-MCM-41F	---	-13,494
**Hg-MCM-41F	-8,934	---

Repeticiones: *Medidas en un rango de C_{Hg} de 5, 20 y 50 ppm. **Medidas en un rango de C_{Hg} de 5, 50 y 100 ppm.

Hoja de Metadatos

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	Estudio de la eliminación de Cd, Hg y Pb utilizando materiales MCM-41 puro óxido de silicio y funcionalizados con 3-metoxi-mercaptopropilsilano
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Rosa Angélica Malavé Rojas	CVLAC	16696754
	e-mail	rosamalavecj@hotmail.com
	e-mail	mrara30@latinmail.com
Ernesto Luis Bastardo González	CVLAC	10460755
	e-mail	ernestob@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

MCM-41
Funcionalización
Metales pesados
Contaminación

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias Básicas	Química

Resumen (abstract):

Se sintetizaron materiales mesoporosos MCM-41 puro de óxido de silicio y fueron funcionalizados con 3-metoxi-mercaptopropilsilano. Se utilizaron como adsorbentes en soluciones de concentraciones conocidas de cadmio, mercurio y plomo. Los patrones de DRX mostraron las reflexiones características de la estructura hexagonal del material, en los planos (100), (110), (200) y (210) del MCM-41P, arrojando un área superficial de 991,63 m²/g. Por FTIR se caracterizó el material MCM-41 funcionalizado, apareciendo los enlaces de la estructura silicia (-CH₂, Si-C, Si-O-Si, S-H) y, por RMN¹³C, los picos de los carbonos unidos al grupo tiol (Si-CH₂-CH₂-CH₂-SH), con un área superficial de 785,70 m²/g. Por MET se determinó la estructura hexagonal porosa del MCM-41P. Se demostró que el modelo de Langmuir puede explicar satisfactoriamente el proceso de adsorción para estos materiales, determinándose en cada caso la cantidad de gramos adsorbidos en los adsorbentes y obteniéndose que la tendencia fue Hg>Pb>Cd. Este estudio mostró que los metales tuvieron mayor afinidad por el MCM-41F, debido posiblemente al grupo tiol que tiende a unirse más fácilmente a estos iones. Además, el pH 5 fue el óptimo, para la adsorción de mayor cantidad de dichos iones, producto de la menor cantidad de protones en el medio que impedían el enlace metal-sitio activo. En el caso del mercurio, ambos materiales fueron muy activos y las concentraciones finales fueron casi nulas en la mayoría de los casos. Esto pudo deberse a que las concentraciones preparadas eran muy bajas. Se realizó otro proceso de adsorción con valores más altos de concentraciones para el Hg. De igual manera, la adsorción fue muy elevada, evidenciando esta actividad en ambos adsorbentes sintetizados. La mayoría de los metales arrojaron valores de ΔG negativos, indicativo que la reacción procede espontáneamente, a excepción del plomo en ambos adsorbentes a pH 2, que no procedió de manera espontánea, al igual que el Hg a concentraciones elevadas en el material puro óxido de silicio. Este estudio permitió concluir que dichos materiales son aptos para la remediación ambiental y ser aplicados a medios acuosos con contaminación de estos metales.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Rosa Angélica Malavé Rojas	ROL	CA <input checked="" type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	16696754
	e-mail	rosamalavecj@hotmail.com
	e-mail	mrrea30@latinmail.com
Ernesto Luis Bastardo González	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	10460755
	e-mail	ernestob@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2008	07	30

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis-RosaMalavé.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal (Opcional)

Temporal: Tiempo (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciado (a) en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio:

Ciencias Química

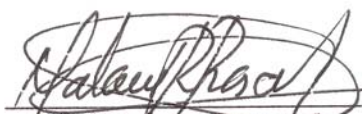
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente Núcleo de Sucre Cumaná-Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

Los autores garantizamos en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir para cualquier medio el contenido de esta tesis. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos, pudiendo cobrar la Universidad de Oriente una suma destinada a recuperar parcialmente los costos involucrados en este trabajo de investigación, los autores nos reservamos el derecho de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales y comerciales.

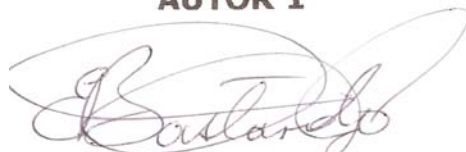


Malavé R. Rosa A.

AUTOR 1

AUTOR 2

AUTOR 3



Dr. Ernesto Bastardo

TUTOR



Dra. Maj Britt Mostue

JURADO 1



Dra. Luisa Rojas

JURADO 2

POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS

