



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**SÍNTESIS DE XEROGELES DE SÍLICE COMO
SOPORTE DE PARTÍCULAS DE HIDRO(ÓXIDOS) DE
HIERRO PARA LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO
PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA**

Tesis que presenta

Guillermo Andrade Espinosa

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Ciencias Ambientales

Codirectores de la Tesis:

Dr. José René Rangel Méndez

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2011



Constancia de Aprobación de la Tesis

La tesis "SÍNTESIS DE XEROGELES DE SÍLICE COMO SOPORTE DE PARTICULAS DE HIDRO(ÓXIDOS) DE HIERRO PARA LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA" presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **Guillermo Andrade Espinosa** y aprobada el **11 de Julio de 2011** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José René Rangel Méndez
Codirector de la Tesis

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Codirector de la Tesis

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo
Asesor

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores
Asesor



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección de los Drs. José René Rangel Méndez y Vladimir Alonso Escobar Barrios.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-174958) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo de investigación fue financiado por el proyecto Ciencia Básica SEP-CB-2008-01-105920.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 013 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 11 días del mes de julio del año 2011, se reunió a las 16:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Francisco Javier Cervantes Carrillo	Presidente	IPICYT
Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores	Secretario	UASLP
Dr. José René Rangel Méndez	Sinodal	IPICYT
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó el C.

Guillermo Andrade Espinosa

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de Xerogeles de Sílice como Soporte de Partículas de Hidro(Óxidos) de Hierro para la Adsorción de Arsénico Presente en Solución Acuosa

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José René Rangel Méndez
Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 19:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 11 días del mes de julio de 2011.



Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatoria

A mi esposa **Carolina** y a mis hijos **Úrsula, Rebeca y Miguel**

Agradecimientos

¡Muchas Gracias!

Contenido

Constancia de aprobación de Tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Dedicatoria y Agradecimientos	iv
Acta de examen	v
Lista de Tablas	x
Lista de Figuras	xi
Nomenclatura	xiv
Resumen	xvi
Abstract	xviii

Capítulo	Nombre	Pág.
1	Introducción General	1
	1.1 Introducción de Tesis Doctoral.	1
2	Antecedentes	5
	2.1 El Proceso sol-gel.	5
	2.2 Síntesis de materiales mediante sol-gel: aerogeles y xerogeles.	10
	2.2.1 Aerogeles.	11
	2.2.2 Xerogeles.	12
	2.2.2.1 Síntesis de xerogeles.	13
	2.3 Nanomateriales metálicos.	14
	2.4 Síntesis de nanopartículas de hierro.	15
	2.4.1 Hidrólisis forzada de Fe(III).	17
	2.5 Xerogeles de sílice como soporte de partículas inorgánicas.	20
	2.6 Aerogeles y xerogeles como materiales adsorbentes.	22
	2.7 Química y toxicología del arsénico.	24
	2.7.1 Química del arsénico.	24
	2.7.2 Toxicología del arsénico.	25

2.8	Métodos de remoción de arsénico.	26
2.8.1	Adsorbentes con base en hidro(óxidos) de hierro.	27
3	Justificación, Hipótesis y Objetivos	30
3.1	Justificación.	30
3.2	Hipótesis.	31
3.3	Objetivos.	31
3.3.1	Objetivo General.	31
3.3.2	Objetivos Específicos.	32
4	Experimentación	33
4.1	Espectrometría de absorción en el infrarrojo: seguimiento de hidrólisis y condensación.	33
4.2	Efecto del tipo de catalizador alcalino.	34
4.3	Efecto del tipo de disolvente.	34
4.4	Determinación del efecto de las relaciones molares TEOS/H ₂ O/i-PrOH sobre el área específica y el tiempo de condensación.	35
4.5	Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K.	35
4.6	Dispersión de hidro(óxidos) de hierro sobre xerogeles de sílice.	36
4.6.1	Dispersión de hidro(óxidos) de hierro mediante hidrólisis forzada.	36
4.6.2	Dispersión de hidro(óxidos) de hierro mediante precipitación por medio de la adición de i-PrOH.	38
4.7	Evaluación de la capacidad de adsorción puntual de arsénico mediante xerogeles impregnados.	38
4.8	Caracterización por microscopía electrónica de barrido.	39
4.9	Caracterización por espectrometría de absorción en el infrarrojo.	39
4.10	Caracterización por difracción de Rayos X.	40

4.11	Caracterización por microscopía de fuerza atómica.	40
4.12	Determinación del % en peso de hierro en xerogeles impregnados.	41
4.13	Determinación del punto de carga cero.	41
4.14	Isotermas de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados.	42
5	Resultados y Discusión	43
5.1	Seguimiento de hidrólisis y condensación.	43
5.2	Efecto del tipo de catalizador alcalino sobre el área específica y tiempo de condensación.	47
5.3	Efecto del tipo de disolvente sobre el área específica.	50
5.4	Efecto de las relaciones molares TEOS/H ₂ O/i-PrOH sobre el área específica y el tiempo de condensación.	52
5.4.1	Área específica.	52
5.4.2	Tiempo de condensación	53
5.5	Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K.	55
5.6	Dispersión de hidro(óxidos) de hierro sobre xerogeles de sílice.	58
5.6.1	Impregnación de xerogeles de sílice con hidro(óxidos) de hierro mediante hidrólisis forzada.	60
5.6.2	Impregnación de xerogeles de sílice con hidro(óxidos) de hierro mediante adición de i-PrOH.	67
5.7	Caracterización de los xerogeles impregnados con hidro(óxidos) de hierro.	71
5.7.1	Caracterización por espectrometría de absorción en el infrarrojo.	71
5.7.2	Caracterización por difracción de Rayos X.	75

5.7.3	Caracterización por fisisorción de N ₂ .	78
5.7.4	Caracterización por microscopía electrónica de barrido.	83
5.7.5	Caracterización por microscopía de fuerza atómica.	85
5.8	Mecanismos fisicoquímicos de anclaje de hidro(óxidos) de hierro sobre xerogeles de sílice.	89
5.9	Isotermas de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados.	98
5.10	Comparación entre xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro y materiales adsorbentes convencionales.	106
6	Conclusiones	108
7	Referencias	110
8	Perspectivas	124
9	Contribución Científica	126
10	Apéndice A	127

Lista de Tablas

No.	Titulo de la Tabla	Pág.
1	Valores experimentales utilizados en la impregnación de xerogeles.	37
2	Propiedades físicas de los xerogeles de sílice.	58
3	Parámetros fisicoquímicos óptimos para impregnar xerogeles de sílice con partículas de hidro(óxidos) de Fe(III).	64
4	Parámetros físicos de los xerogeles de sílice (A) sin impregnar, (B) impregnados mediante i-PrOH, (C) impregnados mediante hidrólisis forzada.	81
5	Porcentajes de rugosidad de los xerogeles de sílice.	87
6	Capacidad de adsorción y propiedades físicas de los xerogeles de sílice (A) sin impregnar, (B) impregnados mediante i-PrOH, (C) impregnados mediante hidrólisis forzada.	100
7	Evaluación comparativa entre varios adsorbentes y xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro.	106

Lista de Figuras

No.	Titulo de la Figura	Pág.
1	Catálisis ácida en la reacción de hidrólisis.	6
2	Catálisis básica de la reacción de condensación.	7
3	Reacción de condensación catalizada por ácidos.	7
4	Reacción de condensación catalizada por soluciones alcalinas.	8
5	Formas de secado de los geles y productos obtenidos.	11
6	Formación de un polímero insoluble con base en iones metálicos enlazados mediante iones oxígeno (OH^-).	19
7	Formación de un polímero insoluble basado en iones metálicos enlazados mediante iones O^{2-} .	19
8	Complejos superficiales del tetraedro AsO_4 sobre geotita.	28
9	Espectros de infrarrojo del seguimiento de la reacción de hidrólisis acompañados por su tiempo real de reacción (min).	44
10	Tiempo requerido para completar la reacción de hidrólisis.	45
11	Espectro de infrarrojo de la reacción de condensación. *Tiempo de condensación (min).	47
12	Efecto de los diferentes catalizadores alcalinos sobre el área específica y el tiempo de condensación de los xerogeles.	48
13	Efecto de diferentes solventes en el área específica de los xerogeles.	50
14	Efectos de las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ a diferentes relaciones molares $i\text{-PrOH}/\text{TEOS}$ sobre área específica.	53
15	Efectos de las relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ a diferentes relaciones molares $i\text{-PrOH}/\text{TEOS}$ sobre el tiempo de condensación.	54
16	Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de xerogeles con relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}/\text{TEOS}$ de 8:6:1, 10:4:1 y 12:2:1.	55

17	Distribución de porosidad obtenida por la Teoría Funcional de Densidad (DFT).	57
18	Superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de arsénico como función de la concentración de FeCl_3 y temperatura de hidrólisis.	61
19	Superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de arsénico como función de la concentración de FeCl_3 y el tiempo de hidrólisis.	63
20	Capacidad de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados por hidrólisis forzada con diferentes contenidos de hierro en peso.	65
21	Capacidad de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados con hidro(óxidos) de hierro mediante la adición de i-PrOH.	68
22	Contenidos de hierro de los xerogeles después de su impregnación con diferentes concentraciones iniciales de FeCl_3 y adición de i-PrOH.	70
23	Espectros de infrarrojos de los xerogeles de sílice (A) sin impregnar, (B) impregnados por hidrólisis forzada y (C) impregnados mediante i-PrOH.	73
24	Espectros de infrarrojos de los xerogeles de sílice (A) impregnados mediante i-PrOH, (B) impregnados mediante hidrólisis forzada después de adsorber arsénico.	74
25	Difractogramas de los xerogeles de sílice impregnados (A) mediante hidrólisis forzada, (B) adición de i-PrOH.	75
26	Isotermas de adsorción de N_2 de los xerogeles sin impregnar e impregnados.	78
27	Distribución de tamaño de poros de los xerogeles sin impregnar e impregnados con hidro(óxidos) de hierro.	80

28	Micrografías de: (A) Xerogeles sin impregnar; (B) Xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada; (C) xerogeles impregnados mediante formación de partículas por i-PrOH.	84
29	Topografía de los xerogeles de sílice: (A) sin impregnar, (B) impregnados mediante hidrólisis forzada, (C) impregnados mediante adición de i-PrOH.	86
30	Perfiles de rugosidad de xerogeles (A) sin impregnar, (B) impregnados mediante hidrólisis forzada, (C) impregnados mediante i-PrOH.	88
31	Especiación de complejos $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z+h)+}$ de Fe(III)	90
32	Condensación de acuo-hidroxo complejos.	91
33	Condensación de complejos oxo-hidroxo.	91
34	Posible ruta de reacción para la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$	92
35	Impregnación de xerogeles mediante a) hidrólisis forzada y b) formación-precipitación mediante i-PrOH.	92
36	Mecanismo de adsorción de iones de Fe(III) sobre xerogeles de sílice.	94
37	Mecanismo de anclaje de partículas de hierro sobre xerogeles de sílice mediante hidrólisis forzada.	95
38	Mecanismo fisicoquímico para impregnar xerogeles de sílice con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro mediante formación-precipitación con i-PrOH.	97
39	Isotermas de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados por hidrólisis forzada y adición de i-PrOH a pH 7 y 25° C.	98
40	Estructura química de A) Ferrihidrita y B) Acageneita.	102
41	Formación de complejos binuclear-bidentados en la adsorción de As sobre hidro(óxidos) de hierro.	104

Nomenclatura

Símbolo	Descripción
ATR	Reflectancia Total Atenuada
Å	Amstrong
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
Al	Aluminio
AMEO	3-aminopropiltriétoxosilano
As	Arsénico
As(III)	Arsenito
As(V)	Arseniato
BET	Isoterma Brunauer, Emmett y Teller
Ci	Concentración Inicial
DCCA	Aditivos Químicos que Controlan el Secado
d _p	Diámetro de Poro
EtOH	Etanol
EXAFS	Absorción Extendida de Rayos X de Estructura Fina
Fe	Hierro
FTIR	Espectroscopía de Absorción en el Infrarrojo
γ	Tensión Superficial
Ge	Germanio
h	Horas
Hz	Hertz
ICP-OES	Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma
i-PrOH	Alcohol Isopropílico
K	Kelvin
min	Minutos
Mpa	Megapascales
MTMS	Trimetoxi(metil)silano

N	Concentración Normal
P_c	Presión Capilar
PCC	Punto de Carga Cero (Slurry pH)
θ	Ángulo de Contacto
r	Valor Promedio de Radio de Poro Capilar
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEOS	Tetraetoxisilano
Ti	Titanio
TMOS	Tetrametoxisilano
USEPA	Agencia de Protección al Medio Ambiente de EUA
WHO	Organización Mundial de la Salud
XLS	Xerogeles
XRD	Análisis de Difracción de Rayos X
Zr	Zirconio

RESUMEN

SÍNTESIS DE XEROGELES DE SÍLICE COMO SOPORTE DE PARTÍCULAS DE HIDRO(ÓXIDOS) DE HIERRO PARA LA ADSORCIÓN DE ARSÉNICO PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA

Guillermo Andrade Espinosa
División de Ciencias Ambientales
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

PALABRAS CLAVE: TEOS; sol-gel; xerogeles; arsénico; hierro; hidro(óxidos)

La presencia de arsénico disuelto en agua subterránea es un problema mundial de alta prioridad. La promulgación del nivel de concentración máxima de arsénico en el agua potable ($10 \mu\text{gL}^{-1}$, WHO) se ha reflejado en el aumento de la investigación sobre el desarrollo de tecnologías más eficientes para eliminar este contaminante. En este sentido, debido a sus propiedades fisicoquímicas, los xerogeles de sílice son buenos candidatos para ser utilizados como soporte de partículas inorgánicas y, entonces, como materiales adsorbentes de arsénico presente en agua para consumo humano. En esta investigación, se sintetizaron xerogeles de sílice, con alta área específica, mediante el proceso sol-gel en dos pasos. Las reacciones de hidrólisis y condensación fueron seguidas mediante FTIR. El efecto sobre el área específica y el tiempo de reacción global, bajo diferentes condiciones de reacción, tales como catalizador alcalino y disolventes, relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ y disolvente/ TEOS , fueron a su vez estudiadas. Los resultados obtenidos mediante FTIR mostraron un incremento en las bandas correspondientes a los grupos silanol e hidroxilo indicando que la reacción de hidrólisis se lleva a cabo en su totalidad durante los primeros 30 min. Además, se encontró que el área específica se incrementa utilizando 3-aminopropiltriétoxilano como catalizador alcalino. El uso de *i*-PrOH como disolvente promueve la reducción del estrés capilar, dando como resultado un aerogel bien estructurado. Fue posible obtener xerogeles de sílice con áreas específicas alrededor de $1240 \text{ m}^2/\text{g}$, con relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}/\text{TEOS}$ de 10:4:1. Estos xerogeles fueron impregnados con partículas de

hidro(óxidos) de hierro utilizando los métodos de hidrólisis forzada y precipitación con isopropanol. Los materiales resultantes fueron caracterizados antes y después de su impregnación a través de SEM, AFM, XRD, FTIR y área específica (BET). Por otra parte, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de arsénico sobre los xerogeles en reactores en lote. En ambos métodos, se encontró que la capacidad puntual de adsorción de arsénico aumentó al incrementar la concentración de FeCl_3 durante la impregnación de xerogeles. Los resultados arrojados por SEM y AFM mostraron un cambio en la topografía de los xerogeles después de ser impregnados, lo cual se reflejó en un aumento en la distancia del perfil de rugosidad de hasta 21 nm. Los análisis de XRD indicaron que se introduce hierro amorfo en la superficie de los xerogeles, mediante hidrólisis forzada, mientras que mediante precipitación se introduce, además de hierro amorfo, acageneita y ferrihidrita. Por otro lado, se observó una disminución de 586 y 177 m^2/g en el área específica, al impregnar los materiales por hidrólisis forzada y precipitación, respectivamente. Finalmente, se encontró que a menor contenido de hierro en peso, mayor es la capacidad de adsorción de arsénico, siendo esta capacidad mas alta en los xerogeles impregnados por precipitación (1.2 mg/g) que en los impregnados por hidrólisis forzada (0.23 mg/g). Los resultados obtenidos indican que es factible sintetizar xerogeles de sílice con base en partículas de hidro(óxidos) de hierro, bajo condiciones no críticas, de tal manera que puedan ser utilizados para adsorber arsénico presente en solución acuosa.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SILICA XEROGELS AS SUPPORT OF FERRIC HIDRO(OXIDE) PARTICLES FOR ARSENIC ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION

G. Andrade-Espinosa
Division of Environmental Sciences
Institute for Scientific and Technological Research of San Luis Potosi

KEY WORDS: TEOS; sol-gel; xerogels; Arsenic; Iron; Oxides; hydroxides

The presence of dissolved arsenic in contaminated groundwater is a high-priority problem world-wide. The promulgation of the maximum arsenic concentration ($10 \mu\text{gL}^{-1}$, WHO) in drinking water has promoted the development of more efficient arsenic removal technologies. In this sense, due to their physical properties, silica xerogels are good candidates to be used as support of inorganic nanoparticles and then as adsorbent materials of arsenic present in drinking water. In this work, high surface area xerogels were synthesized by the two steps fast sol-gel process. The hydrolysis and condensation reactions were followed by infrared spectroscopy. The effect on surface area and global reaction time under various reaction conditions, such as type of alkaline catalyst and solvents, water-TEOS and solvent-TEOS molar ratios, was also studied. The obtained results by FTIR showed an increment in the bands corresponding to silanol and hydroxyl groups suggesting that the hydrolysis reaction was completed during the first 30 min. In addition, it was found that the specific surface area increased when using 3-aminepropyltriethoxysilane as catalyst. The use of isopropyl alcohol as solvent promotes the reduction of the capillary stress, giving a well-structured xerogel. With $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}/\text{TEOS}$ in a molar ratio of 10:4:1, it was possible to obtain silica xerogels with surface areas of about $1240 \text{ m}^2/\text{g}$. Those xerogels were impregnated with ferric oxides/hydroxides particles by means of forced hydrolysis and precipitation with isopropyl alcohol. The resulting materials were characterized

before and after impregnation by SEM, AFM, XRD, FTIR and BET surface area. On the other hand, adsorption experiments of arsenic by xerogels were carried out in batch reactors. In both methods, it was found that the adsorption capacity of arsenic increased when the FeCl_3 concentration rise during impregnation of xerogels. The results by SEM and AFM showed a change on the topography of the xerogels after impregnation, which was reflected in an increase in distance of the roughness profile up to 21 nm. The XRD analyses indicated that amorphous iron was attached on the xerogels surface by forced hydrolysis, while by precipitation, akaganeite and ferrihydrite, were present too. Also, it was observed a decrement of 586 and 177 m^2/g in surface area, when the materials were impregnated by forced hydrolysis and precipitation, respectively. Finally, it was found that the lower the iron content the higher the adsorption capacity of arsenic. This adsorption capacity is higher in xerogels impregnated by precipitation (1.2 mg/g) than in xerogels impregnated by forced hydrolysis (0.23mg/g). The obtained results indicate that it is feasible to obtain xerogels based on hydro(oxides) particles, under no critical conditions, to be used in aqueous solution to adsorb arsenic.

CAPITULO 1

Introducción General

1.1 Introducción de Tesis Doctoral.

El contenido de arsénico (As) en agua potable es considerado como un gran riesgo a la salud pública ya que afecta a varios países alrededor del mundo debido a su presencia en aguas subterráneas cuya toxicidad es severa. El agua, utilizada para consumo humano, contaminada con As (lo cual se da en forma natural) causa efectos graves en la salud de millones de personas. Algunas enfermedades tales como perturbaciones de piel, gangrena o cáncer son atribuidas al consumo de agua con altas concentraciones de As, cuyas especies predominantes son arsenito [As(III)] y Arseniato [As(V)] (Su y Puls, 2008). Con la finalidad de limitar la exposición al As, la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección al Medio Ambiente de EUA establecieron como nivel máximo permitido en agua para consumo humano el valor de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ (Gu et al., 2005). Para alcanzar dicho nivel es necesario desarrollar nuevas tecnologías más eficientes y menos costosas. Entre las tecnologías existentes, comúnmente citadas, para la remoción de As, se encuentran coagulación/precipitación (McNeil y Edwards, 1997), osmosis inversa y adsorción mediante alumina activada, resinas de intercambio iónico u óxidos/hidróxidos de hierro granular (An et al., 2005). En este sentido los métodos con base en adsorción son ampliamente utilizados debido a su gran eficiencia y bajo costo de operación. Su efectividad depende primordialmente del material adsorbente.

Ha sido ampliamente reportado que los hidro(óxidos) de metales polivalentes exhiben propiedades de adsorción mediante la formación de ligandos a través de complejos de esfera interna. Por ejemplo, los hidro(óxidos) de Fe (III), amorfo o cristalino, son inocuos, no costosos y químicamente estables en un amplio intervalo de pH. Este tipo de materiales adsorbentes son

altamente selectivos por los iones de ambas especies de As (arsenito y arseniato) los cuales se comportan como bases de Lewis. La adsorción selectiva sobre estas partículas ocurre mediante un intercambio de ligandos en la esfera de coordinación en los átomos estructurales de Fe (Cumbal y SenGupta, 2005; Vatutsina et al., 2007). Este tipo de hidro(óxidos) son generalmente obtenidos mediante la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como partículas sumamente finas, con diámetros del orden de micras, lo cual impide que sean utilizados en lechos empacados debido a su pobre resistencia mecánica y a la excesiva presión generada. Con la finalidad de resolver estos problemas, se han desarrollado una gran cantidad de materiales adsorbentes granulares con base en hierro y utilizados para la remoción de As. Entre estos materiales se encuentran carbones activados con alto contenido en hierro, materiales híbridos formados por resinas/óxidos de hierro, y materiales poliméricos impregnados con óxidos de hierro. Por ejemplo, en lo que se refiere a carbones activados, en los últimos años han sido desarrollados materiales mediante métodos químicos y termales con altas capacidades de adsorción de arsénico. Gu et al., (2005) impregnó un carbón activado granular con cloruro ferroso seguido de una oxidación química. La eficiencia de remoción de arsénico fue mayor cuando el contenido de hierro fue 6%. Pruebas en columnas de lecho fijo mostraron que tanto As (III) como As (V) fueron removidos de agua que contenía 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ hasta una concentración de 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. Resultados similares en lechos fijos fueron encontrados por Li et al., (2005) al impregnar carbón activado con una mezcla de $\text{FeCl}_3/\text{FeSO}_4$ y NaOH a 70 °C: este material removió 1250 volúmenes de lecho a una concentración de 0.01 mg/L cuando la concentración inicial fue de 0.5 mg/L. Otros grupos de investigación han explorado diferentes métodos para saturar carbones activados con hidro(óxidos) de hierro. En el 2008, Jang et al., obtuvieron una capacidad de adsorción de arsénico de 26 mg/g con un carbón activado saturado con nitrato férrico y una posterior evaporación a temperaturas entre 60-90° C. Los métodos de precipitación e hidrólisis forzada de Fe (III)/Fe (II) fueron utilizados por Muñiz et al., (2009) y por Fierro et al., (2009), respectivamente. Ambos autores utilizaron agua contaminada

naturalmente con arsénico y obtuvieron remociones del 100% y 94% respectivamente.

Las resinas de intercambio iónico han sido ampliamente estudiadas en la remoción de arsénico. Por ejemplo, Sarkar et al., (2007) reportó que la resina ArsenX^{NP}, comercialmente disponible (resina de intercambio aniónico impregnada con nanopartículas de óxidos de hierro), ofrece alta selectividad para la adsorción de arsénico debido al efecto de membrana Donnan (Cumbal y SenGupta, 2005). Esta resina es capaz de tratar 20,000 volúmenes de lecho antes de alcanzar el rompimiento en 50 µg/L. Por otro lado, se ha estudiado la capacidad de adsorción de As de la resina 200CT Amberlite saturada con Fe (III) y se encontró que su eficiencia de remoción de As (V) es de 1.450 mol/Kg (Shao et al., 2008).

Los materiales poliméricos, naturales o sintéticos, también han sido impregnados con óxidos metálicos y probados en la remoción de arsénico. Cumbal et al., (2003) y Habuda-Stanic et al., (2008) impregnaron zeolitas naturales y polímeros sintéticos con óxidos/hidróxidos de hierro, respectivamente, mediante la precipitación de FeCl₃ con NaOH/NaCl, encontrando que las zeolitas eran capaces de reducir la concentración de arsénico en un 40 % (C_i=200 µg/L) y que el polímero sintético trataba 4000 volúmenes de lecho antes de llegar al rompimiento, siendo este último fácilmente regenerable.

Como se mostró previamente, han sido desarrollados una gran cantidad de materiales adsorbentes de As presente en soluciones acuosas, todos ellos buscando mejorar la eficiencia de remoción y costo de producción.

Una de las áreas poco exploradas es la síntesis y modificación de materiales adsorbentes con base en silicatos. Debido a sus propiedades fisicoquímicas estos materiales (conocidos como xerogeles) han abierto nuevas posibilidades en los campos de catálisis, sensores y adsorbentes (Jang et al., 2003), ya que son sintetizados como arreglos moleculares sumamente homogéneos; son materiales mesoporosos, con extensas áreas específicas (600-1000 m²/g) y grandes volúmenes de poro (0.6-1.3 cm³). Además, pueden ser

funcionalizados formando una monocapa de materiales de tamaño nanométrico, altamente ordenados. Todas estas características hacen de los xerogeles excelentes candidatos a ser utilizados como materiales adsorbentes de arsénico presente en soluciones acuosas.

La finalidad del presente trabajo es sintetizar xerogeles de sílice como soportes de nanopartículas de óxidos/hidróxidos de hierro para estudiar su capacidad de adsorción de arsénico en soluciones acuosas. Para conseguir lo anterior se sintetizaron xerogeles de sílice mediante el proceso sol-gel en dos pasos. Posteriormente, los materiales fueron impregnados con óxidos/hidróxidos de hierro mediante los métodos de precipitación e hidrólisis forzada de FeCl_3 . Los xerogeles obtenidos fueron caracterizados por medio de espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (FTIR), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Fisisorción de nitrógeno a 77 K (BET), Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía de fuerza atómica (AFM). Finalmente, se llevaron a cabo experimentos para determinar capacidad de adsorción de arsénico en reactores de lote.

CAPITULO 2

Antecedentes

2.1 El Proceso sol-gel.

La síntesis de materiales inorgánicos utilizando el proceso sol-gel es un campo activo de investigación en todo el mundo (Meixner y Dyer, 1999). Este método es ampliamente utilizado en el desarrollo de materiales que requieren de un preciso control micro-estructural y posee un gran número de ventajas sobre los procedimientos tradicionales de síntesis con base en polvos, por ejemplo, un alto grado de homogeneidad en un sistema de componentes múltiples, así como una considerable disminución en el gasto de energía (Khimich, 2004). El proceso sol-gel consiste, en términos generales, en la hidrólisis y condensación de un precursor metálico o semi-metálico presente en solución (Klein, 1990). En principio, una solución o "sol" es formada por la mezcla mecánica del precursor, por ejemplo, Tetraetoxisilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS), con agua, disolvente y un catalizador, ácido o alcalino, a temperatura ambiente. Durante este paso los grupos alcóxidos son hidrolizados con la participación del catalizador ácido o alcalino; aunque se prefiere el uso del catalizador ácido en esta etapa. Posteriormente, se forman redes de Si-O-Si mediante reacciones subsecuentes de condensación de los grupos hidroxilo formados en la etapa anterior. Por último, se determina un tiempo de envejecimiento en el que el gel resultante consolida su estructura y se procede a un tratamiento térmico en el cual se remueve el disolvente y agua residual. Los geles sintetizados de esta manera se les denominan xerogeles (Bryans et al., 2000).

La polimerización en sol-gel comienza una vez que el TEOS es mezclado con agua y algún alcohol. Los alcoholes son comúnmente utilizados para disolver los monómeros hidrofóbicos formando una solución afín al agua. La

reacción inicial involucra la formación de grupos silanol (Si-OH), los cuales son los reactantes principales para formar los grupos siloxano (Si-O). Con TEOS los grupos etóxidos son hidrolizados con la pérdida de etanol. Ya terminada la hidrólisis, sin condensación, en última instancia daría lugar al ácido silícico, Si(OH)₄ (Ecuación 1). Existe un aumento en la entalpía para cada grupo alcóxido cuando hidroliza de aproximadamente 12kcal/mol (Brinker y Sherer, 1992). En la polimerización de los grupos alcóxidos puede existir un ligero aumento de la temperatura cuando existen altas concentraciones de monómeros. La reacción neta es el consumo de dos equivalentes de agua por cada molécula de TEOS para generar ácido silícico y cuatro equivalentes de alcohol. La reacciones son catalizadas utilizando ácidos, tales como clorhídrico, nítrico o hidrofúorhídrico; o bases como hidróxido de amonio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Ha sido reportado que la tasa de hidrólisis es mínima a pH 7 y sustancialmente incrementa al aumentar la concentración de los iones H⁺ o OH⁻ (Pohl y Osterholtz, 1985). Se cree que la hidrólisis de los alcoxisilanos es un proceso de sustitución nucleofílica bimolecular con un estado de transición quíntuple-coordinado. En la catálisis ácida una molécula de agua reacciona con un átomo de silicón (Figura 1) (Khimich, 2004).

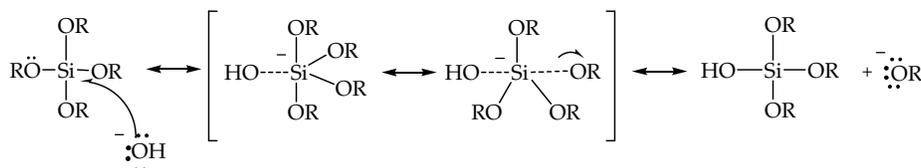


Figura 1. Catálisis ácida en la reacción de hidrólisis.

En la catálisis básica un anión hidroxilo ataca un átomo de silicón (Figura 2).

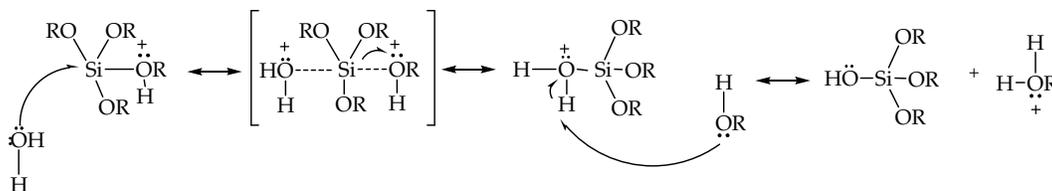


Figura 2. Catálisis básica de la reacción de condensación.

Algunas investigaciones sobre la reacción de hidrólisis utilizando diferentes métodos revelaron que la acidez del medio es el factor gobernante que controla la tasa de hidrólisis (Artaqui et al., 1985).

La condensación catalizada por ácidos inicia con la protonación de una molécula de silanol (Figura 3):

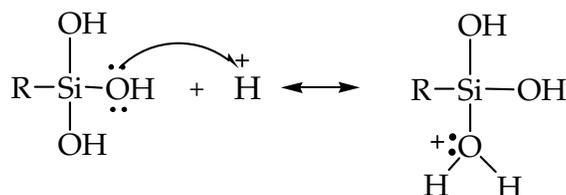


Figura 3. Reacción de condensación catalizada por ácidos.

El carácter electrofílico de la molécula protonada de silanol es alta y por lo tanto es más propensa al ataque nucleofílico por parte de otra molécula de silanol. A mayor basicidad, más fácil es su protonación. Ya que la basicidad de las moléculas de silanol decrece en el orden de $\text{Si}(\text{OH})_4 > \text{RSi}(\text{OH})_3 > \text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 > \text{R}_3\text{Si}(\text{OH})$; la reacción de condensación ocurre predominantemente entre moléculas neutras y monómeros de grupos silanoles o grupos OH^- localizados al final de la cadena de grupos siloxano. Consecuentemente, a diferencia de la hidrólisis, el incremento en la concentración de iones H^+ no conduce a un incremento en la tasa de condensación (Pohl y Osterholtz, 1985).

Al igual que en un medio ácido, la reacción de condensación bajo condiciones alcalinas transcurre mediante el proceso de sustitución nucleofílica bimoleculare con un estado de transición quíntuplo-coordinado:

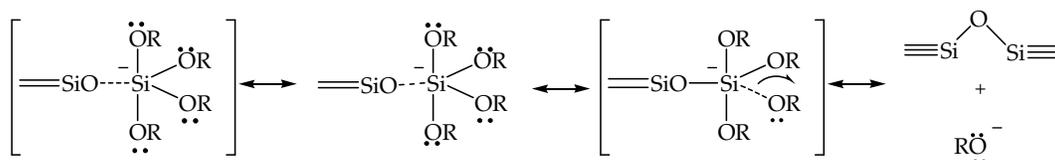


Figura 4. Reacción de condensación catalizada por soluciones alcalinas.

En este caso, el reemplazo de los grupos básicos OH⁻ (ó OR⁻) por los grupos siloxano (Si-O-Si) da como resultado una disminución en la densidad electrónica del átomo del silicón y, por consiguiente un incremento en la concentración de protones de los grupos silanoles remanentes (Morrison y Boyd, 1974). Por lo tanto, la reacción de condensación procede predominantemente entre moléculas de gran tamaño altamente condensadas y pequeñas moléculas débilmente enlazadas. La tasa de reacción es máxima a pH neutro, en el cual las concentraciones de los grupos silanoles en forma protonada y desprotonada son suficientemente altas (Kimich, 2004).

Las reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos han sido estudiadas en un gran número de trabajos tomando en consideración la influencia de diferentes factores que afectan radicalmente la microestructura de los geles resultantes (Meixner y Dyer, 1999). Ha sido reportado que la estructura molecular, la morfología de poro, y las propiedades físicas de los xerogeles de sílice son determinadas por los parámetros químicos y del proceso (Brinker y Scherer, 1990; Fidalgo e Ilharco, 2005). Entre los parámetros químicos que han sido estudiados están: la naturaleza del precursor alcóxido inicial (Tan y Rankin, 2006), las tasas molares (H₂O/alcóxido) durante la hidrólisis (Estella et al., 2007), el disolvente (Park et al., 2006) y las características catalíticas (Klein, 1985; Gommès et al., 2006). Además, varios autores han reportado la importancia de los parámetros del proceso, tales como la temperatura de

reacción, el período de envejecimiento (Chou y Lee, 1992; Estella et al., 2007), y las condiciones de secado (Fidalgo e Ilharco, 2005). La determinación de las condiciones adecuadas para la síntesis de xerogeles, en el proceso sol-gel, hacen posible controlar las propiedades físicas y químicas de los materiales resultantes (Mosquera et al., 2008). El efecto individual de cada uno de estos parámetros no es fácil de interpretar puesto que la mayoría de ellos están interrelacionados. Por ejemplo, el precursor alcóxido inicial puede ser un monómero metálico o metaloide que puede tener dos o más ligandos reactivos y al menos tres vacantes libres de coordinación. Esto permite que el “sol” forme una red polimérica o coloidal capaz de conformar un “gel”. La utilización de un solvente adecuado permite cambiar las condiciones de evaporación del líquido a secar. Es decir, si el alcogel permanece inmerso en la solución residual que contiene agua, precursor que no reaccionó, catalizador y solvente orgánico, los gradientes de concentración de las especies más volátiles ocasionarían una difusión no controlada en lugar de un transporte controlado de dichas especies. Debido a los diferentes coeficientes de difusión a través de la débil estructura del alcogel, se ocasionaría un gran estrés interno en la red originando fracturas. Por otro lado, existen diferencias significativas en las tasa de hidrólisis y condensación dependiendo del catalizador utilizado, ya que este regula el pH de la solución dando como resultado cambios en los mecanismos de reacción entre un pH bajo (catálisis ácida) y un pH alto (catálisis alcalina) (Loy y Shea, 1995; Loy et al., 1995).

En lo que respecta a los parámetros del proceso, una vez que el alcogel se forma, es importante llevar a cabo un apropiado envejecimiento para consolidar la red de sílice y favorecer el proceso de disolución/re-precipitación. Por último, el secado es el paso crítico en la producción de xerogeles. El proceso de secado puede dividirse en tres fases: la primera se lleva a cabo mientras el gel todavía esta inmerso en el líquido en donde existe una constante de velocidad de evaporación del solvente; la segunda ocurre cuando el gel comienza a exponerse a la atmósfera y el secado sucede por el flujo del solvente hacia la superficie, ocasionando una disminución continua en la velocidad de pérdida

de masa; la última consiste en la evaporación del solvente a una determinada temperatura que se encuentra entre la estructura del gel, seguido por la difusión hacia la superficie, la cual representa una insignificante tasa de evaporación (Fidalgo et al., 2003).

2.2 Síntesis de materiales mediante sol-gel: aerogeles y xerogeles.

Como se discutió con anterioridad, el proceso sol-gel puede ser descrito como una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal en un líquido seguida de reacciones de hidrólisis y condensación de dicho “sol” para formar un material sólido lleno de disolvente llamado “gel”. Al término de estas reacciones ambos grupos, Si-OH y Si-O-Si, están presentes en la estructura del gel. Los poros del gel están interconectados y llenos de una mezcla de alcohol, agua (subproductos de las reacciones) y precursor (Hench y Vasconcelos, 1990). Si el gel es preparado con TEOS ó TMOS se le nombra alcogel y si es preparado con soluciones de silicato de sodio al material resultante se le llama hidrogel. La mezcla es removida del gel (alcogel o hidrogel) mediante evaporación bajo temperatura ambiente durante un periodo de tiempo determinado, conocido como envejecimiento, en el cual el material se encogerá al expulsar dicha mezcla (Brinker y Scherer, 1990; Bryans et al., 2000). Al término de este periodo de tiempo, por lo general aún se tienen remanentes de solvente, agua y precursor, además, el tamaño del poro se encuentra en el intervalo de los mesoporos. Una vez que la transición de “sol” a “gel” ha concluido, para obtener un material con suficiente estabilidad mecánica y química, el líquido intersticial atrapado por la red sólida del gel debe ser removido mediante evaporación. Este procedimiento es conocido como secado (Hench y Vasconcelos, 1990). En la Figura 5 se muestran los diferentes nombres asignados a los productos obtenidos, en función del tipo de secado a través del cual se obtuvo.

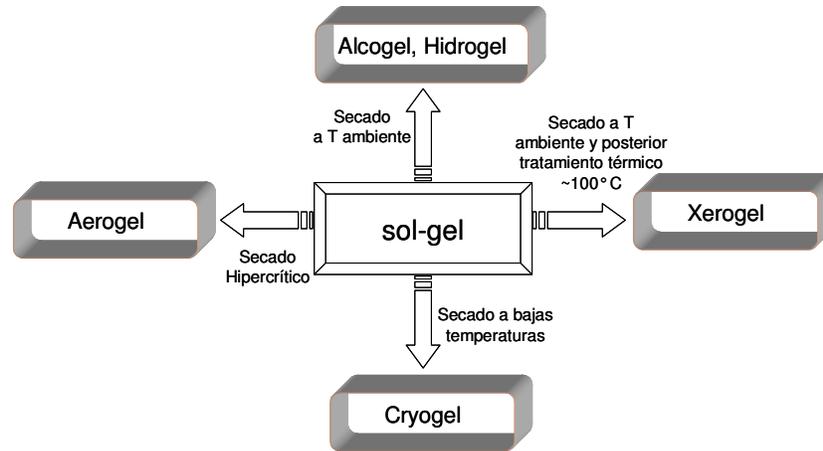


Figura 5. Formas de secado de los geles y productos obtenidos.

El gel puede ser secado bajo condiciones atmosféricas y temperaturas menores a los 100 °C formando los xerogeles; si la evacuación del líquido remanente se lleva a cabo secándolo por medios hipercríticos, es decir con presiones y temperaturas por encima del punto crítico del líquido, el resultado es un aerogel (Fricke y Emmerling, 1992; Fricke y Emmerling, 1998). Por otro lado, si el secado se lleva a cabo mediante la congelación del líquido, previniendo su cristalización, se obtendrá un criogel (Pajonk, 1997).

2.2.1 Aerogeles.

Los aerogeles son producidos eliminando el líquido residual contenido en los poros bajo condiciones hipercríticas (Smirnov, 1987). En este procedimiento el líquido es remplazado por un alcohol y el gel es colocado en una autoclave. La temperatura y presión dentro de la autoclave son incrementadas por encima del punto crítico del solvente. Aunque el procedimiento es sumamente confiable al ser optimizado, es costoso, ya que requiere equipo altamente especializado, y puede llegar a ser peligroso si se lleva a cabo de forma incorrecta. En el punto crítico, el líquido y el vapor tienen la misma densidad previniendo la formación de menisco y de esta forma las

fuerzas capilares son eliminadas por lo que los geles no se encogen ni colapsan durante el secado (Hench y Vasconcelos, 1990). Como resultado, estos geles tienen pobres propiedades mecánicas, altas áreas específicas ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), bajas densidades ($\sim 0.030 \text{ gm}/\text{cm}^3$), alta transmisión óptica ($\sim 90\%$), alta porosidad ($\sim 99\%$), baja conductividad térmica ($\sim 0.020 \text{ W}/\text{mK}$) y baja constante dieléctrica (~ 2) [Rao et al., 2005]. Algunas aplicaciones de los aerogeles son como materiales aislantes, gracias a esto, funcionan como moldes para producir aleaciones, ya que se logra un buen procesos de enfriado y solidificación (Fricke y Emmerling, 1998). Además, los aerogeles pueden ser utilizados como súper-aislantes térmicos, mediante la incorporación de absorbedores térmicos que reducen la transferencia de calor en el sistema eficientemente. También pueden ser utilizados como materiales para crear electrodos y usarlos como capacitores (Fricke y Emmerling, 1992).

2.2.2 Xerogeles.

Los xerogeles son producidos mediante la evaporación del líquido contenido en los poros a temperaturas relativamente bajas y a presión atmosférica (Bryans et al., 2000; Zanto et al., 2002). Las fuerzas capilares generadas dan como resultado una reducción considerable en el volumen, acompañado por cambios en las propiedades físicas. Los geles secados en esta forma poseen relativamente altas densidades ($0.8\text{-}1.6 \text{ g}/\text{cc}$), relativamente bajas áreas específicas comparados con los aerogeles (de 500 a $800 \text{ m}^2/\text{g}$) [Menon et al., 1997], buenas propiedades mecánicas, son ambientalmente estables y son transparentes a la luz visible cuando el radio de poro es menor a 4 nm . El secado de xerogeles, sin embargo, no es una cuestión trivial. Un preciso control del secado es sumamente importante para prevenir la fractura de los componentes monolíticos. Las partículas que conforman la red están enlazadas fuertemente unas con otras, lo cual genera una red sumamente rígida. El transporte del líquido a través de los poros de $1\text{-}4 \text{ nm}$ es difícil, y al sufrir el 50%

de reducción en volumen durante el secado, muchos enlaces intraparticulares son rotos o reacomodados. Los poros pequeños generan fuerzas capilares en el orden de ~ 100 a 200 MPa (Hench y Vasconcelos, 1990). Por lo que un control extremadamente preciso de calentamiento homogéneo y remoción del líquido debe llevarse a cabo para evitar fracturas (Mosquera et al., 2008). Para conseguir lo anterior, los geles deben secarse muy lentamente a temperatura ambiente, sin embargo conlleva a tiempos de secado imprácticos, a menudo meses y pocas veces se logra la suficiente deshidratación.

2.2.2.1 Síntesis de xerogeles.

La síntesis de xerogeles es un tema de investigación de mucho interés durante las últimas 2 décadas. Los xerogeles de sílice pueden ser sintetizados de forma poco costosa mediante el secado a presiones atmosféricas. Por ejemplo, los grupos de investigación de Menon et al., 1997 y Cao y Tian (1998) sintetizaron xerogeles de sílice con altas áreas específicas: 1087 m²/cc y 1250 m²/g, respectivamente; secándolos a presión atmosférica. El primer grupo utilizó TEOS y una mezcla de TEOS-MTMS como precursores, reportando que las reacciones de hidrólisis y condensación son exotérmicas a $\text{pH} \leq 2$ y el tiempo de condensación se redujo al disminuir el pH, mientras que el segundo grupo utilizó precursores orgánicos/inorgánicos obteniendo xerogeles con volumen de poro de 1.95 cm³/g y tamaño de poro de aproximadamente 8 nm. Otros investigadores (Jones et al., 1998) han sintetizado y secado xerogeles a temperatura ambiente y presión normal utilizando TEOS como precursor. Bajo agitación intensa y sin la adición de un solvente, observaron una condensación rápida y homogénea, obteniendo xerogeles monolíticos. Por el contrario, Meixner et al., (1998) obtuvieron xerogeles con una estructura menos firme, debido a una alta porosidad (0.5), aumentando la relación molar H₂O:TEOS hasta 83 a pH 5.

Diferentes precursores, a los anteriormente mencionados, han sido utilizados en la síntesis de xerogeles. Por ejemplo, utilizando hexametildisiloxano como precursor (Burns et al., 1999) fue posible obtener xerogeles con áreas específicas en el intervalo de 200 a $> 700 \text{ m}^2/\text{g}$ y volúmenes de poro de 1.5 a $3.8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Por otro lado, al utilizar tetrametilortosilicato (TMOS) [Bryans et al., 2000] los xerogeles obtenidos exhibían morfología globular o helicoidal con partículas de 20 a 40 nm de diámetro, grandes aglomerados de $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro y un alto porcentaje de mesoporos con diámetros de 50 Å. El grupo de investigación de Berrier et al., 2005 a su vez utilizó TMOS como precursor, los xerogeles exhibieron una estrecha distribución de poro y se encontró que la tasa de calor es un parámetro esencial para aumentar la porosidad, el contenido de grupos OH y la densidad; además la matriz estaba constituida por una parte amorfa que envolvía a una parte parcialmente cristalina lo que indicó la formación de cristales monolíticos.

Gracias a sus propiedades estructurales y químicas, es posible dopar ó impregnar estos materiales con iones metálicos añadiendo una sal metálica en solución durante la mezcla mecánica de precursor, agua, disolvente y catalizador. Después del proceso de condensación, la sal metálica es atrapada entre la estructura del gel y los iones metálicos pueden formar quelatos con los grupos funcionales de la matriz polimérica (Sanchez-Polo et al., 2007). Dependiendo de la homogeneidad o heterogeneidad de la red conformada por grupos siloxano los iones metálicos atrapados pueden llegar a tener diferentes formas y tamaños, generalmente formando nanomateriales metálicos.

2.3 Nanomateriales metálicos.

En los últimos años la investigación acerca de nanopartículas y materiales metálicos estudiados a nanoescala ha generado mucho interés de científicos e ingenieros de casi todas las áreas de investigación. En gran parte, este interés se debe a que un gran número de propiedades físicas, incluyendo

propiedades ópticas y magnéticas, calores específicos, puntos de fusión, y reactividades superficiales son dependientes del tamaño (Richards y Bönnemann, 2005). Ya que las nanopartículas metálicas son muy importantes industrialmente es esencial una buena comprensión de sus propiedades desde la nanopartícula individual hasta grandes aglomeraciones. Las nanopartículas cuentan con al menos una dimensión menor a 100 nm pero los aglomerados pueden tener diámetros mayores. Un coloide metálico nanoparticulado es generalmente definido como partículas aisladas entre 1 y 50 nm, en las cuales se previene su aglomeración mediante capas protectoras de diversos tipos. Dependiendo del tipo de capa protectora usada pueden ser redispersadas en agua o en solventes orgánicos (Borm et al., 2006). El número de aplicaciones potenciales con las que cuentan estos coloides crece rápidamente gracias a su única estructura electrónica conformada por partículas metálicas de tamaño nanométrico y a sus extensas áreas específicas. Existen diversos métodos para preparar nanomateriales metálicos, cada uno de ellos controla factores que definen tamaño y forma de la nanopartícula y en consecuencia determinan sus potenciales aplicaciones en la ciencia de materiales y biología.

Uno de los materiales comúnmente utilizados en un número considerable de aplicaciones son las nanopartículas de hierro, debido a su alta reactividad química, extraordinarias propiedades magnéticas y gran capacidad de promover procesos de óxido-reducción, así como su capacidad de llevar a cabo procesos de adsorción e inmovilización de contaminantes.

2.4 Síntesis de nanopartículas de hierro.

Los materiales nanométricos (tamaño de partícula entre 1-100 nm) poseen propiedades inusuales comparados con los materiales cristalinos de mayor tamaño. Sus propiedades electrónicas, ópticas, químicas y magnéticas son investigadas por un gran número de áreas tecnológicas (Dante et al., 1999).

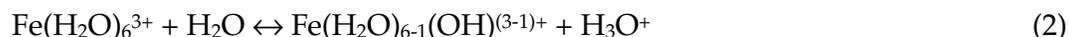
La síntesis de nanopartículas requiere de un estricto control de las características de partícula, especialmente composición química, estructura cristalina, tamaño y forma (Jolivet et al., 2008). En particular, las nanopartículas de óxidos e hidróxidos de metales de transición constituyen una de las más fascinantes clases de sólidos inorgánicos, ya que exhiben una amplia variedad de estructuras, propiedades y fenómenos (Baruwati et al., 2006). Por ejemplo, estos materiales son ampliamente utilizados en la producción de pigmentos inorgánicos, catalizadores y sorbentes (Popov y Gorbunov, 2006). Un gran número de técnicas han sido desarrolladas para sintetizar nanopartículas de hierro. El método mas utilizado consiste en la adición de una base a una solución ácida que contiene una sal de hierro a temperatura ambiente. Esto, a menudo, resulta en un sólido amorfo con una composición química mal definida (Jolivet et al., 2008). Sin embargo, ha sido reportada la preparación de nanopartículas con diámetros de 23 nm y longitud a proporción de diámetro de 14 nm mediante la precipitación de Fe^{2+} en exceso con NaOH bajo una atmósfera de argón (Zagorodni et al., 2008). Otros métodos incluyen la reducción de Fe^{3+} utilizando $\text{LiBEt}_3\text{H-THF}$ ó NaBH_4 , reducción de Fe^{2+} usando $\text{LiBH}_4\text{-THF}$ y la deposición química de vapor (Guo et al., 2001). Otros autores utilizaron FeCl_2 como precursor y la adición de surfactantes para sintetizar nano-barras de $\beta\text{-FeOOH}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con gran estabilidad térmica bajo diferentes condiciones de reacción. Estudios de caracterización de morfología arrojaron que estos materiales contaban con un diámetro de 15 nm y longitud de 700 nm. Además, se encontró que las nanoestructuras exhibían efectos paramagnéticos (Baruwati et al., 2006; Bashir et al., 2009). Al igual que la adición de surfactantes para el control de tamaño de partícula, la adición de ácidos orgánicos (oxálico, tartárico y cítrico) durante tratamientos térmicos ha sido utilizada en la síntesis de estas partículas. Popov y Gorbunov, 2006 reportaron que la naturaleza y concentración de los aditivos orgánicos tienen un efecto significativo en la morfología y fase de las partículas de hierro hidratado, ya que forman fuertes complejos con Fe(III) y, por consiguiente, son fuertemente adsorbidos sobre la superficie de Fe(OH)_3 evitando su

aglomeración. Un método alternativo para sintetizar nanopartículas de β -FeOOH con diferentes dimensiones es la hidrólisis forzada de sales de Fe(III). Mediante esta técnica se encontró que el tiempo de hidrólisis controla el tamaño de partícula. Además, fue posible obtener nanopartículas de 7 nm de diámetro y 72 nm de longitud y soportarlas en una matriz de sílice. Las partículas de β -FeOOH/SiO₂ fueron convertidas a γ -Fe₂O₃ en un proceso coloidal, el cual eliminó su aglomeración (Gonsalves et al., 2001). Este último método de síntesis muestra gran potencial debido a su simplicidad y bajo gasto de energía.

2.4.1 Hidrólisis forzada de Fe(III).

Los sistemas ultra-dispersos, tales como dispersiones de nanopartículas son termodinámicamente metaestables debido a su alta área interfacial. El área específica representa una contribución a la libre entalpía del sistema. Si la energía de activación no es muy alta, puede ocurrir una evolución espontánea de la dispersión de nanopartículas en suspensión, y como resultado, un incremento en el tamaño de partícula o la formación de dominios nanoestructurados reflejándose en una disminución en el área específica (Jolivet et al., 2008). Por consiguiente para las síntesis de materiales a escalas nanométricas, se sigue que: (1) Un sistema ultradiserso con alta energía superficial pueden ser solamente estabilizado cinéticamente; (2) Los polvos ultrafinos no pueden ser sintetizados por medio de métodos que involucra una alta energía, solo por métodos que los mantengan en un estado metaestable; (3) Los aditivos y/o las condiciones de síntesis, que permiten una reducción en la energía superficial, son necesarios para formar nanopartículas estabilizadas en vez de aglomeraciones, re-cristalización y agregación. Bajo estas condiciones cualquier sólido, tal como los óxidos/hidróxidos metálicos, puede ser obtenido a escala nanométrica (Jolivet et al., 2003). Un método que por su capacidad de controlar tamaño de partícula atendiendo a los parámetros anteriormente descritos es el de hidrólisis forzada.

La hidrólisis es una reacción química en la cual el agua y otros reactantes intercambian grupos funcionales para formar uno o más compuestos nuevos, los que contiene los iones hidrógeno y los que contiene los hidroxilo. La hidrólisis más común ocurre cuando una sal de un ácido débil o una base débil (o ambos) es disuelta en agua. El agua se ioniza en iones negativos hidroxilos (OH^-) y en iones positivos de hidrógeno (H^+), los cuales al ser hidratados forman iones hidronio positivos (H_3O^+). La sal también se descompone en iones positivos y negativos (Morrison y Boyd, 1998). Las sales de metales polivalentes, por ejemplo FeCl_3 , son consideradas como ácidos de Lewis, las cuales al estar en contacto con el agua forma iones hidratados. La fórmula general de un ión hidratado generado a partir de la disolución de FeCl_3 es $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Este ión hidratado interacciona con las demás moléculas de agua en mayor o menor medida y esta interacción da como consecuencia el comienzo de la hidrólisis que es representada mediante la siguiente reacción:



A su vez el monómero $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-1}(\text{OH})^{(3-1)+}$ que ha sido hidrolizado interacciona con los iones hidratados $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y comienza su condensación que da a lugar a la formación y envejecimiento de un polímero hidrolítico no soluble en el cual los iones de Fe (III) son enlazados por los grupos OH^- . (Flynn, 1984). La reacción 3 describe este fenómeno:



Por otra parte, los cationes metálicos de Fe (III) obtenidos mediante la disolución de sales en soluciones acuosas forman complejos acuo u oxo hidroxilados, $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}]^{(z-h)}$ ó $[\text{MO}_{N-h}(\text{OH})_h]^{(z-h)}$, respectivamente, los cuales mediante dos mecanismos básicos de sustitución nucleofílica,

dependiendo de la naturaleza de la esfera de coordinación de los cationes, la condensación de los complejos acuo-hidroxilados procede mediante extrapolación con eliminación de agua y formando puentes hidroxilo (Jolivet et al., 2003). La Figura 6 muestra este fenómeno (Jolivet et al., 2008):

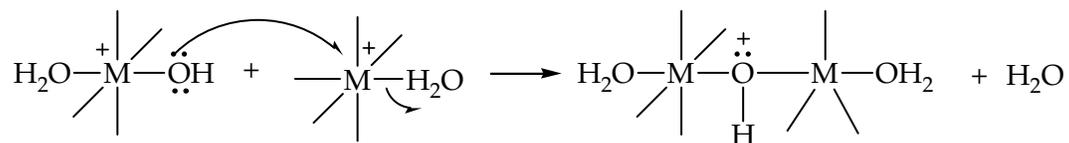


Figura 6. Formación de un polímero insoluble basado en iones metálicos enlazados mediante grupos OH.

En lo que se refiere a complejos oxohidroxilados, no hay moléculas de agua en la esfera de coordinación de los complejos y por lo tanto no hay grupos salientes. La condensación ha de proceder, en este caso, vía un mecanismo asociado en dos pasos que resulta en la formación de puentes oxo (Figura 7).

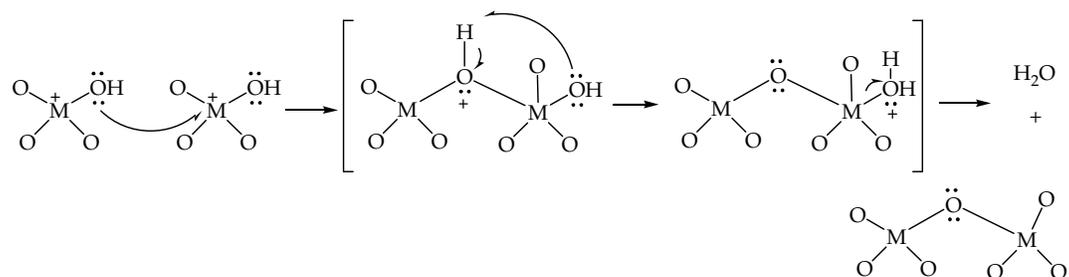


Figura 7. Formación de un polímero insoluble basado en iones metálicos enlazados mediante iones O^{2-} .

La fase sólida, obtenida mediante hidrólisis, esta constituida por partículas cuyo intervalo de tamaño puede ir desde unos nanómetros hasta algunos micrómetros. De hecho el número, y por lo tanto el tamaño de las partículas primarias que han sido formadas a partir de una cantidad dada de

materia, es relacionado con las tasas relativas de nucleación y cinética de crecimiento de la hidrólisis. Con la finalidad de obtener partículas de tamaño homogéneo, es necesario que los pasos de nucleación y crecimiento se lleven a cabo por separado, asegurando que la etapa sencilla de nucleación tenga lugar, y su crecimiento, vía acumulación de toda la materia remanente, sea controlado (Haruta y Delmon, 1986).

2.5 Xerogeles de sílice como soporte de partículas inorgánicas.

Como se ha discutido con anterioridad, la modificación de uno o varios parámetros químicos o del proceso en la síntesis de xerogeles, resulta en un cambio en las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Dichos cambios otorgan a los xerogeles la capacidad de utilizarlos en un amplio rango de aplicaciones. Debido a que la superficie de estos materiales está saturada con grupos funcionales, es posible utilizar su matriz como soporte de partículas inorgánicas y aplicarlos, entre otras cosas, como foto-electrodos para celdas solares, interruptores ópticos, catalizadores, en refrigeración magnética y materiales adsorbentes, etc. (Chakrabarti y Whang, 2001). Un gran número de partículas inorgánicas han sido soportadas en xerogeles. Martino et al., (1997) encapsularon partículas de tamaño nanométrico en los microporos de aerogeles y xerogeles de sílice, encontrando que el tamaño de partícula de oro embebido (10 nm) es independiente al tipo de precursor utilizado, a el procedimiento de secado o a la tasa molar $H_2O:Si$. Por el contrario, ha sido reportado que la reacción de hidrólisis interviene en el proceso de dispersión y tamaño de partículas de aluminio sobre xerogeles de sílice debido a la gran diferencia en reactividad entre los alcóxidos de aluminio y TEOS (Cantfort et al., 1997). Otro metal que ha sido soportado en xerogeles de sílice es la plata. Chakrabarti et al., (2001) y Bertino et al., (2004), dispersaron nanopartículas de plata en xerogeles y aerogeles utilizando TEOS y TMS como precursores, respectivamente, y nitrato

de plata. Ambos grupos de investigación reportaron una buena dispersión del metal sobre la matriz, además encontraron que la distribución de tamaño de partícula seguía una distribución logarítmica normal. Sin embargo, el primer grupo de investigación logró embeber preferentemente partículas de ~2 nm, mientras que el segundo de ~10 nm.

Por otro lado, el estudio de sistemas de partículas de óxidos/hidróxidos de hierro impregnadas en matrices dieléctricas e inertes ha recibido gran atención debido a sus aplicaciones potenciales como catalizadores metálicos, sensores de humedad, grabadores magnéticos, etc. (Ponce-Castañeda et al., 2003). En este sentido la investigación se ha llevado a cabo siguiendo metodologías para impregnar xerogeles con partículas de hierro: (1) los óxidos/hidróxidos de hierro son precipitados durante el proceso sol-gel; (2) después de obtener la matriz de silicio mediante las reacciones de hidrólisis y condensación, la matriz sintetizada fue saturada con hierro soluble para formar mediante tratamientos térmicos los hidro(óxidos); (3) polvos de hierro son embebidos en la matriz de los xerogeles. Utilizando TEOS como precursor y siguiendo las dos primeras formas de impregnación, Zaharescu et al. 2000 y Ponce-Castañeda et al., 2003 impregnaron xerogeles con distintas partículas que corresponden a diversas fases cristalinas de hierro. Las fases cristalinas fueron γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃ y ϵ -Fe₂O₃. Además, estos grupos de investigación reportaron que cada forma cristalina de hierro depende del precursor de hierro utilizado (nitrato de hierro, cloruro de hierro y sulfato de hierro, respectivamente). Otros grupos de investigación han sintetizado xerogeles de sílice híbridos que presentan una interfase covalente orgánica/inorgánica entre los grupos funcionales de un polímero, hierro y sílice. Reportaron que la fase orgánica es térmicamente estable y que el xerogel híbrido (silicio-polímero) fue capaz de enlazar iones de Fe(III) cuando la relación molar Fe/polímero fue de 1. El área específica disminuyó de 525 a 485 m²/g al introducir las partículas de hierro y el tamaño de partícula fue de 92 nm (Brasil et al., 2005). Por otro lado, ha sido reportado que la utilización de aditivos químicos que controlan el secado (DCCA) son eficientes para sintetizar xerogeles compuestos de finas partículas

de óxidos de hierro amorfo distribuidas homogéneamente. Los xerogeles obtenidos presentaron una estructura microporosa con un área específica de 625 m²/g y se encontró que el aditivo mejoró la resistencia de la red de sílice durante la evaporación de los componentes volátiles entre el cuerpo del composito en el proceso de secado. Además, las nanopartículas de hierro amorfo son estabilizadas entre la textura porosa, lo cual previno su crecimiento al someterse a altas temperaturas (Khalil y Makhoulf, 2008).

2.6 Aerogeles y xerogeles como materiales adsorbentes.

Las aplicaciones ambientales de aerogeles y xerogeles, como por ejemplo en la adsorción de contaminantes, han sido poco exploradas. En los últimos años, la investigación en torno a estos materiales ha sido enfocada al desarrollo de aerogeles como materiales adsorbentes, sin embargo, su uso implica un gasto importante de energía. Por otro lado, se requiere de alta tecnología debido a los tratamientos supercríticos aplicados en la obtención de aerogeles (temperatura y presión por encima del punto crítico de ebullición del líquido a evaporar) [Cao y Tian, 1998]. Estudios recientes indican que tanto los aerogeles como los xerogeles funcionan como materiales adsorbentes de contaminantes presentes en solución acuosa. Por ejemplo, la adsorción de metales pesados mediante xerogeles y aerogeles fue estudiada por Burns et al., 2000 y Goel et al., (2005), respectivamente. El primer grupo de investigación reportó la síntesis de xerogeles con área específica de 365 m²/g, diámetro de poro de 6 nm y volumen de poro de 2 cm³/g. Los xerogeles mostraron una capacidad de adsorción de metales pesados (grupo VIII de la tabla periódica) entre 30 y 40 % con respecto a la concentración inicial a pH 4 y 25° C. Resultados similares en la adsorción de metales pesados (plomo, mercurio y níquel) mediante aerogeles de carbono fueron reportados por Goel et al., (2005). Este grupo de investigación encontró que al incrementar el pH de la solución inicial (de 2 a 10) y la concentración de

carbono en la síntesis del aerogel (50-500 mg por 50 cm³) la remoción de los tres iones metálicos aumentaba. La capacidad de adsorción fue de 34.7, 35 y 2.8 mg/g a pH 4.5 y 25 °C para plomo, mercurio y níquel, respectivamente. En este mismo sentido, la adsorción de fármacos mediante aerogeles hidrofóbicos e hidrofílicos fue estudiada por Smirnova et al., 2003. Reportaron que los fármacos mostraron una alta afinidad por estos materiales. Además, se encontró que la capacidad de adsorción del aerogel hidrofóbico (0.8 mmol/g) fue menor que la del hidrofílico (1.2 mmol/g) debido a la carencia de sitios activos para establecer puentes de hidrógeno, en el primer material.

Otros autores han estudiado la adsorción mediante aerogeles y xerogeles impregnados con partículas inorgánicas. Zhang et al., (2006) y Sánchez Polo et al., (2006 y 2007) impregnaron aerogeles de carbono con partículas de plata para estudiar la adsorción de bacterias, yodo, bromo y cloro. Encontraron que la cantidad adsorbida de las bacterias disminuyó al incrementar el contenido de plata debido a la disolución de las bacterias por los iones del metal y que la carbonización y activación de los aerogeles aumentaba el área específica y disminuía significativamente el volumen de mesoporo y macroporo; la capacidad de adsorción para yodo, bromo y cloro fue de 5, 5.6 y 7.32 $\mu\text{mol/g}$ a pH 7 y 25° C, respectivamente. Además, encontraron que la capacidad de adsorción de bromo mediante aerogeles de carbono es mayor que la de un carbón activado comercial. Lo anterior abre la puerta para desarrollar nuevos materiales como los xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro y probar su capacidad de adsorción de arsénico presente en solución, ya que, como se mencionó con anterioridad, la presencia de arsénico en agua para consumo humano representa un grave problema global.

Es importante resaltar que gran parte de la investigación que se ha llevado a cabo ha centrado su estudio en la adsorción de contaminantes utilizando aerogeles, en cambio la adsorción de compuestos nocivos mediante xerogeles es poco estudiada.

2.7 Química y toxicología del arsénico.

2.7.1 Química del arsénico.

El Arsénico es un elemento extremadamente tóxico. Su número atómico es 33 y se encuentra en el grupo VA de la tabla periódica. Químicamente, se encuentra entre los metales y los no metales. Sus propiedades se derivan de su situación dentro del grupo al que pertenece. Este metaloide ocupa el vigésimo lugar en abundancia entre los elementos naturales de la corteza terrestre. Al calentarse, se sublima, pasando directamente de sólido a gas a 613° C (Vaclavikova et al., 2008). Está presente naturalmente en las formaciones de piedras y la tierra por lo que al estar en contacto con agua varios compuestos y minerales se disuelven incluyendo al Arsénico. Frecuentemente forma compuestos inorgánicos combinándose con oxígeno, cloro y sulfuro, lo cual implica que cantidades variables de arsénico soluble están presentes en algunas fuentes de agua. El arsénico esta presente en dos formas primarias: orgánica e inorgánica (Clifford y Lin, 1995). Las especies orgánicas de arsénico son predominantemente encontradas en formas tales como ácido monometil arsénico, ácido dimetil arsénico, y arseno-azúcares. El arsénico inorgánico está presente en dos estados de valencia, arsenito [As(III)] y arseniato [As(V)]. Las especies de As(III) consisten primordialmente en ácido arsenoso (H_3AsO_3) y las especies de As(V) se encuentran principalmente como $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$. La mayoría de las aguas naturales contienen las formas inorgánicas de arsénico. Sin embargo, el agua subterránea contiene la forma más tóxica de las especies inorgánicas As(III), ya que prevalecen condiciones reductivas. En aguas superficiales el As(V) es la forma predominante (USEPA, 1999).

2.7.2 Toxicología del arsénico.

El arsénico es ubicuo en el medio ambiente. Es liberado en el aire mediante erupciones volcánicas, intemperismo de los minerales y procesos industriales o comerciales. En la industria es un subproducto de los procesos de fundición para muchos metales, tales como plomo, oro, zinc, cobalto y níquel. Otras fuentes potenciales de exposición de arsénico son (Wang y Mulligan, 2005 2002): (1) Productos comerciales. Preservativos de la madera, insecticidas herbicidas, fungicidas; (2) Alimentos. Vino y tabaco (que contienen plaguicidas); (3) Procesos industriales. Quema de combustibles fósiles, quema de madera tratada con arsénico; (4) Medicinas. Fármacos.

Como la presencia de las especies de arsénico en agua para consumo humano es un riesgo para la salud, aun en pequeñas concentraciones, la Organización Mundial de la Salud (WHO) recomendó que el nivel de contaminante máximo permisible en agua para beber cambiara de 50 a 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ (WHO, 2004). El arsénico puede combinarse con otros elementos formando compuestos arsenicales, orgánicos o inorgánicos, que por lo general, son los más tóxicos y predominan en el agua. El consumo prolongado de agua potable con cantidades de arsénico mayores a 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ puede causar cáncer, problemas cardiovasculares, pulmonares, inmunológicos, neurológicos y efectos endocrinos (Shih, 2005).

En varios países en el mundo, el arsénico ha sido detectado en agua para consumo humano, en concentraciones mayores al valor permisible o por encima de los respectivos estándares nacionales. Algunos países son Argentina, Australia, Bangladesh, Chile, China, Hungría, India, México, Perú, Tailandia y los Estados Unidos. Por ejemplo, en 7 de 16 distritos del oeste de Bangladesh ha sido reportado que tienen concentraciones de arsénico superiores a 0.05 mg/L en agua subterránea; la población total en estos siete distritos es de 34 millones (WHO, 2001). Según la Comisión Nacional del Agua (CNA), en México, la población expuesta a beber agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su

salud asciende a más de 2 millones de habitantes, localizados en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Hidalgo, Nuevo León y Puebla (García-Cabrera, 2006).

2.8 Métodos de remoción de arsénico.

Varios métodos de tratamiento han sido desarrollados para la remoción de arsénico de corrientes de agua, tales como sorción e intercambio iónico (Singh y Pant, 2004), precipitación (Wickramasinghe et al., 2004), coagulación y floculación (Song, 2006), ósmosis inversa (Ning 2002), membranas (Shih, 2005), electrodiálisis (Kundu y Gupta, 2005), procesos biológicos (Pokhrel Viraraghavan, 2006), etc. Entre ellos, la coagulación-precipitación, seguido por filtración son los más utilizados. Ha sido ampliamente reportado que ósmosis inversa y electrodiálisis son bastante efectivos, sin embargo son costosos y la recuperación de agua no ha sido optimizada (USEPA, 2003).

Los procesos de co-precipitación/sorción son comúnmente aplicados para alcanzar los estándares actuales en agua para beber, y tienen una gran eficiencia a concentraciones altas de arsénico. Sin embargo, no son efectivos en reducir las concentraciones de arsénico por debajo del nuevo límite permisible (10 µg/L). El arsénico es más difícil de ser removido cuando está presente como As(III). Los métodos de sorción se basan en el desarrollo de fuerzas de atracción entre las especies solubles de arsénico y la superficie del adsorbente. Estas fuerzas de carácter electrostático contribuyen en gran medida en los mecanismos de sorción. Sin embargo, cuando el As(III) está presente como ión neutro (H_3AsO_3) la contribución de las fuerzas electrostáticas no es suficiente para removerlo (Vaclaviceva et al., 2008). En cambio cuando el arsénico está presente en forma de As(V), como un anión ($H_2AsO_4^-$) y es puesto en contacto con la superficie cargada positivamente del adsorbente, a pH en el intervalo de las aguas naturales, las fuerzas electrostáticas son mucho más fuertes. Los métodos de sorción son considerados promisorios, en lo que respecta a la

relación costo/eficiencia y a que adsorbentes nuevos son desarrollados para alcanzar el límite de concentración establecido. Los adsorbentes comúnmente más utilizados pueden ser clasificados en dos grupos generales: (1) aquellos con base en compuestos de hierro (Singh y Pant, 2004); (2) aquellos basados en compuestos de aluminio (Vaclaviceva et al., 2008).

2.8.1 Adsorbentes con base en hidro(óxidos) de hierro.

Es ampliamente reportado que los óxidos de metales polivalentes, tales como Al(III), Fe(III), Ti(IV) y Zr(IV), exhiben propiedades de adsorción de ligandos a través de la formación de complejos de esfera interna. Entre ellos, los óxidos/hidróxidos de Fe(III) hidratados son inocuos, no costosos, disponibles y químicamente estables sobre un amplio intervalo de pH (Cumbal y SenGupta, 2005). Estudios previos han confirmado que los hidro(óxidos) de Fe(III) tienen un alta afinidad por ambas especies de arsénico, tanto por As(III) o arsenito, como por As(V), arseniato, los cuales son bases de Lewis (es decir donadores de pares de electrones) [Cumbal et al., 2003]. Su adsorción selectiva sobre las partículas de óxidos/hidróxidos de Fe(III) hidratados es el resultado de un intercambio de ligandos en la esfera de coordinación de los átomos estructurales de hierro. Usando espectroscopía EXAFS se encontró que la adsorción de arsénico ocurre formando complejos bidentados (²C en Figura 8) que son el resultado de esquinas compartida entre el tetraedro AsO₄ y los pares de bordes compartidos del octaedro FeO₆ (Davis et al., 1978).

Además, la adsorción puede darse generando complejos monodentados (¹V en Figura 8) que son el resultado de una esquina compartida entre el tetraedro AsO₄ y el octaedro FeO₆. Finalmente, un último complejo bidentado puede ser formado entre los bordes compartidos del tetraedro AsO₄ y los bordes libres del FeO₆ (²E en Figura 8) [Sherman y Randall, 2003; Streat et al., 2008].

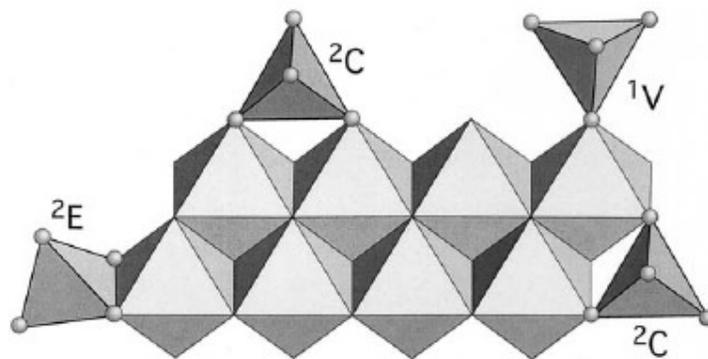


Figura 8. Complejos superficiales del tetraedro AsO_4 sobre geotita.

La remoción de arsénico disuelto presente en aguas naturales esencialmente involucra la separación selectiva de oxi-aniones u oxi-ácidos de As(III) y As(V) entre otros electrolitos o especies competitivas (DeMarco et al., 2003). Comparadas con las formas cristalinas de los óxidos hidróxidos de Fe(III) [goetita, magnetita, hematita], los óxidos/hidróxidos de hierro amorfo cuentan con la más alta área específica por unidad de masa. Debido a que los sitios de adsorción se encuentran primordialmente en la superficie, los óxidos/hidróxidos de hierro amorfo cuentan con la mas alta capacidad de adsorción sobre una base total (Vatutsina et al., 2007).

Existen un gran número de investigaciones en relación a la adsorción de arsénico mediante óxidos/hidróxidos de hierro. Por ejemplo, Sperlich et al., (2005) estudiaron el comportamiento de una columna empacada con hidróxidos de hierro granular para remover arsénico. La máxima capacidad de remoción a bajas (0-1 mg/L) y altas (1-8 mg/L) concentraciones fue de 28.9 y 42.7 mg/g, respectivamente, a pH 7. Al igual que en la investigación anterior, Badruzzaman et al., (2004) utilizaron hidróxidos de hierro granular para remover arseniato a pH 7, encontrando que la capacidad de adsorción fue de 8 mg de As por g de material seco. Otros tipos de óxidos/hidróxidos de hierro a su vez han sido estudiados. La goetita mostró una capacidad de adsorción de 25 mg/g (Matis et al., 1999), mientras que la acageneita sintética ($\beta\text{-FeOOH}$) tuvo una capacidad de 65 mg/g a pH 3.5 y temperatura de 22 °C (Vaclaviceva et al., 2005) y 120 mg/g a pH entre 4.5-7 y temperatura de 25 °C (Deliyanni et al.,

2003). El tamaño de partícula de los hidro(óxidos) de hierro mencionados anteriormente esta en el orden de los nanomateriales, por lo que la separación sólido/líquido, así como el uso de estos materiales en columnas de adsorción debido ala excesiva presión generada y pobre resistencia mecánica de las nanopartículas, se encuentra restringida. Con base en lo anterior, es necesario desarrollar novedosos y avanzados materiales adsorbentes capaces de soportar estos hidro(óxidos) de tamaño nanométrico en una matriz bien organizada. Dichos materiales deben cumplir con ciertas características para poder utilizarlos en aplicaciones ambientales: a) buenos adsorbentes ó intercambiadores iónicos de cationes; b) contar con una superficie que pueda ser modificada para crear grupos funcionales que sean ampliamente afines a los aniones que se pretenden remover.

CAPITULO 3

Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1 Justificación.

La contaminación por arsénico en agua potable es un problema que afecta a millones de personas en una gran cantidad de países en todo el planeta. El consumo de arsénico por encima de los límites permisibles puede causar arsenicosis, enfermedad crónica que ocasiona padecimientos de la piel, gangrena, cáncer de riñón y cáncer vesical. En México la población expuesta a beber agua con altos niveles de arsénico asciende a más de 2 millones de habitantes, localizados en los estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Hidalgo, Nuevo León y Puebla.

Siendo el proceso de adsorción el más utilizado en la remoción de arsénico, gracias a su alta efectividad y bajo costo, es de primordial importancia desarrollar nuevos materiales adsorbentes capaces de disminuir la concentración de este metaloide a niveles permisibles, aptos para consumo humano. Lo anterior implica igualar o mejorar las propiedades fisicoquímicas de los materiales adsorbentes utilizados en la actualidad, tales como capacidades de adsorción, propiedades mecánicas y costo.

Los xerogeles de sílice son materiales que cuentan con extraordinarias propiedades fisicoquímicas tales como extensa área específica y alta porosidad, así como una importante densidad de grupos funcionales en la superficie. Gracias a estas propiedades estos materiales pueden ser utilizados como soporte de nanopartículas inorgánicas y aumentar el número de posibles aplicaciones, tales como materiales adsorbentes. Con base en lo anterior, los hidro(óxidos) de hierro cuentan con una gran afinidad por los iones de arsénico presentes en solución acuosa, debido a un intercambio de ligandos en su esfera de coordinación interna. Dicho intercambio, se lleva a cabo en la superficie de

estos hidro(óxidos), por lo que al aumentar el área específica, disminuyendo el tamaño de partícula hasta orden nanométrico, promueve una mayor capacidad de adsorción de arsénico. Sin embargo, las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro no pueden ser utilizadas en aplicaciones dinámicas debido a su pobre resistencia mecánica. Este problema es solucionado entrapando las nanopartículas de hierro sobre la extensa superficie de los xerogeles de sílice formando un material híbrido con una alta capacidad de adsorción de arsénico y útil en aplicaciones dinámicas.

3.2 Hipótesis.

Es posible sintetizar xerogeles de sílice con extensa área específica y adecuada mesoporosidad variando las condiciones de síntesis durante el proceso sol-gel en dos pasos. Los xerogeles obtenidos cuentan con una superficie funcionalizable gracias a los grupos OH y por consiguiente es posible impregnarlos con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro homogéneamente distribuidas. Debido a las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro impregnadas sobre los xerogeles, estos materiales son capaces de adsorber arsénico presente en solución acuosa. La capacidad de adsorción de arsénico es igual o mayor que la capacidad de adsorción de los materiales adsorbentes convencionales.

3.3 Objetivos.

3.3.1 Objetivo General.

Sintetizar xerogeles de sílice con base en nanopartículas de hidro(óxidos) hierro e investigar su capacidad de adsorción de arsénico presente en soluciones acuosas.

3.3.2 Objetivos Específicos.

I. Determinar las condiciones adecuadas para sintetizar xerogeles de sílice, con extensa área específica y adecuada mesoporosidad, mediante el proceso sol-gel en dos pasos.

II. Establecer las condiciones adecuadas para impregnar xerogeles de sílice con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro mediante los métodos de precipitación e hidrólisis forzada.

III. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los xerogeles de sílice antes y después de ser impregnados.

IV. Identificar las especies de hierro que son formadas al impregnar los xerogeles de sílice con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro.

V. Proponer mecanismos de anclaje de las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro sobre los xerogeles de sílice.

VI. Evaluar la relación entre la cantidad de hierro impregnado sobre la superficie de los xerogeles y su capacidad de adsorción de arsénico.

VII. Determinar las isotermas de adsorción de arsénico mediante xerogeles de sílice impregnados con hidro(óxidos) de hierro.

VIII. Proponer mecanismos de adsorción de arsénico mediante xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro.

CAPITULO 4

Experimentación

4.1 Espectrometría de absorción en el infrarrojo: seguimiento de hidrólisis y condensación.

Las reacciones de hidrólisis y condensación fueron monitoreadas mediante FTIR utilizando un espectrofotómetro Nexus 470 (Nicolet, Waltham, USA). Por cada muestra se llevaron a cabo 32 barridos en el intervalo espectral de 600 a 4000 cm^{-1} utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

Con la finalidad de determinar la cinética de reacción de hidrólisis, se prepararon xerogeles de sílice mediante el siguiente procedimiento: en viales de teflón de 30 mL se colocaron tetraetilortosilicato (TEOS 99.9%, Evonick, Frankfurt-Alemania), etanol (EtOH, Grado Comercial) y agua deionizada a pH 2 [acidificada con HCl 0.1N (J. T. Baker, Phillipsburg, NJ)] con tasas molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ y EtOH/TEOS de 8:1 y 4:1, respectivamente. La mezcla fue agitada vigorosamente en condiciones normales de presión y temperatura. Enseguida, se tomó una alícuota de 100- μL cada 5 min durante 1 h y se colocó sobre el cristal de Ge llevándose a cabo el análisis de infrarrojo.

Por otra parte, para determinar la cinética de la reacción de condensación, una mezcla similar a la descrita anteriormente fue preparada y agitada durante 40 min; posteriormente, se agregaron a la mezcla 8 μL de 3-aminopropil-trietoxisilano (AMEO 99.7%, Evonik, Frankfurt-Alemania); inmediatamente se tomó una alícuota de 100- μL cada 5 min durante 25 min para el análisis de infrarrojo.

4.2 Efecto del tipo de catalizador alcalino.

El efecto del tipo de catalizador alcalino sobre el área específica y el tiempo de condensación se evaluó mediante fisisorción de N_2 a 77 K. La síntesis de los xerogeles se llevó a cabo utilizando el proceso sol-gel acido-base en dos pasos reportado previamente (Cao y Tian, 1998; Fidalgo e Ilharco, 2003). El TEOS fue diluido previamente en EtOH dentro de viales de teflón. Enseguida se agregó agua deionizada, gota a gota y bajo agitación vigorosa. La mezcla fue acidificada con HCl 1N hasta alcanzar pH 2. La composición molar inicial fue $H_2O/EtOH/TEOS$ de 8:4:1, y HCl/TEOS de 1:250. Los viales fueron sellados y fueron mantenidos en agitación constante durante 1 h dentro de un baño con agua a 60° C. Después de este tiempo, se agregó el catalizador básico (ya sea AMEO, NH_4OH 1 mol/L, NaOH 1 mol/L, ó KOH 1 mol/L) con una relación molar *catalizador alcalino/HCl* de 1:1. Los viales, con la solución resultante, permanecieron dentro del baño de agua sin agitación hasta que el gel se formó. Los xerogeles fueron envejecidos por 48 h a 60° C: las primeras 24 h en la solución residual y el resto en EtOH. Después de esto, las muestras fueron lavadas repetidamente utilizando EtOH para remover completamente cualquier residuo de H_2O o TEOS remanente. Finalmente, los xerogeles fueron secados en una estufa a 60° C, bajo condiciones normales de presión, hasta que la pérdida de peso fue despreciable.

4.3 Efecto del tipo de disolvente.

Los xerogeles de sílice fueron sintetizados utilizando EtOH o alcohol isopropílico (i-PrOH 99.5%, EMD, Darmstadt-Alemania) como disolvente, siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 3.2. La composición molar inicial $H_2O/solvente/TEOS$ fue de 8:2:1 y 8:4:1 para ambos solventes. El catalizador alcalino, hidróxido de amonio (NH_3 28.3%, J.T. Baker, Phillipsburg, NJ), se mantuvo a una relación molar con HCl de 2.9:5. El efecto del tipo de

disolvente sobre el área específica fue estudiado mediante fisisorción de N_2 a 77 K.

4.4 Determinación del efecto de las relaciones molares TEOS/ H_2O /*i*-PrOH sobre el área específica y el tiempo de condensación.

El efecto de la composición molar solvente/ H_2O respecto al precursor silano, sobre el área específica y el tiempo de condensación (gelación), fue estudiado mediante la síntesis de xerogeles bajo diferentes relaciones molares *i*-PrOH/TEOS y H_2O /TEOS. La temperatura de reacción fue mantenida constante a 60 °C y los reactivos utilizados fueron TEOS, H_2O deionizada, *i*-PrOH, HCl como catalizador ácido, y AMEO como catalizador alcalino (relación molar HCl/AMEO de 1:1). Las composiciones molares *i*-PrOH/TEOS y H_2O /TEOS fueron variadas entre 2-4 y 4-12, respectivamente. La síntesis de xerogeles se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 3.2. El área específica de los materiales resultantes se evaluó mediante fisisorción de N_2 a 77 K.

4.5 Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.

La cantidad de gas N_2 adsorbido a diferentes presiones parciales, P/P_0 , se llevó a cabo a 77 K utilizando un equipo de fisisorción Micromeritics ASAP 2020 (Norcross, GA, USA) para encontrar el área específica y la distribución de tamaño de poros de las muestras, implementando la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y el modelo DFT, respectivamente. Antes de cada análisis las muestras fueron secadas a 60 °C por 24 h y posteriormente desgasificadas lentamente en vacío por 240 min a 110 °C con un vacío residual de hasta 12 mmHg. Las isotermas de adsorción fueron obtenidas dosificando

gas N₂ (99.99%). Los datos experimentales se obtuvieron utilizando el modo operacional de alta resolución de adsorción/desorción de N₂.

4.6 Dispersión de hidro(óxidos) de hierro sobre xerogeles de sílice.

Con la finalidad de determinar que tipo de partículas de óxidos/hidróxidos de hierro eran las más adecuadas para soportarlas en los xerogeles de sílice, se llevaron a cabo diferentes síntesis de partículas de hierro y se evaluó su capacidad de adsorción de arsénico. Los resultados se presentan en el Apéndice A.

Con base en los resultados obtenidos se determinó dispersar partículas de hierro mediante dos métodos diferentes: hidrólisis forzada y precipitación de FeCl₃.

4.6.1 Dispersión de hidro(óxidos) de hierro mediante hidrólisis forzada.

El análisis de dispersión de hidro(óxidos) de hierro en xerogeles de sílice, por medio de hidrólisis forzada, se llevó a cabo elaborando el diseño de experimentos de superficie de respuesta, en el cual se estudiaron los efectos simultáneos de la concentración de FeCl₃, así como el tiempo y temperatura de hidrólisis sobre la capacidad de adsorción de arsénico. El software STATISTICA V7.0 fue utilizado para generar y analizar el diseño. La Tabla 1 muestra los valores experimentales.

Tabla 1. Valores experimentales utilizados en la impregnación de xerogeles.

MUESTRA	Concentración de FeCl ₃ (N)	Temperatura de Hidrólisis (°C)	Tiempo de Hidrólisis (h)
1	0.05	70	3
2	0.775	70	1
3	0.05	60	1
4	0.05	50	3
5	0.775	60	3
6	1.5	70	3
7	0.775	70	5
8	0.775	50	5
9	1.5	60	5
10	0.775	60	3
11	0.775	50	1
12	0.05	60	5
13	1.5	50	3
14	1.5	60	1
15	0.775	60	3

La dispersión se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento: una vez que el tiempo de envejecimiento de las muestras (descrito en la sección 3.2) concluyó, se adicionaron 20 mL de una solución de cloruro férrico (FeCl₃ 6•H₂O 98.7%, Fermont, Monterrey-NL, México) a las concentraciones descritas en la Tabla 1, a cada muestra. Las muestras se mantuvieron en agitación a temperatura constante (25° C) durante 48 h. Al término de este tiempo, el exceso de FeCl₃ fue retirado y los xerogeles resultantes se introdujeron en viales de Teflón, aplicándose un tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos de hidrólisis (Tabla 1). Finalmente, los xerogeles fueron lavados repetidas veces con H₂O hasta alcanzar pH neutro y se secaron a 60° C hasta que su peso se mantuviera constante.

4.6.2 Dispersión de hidro(óxidos) de hierro mediante precipitación por medio de la adición de i-PrOH.

Con la finalidad de estudiar la dispersión de hidro(óxidos) por medio de precipitación de FeCl_3 mediante la adición de i-PrOH, 6 muestras de xerogeles fueron sintetizadas. Al término del tiempo de envejecimiento y secado (sección 4.2), a cada muestra se le agregó 20 mL de una solución de FeCl_3 a concentraciones entre 0.05-1.8 N. Las muestras se mantuvieron en agitación constante a 25 °C durante 24 h. Posteriormente, el exceso de FeCl_3 fue retirado y los xerogeles resultantes fueron lavados repetidas veces con 500 mL de H_2O deionizada durante 48 h. Después, las muestras fueron enjuagadas con 25 mL de i-PrOH por 48 h, cambiándolo cada 2 h durante el día. Finalmente, los xerogeles se secaron a 60 °C hasta peso constante.

4.7 Evaluación de la capacidad de adsorción puntual de arsénico mediante xerogeles impregnados.

La capacidad de adsorción de arsénico de los xerogeles impregnados, tanto por el método de hidrólisis forzada como por el de precipitación, fue evaluada en forma puntual mediante experimentos de adsorción en lote. En viales de Teflón de 30 mL se colocaron 0.2 g de xerogeles y 20 mL de una solución con una concentración inicial de arsénico de 13 mg/L. Los viales se mantuvieron en agitación y temperatura constantes (25 °C) durante 3 días. El pH de la solución se ajustó diariamente a un valor de 8 con NaOH 0.1 N. Las concentraciones de las soluciones de arsénico iniciales y finales, así como la cantidad de hierro liberado por los materiales, fueron determinadas mediante Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma (ICP-OES).

4.8 Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

La superficie de los xerogeles impregnados y sin impregnar fue analizada mediante un microscopio electrónico de barrido (Philips FEG-XL30). El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Cuenta con una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo cual permite examinar en la muestra características a una alta magnificación. La muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal, como el oro, para brindarle propiedades conductoras. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. La cantidad de electrones enviados son medidos por los detectores correspondientes los cuales arrojan la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones que son proyectados en una imagen digital (Skoog et al., 2001). Una muestra de xerogeles se colocó sobre una cinta de carbono, la cual se pega al portamuestra del microscopio. El portamuestra se introdujo dentro de la cámara del microscopio donde se analizó la muestra con un haz concentrado de electrones. Las señales emitidas son colectadas por un dispositivo electrónico. El microscopio operó a un voltaje de 22.00 kV y magnificaciones alrededor de 250000x.

4.9 Caracterización por espectrometría de absorción en el infrarrojo.

Los xerogeles de sílice impregnados y sin impregnar fueron analizados por un espectrómetro de absorción en el infrarrojo Nexus 470 (Nicolet, Waltham, USA). Esta técnica fue utilizada para determinar la presencia de

grupos funcionales en los xerogeles. Por cada muestra se llevaron a cabo 32 barridos en el intervalo espectral de 600 a 4000 cm^{-1} utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Antes de colocar la muestra en el porta-muestra, se realizó un análisis con el porta-muestra vacío para colectar el blanco. Posteriormente, una muestra de xerogeles fue colocada en el porta-muestra y se introdujo en el interior de la cámara del espectrómetro donde se hizo pasar el haz de luz infrarroja. Las señales emitidas fueron colectadas por los detectores correspondientes en forma de absorbancia, para la cual corresponde un número de onda.

4.10 Caracterización por difracción de Rayos X.

La difracción de Rayos X es una técnica que consiste en pasar un haz de Rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg (Skoog et al., 2001). Los patrones de difracción de Rayos X de los xerogeles impregnados fueron obtenidos utilizando un difractómetro XRD D8 Advance-Bruker Axs, equipado con radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$, con un tamaño de paso de 0.02° y el tiempo en cada paso fue de 10 s sobre el intervalo $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$.

4.11 Caracterización por microscopía de fuerza atómica.

El Microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas en el orden de los piconewtons. Al analizar una muestra registra continuamente su topografía por medio de una sonda de

forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a una palanca microscópica, muy flexible, de sólo unos 200 μm (Skoog et al., 2001). Los análisis de microscopía de fuerza atómica de los xerogeles impregnados y sin impregnar fueron obtenidos utilizando un microscopio JEOL J SPM 5200. Las imágenes de altura y fricción fueron obtenidas simultáneamente con una tasa de exploración a 1 Hz y una resolución de 512X512 píxeles, a 5, 10, y 20 μm de exploración.

4.12 Determinación del % en peso de hierro en xerogeles impregnados.

El contenido de hierro en peso de los xerogeles impregnados se determinó mediante el siguiente procedimiento: 50 mg de xerogeles se colocaron junto con 10 mL de HCl concentrado (35-37%, grado reactivo) dentro de viales de vidrio de 25 mL. La mezcla se mantuvo en agitación y temperatura constante (25° C) durante 24 h. Posteriormente, se tomó una alícuota y la concentración final de hierro en la solución fue determinada mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer AAnalyst 400). El porcentaje de hierro en peso se obtuvo mediante un balance de masas.

4.13 Determinación del punto de carga cero.

El punto de carga cero (PCC) de los xerogeles impregnados y sin impregnar se determinó mediante el procedimiento que se describe a continuación: 100 mg de cada material fueron puestos en contacto con 5 mL de agua deionizada (previamente gasificada con nitrógeno) por 24 h. Esta mezcla se agitó frecuentemente durante este tiempo. Al término del experimento se registró el pH de cada muestra, el cual corresponde al PCC de cada material (Slurry pH).

4.14 Isotermas de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados.

Con la finalidad de obtener datos experimentales de las isotermas de adsorción de arsénico se llevaron a cabo experimentos de adsorción en lote, mediante el siguiente procedimiento: En viales de polipropileno de 50 mL se colocó masa de xerogeles entre 0.01-0.18 g y una solución que contenía una concentración inicial de arsénico de 5.095 mg/L. Los viales se mantuvieron bajo agitación constante y 25° C hasta alcanzar el equilibrio. Los experimentos se realizaron a pH constante (pH 7), ajustándolo diariamente con NaOH 0.01 N. Los volúmenes de esta solución fueron registrados y fueron tomados en cuenta en el volumen total final. Las concentraciones iniciales y finales de las soluciones de arsénico fueron determinadas por Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma (ICP-OES). La masa del adsorbato removida se calculó mediante el siguiente balance de masas.

$$q_e = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde:

- q_e masa de arsénico adsorbido, mg/g.
- C_0 Concentración inicial de arsénico, mg/L.
- V_0 Volumen inicial, L.
- m masa de xerogeles, g.
- C_f Concentración final de arsénico, mg/L.
- V_f Volumen final, L.

CAPITULO 5

Resultados y Discusión

5.1 Seguimiento de hidrólisis y condensación.

Las reacciones de hidrólisis y condensación fueron evaluadas mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), con el aditamento de Reflectancia Total Atenuada (ATR). Esta técnica fue utilizada debido a su sensibilidad para detectar grupos funcionales y por lo tanto se puede determinar la formación de dichos grupos durante la síntesis de los xerogel. Los espectros de las especies moleculares de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo se pueden explicar suponiendo que son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de sus estados de energía, vibracionales y rotacionales, entre otros. Esta técnica utiliza la absorción molecular para ilustrar la naturaleza de estas transiciones (Skoog et al., 2001).

En el proceso sol-gel, una solución o “sol” es primeramente formada por la reacción entre un precursor semi-metálico, como TEOS, agua deionizada, disolvente y un catalizador ácido, bajo condiciones normales. Durante esta reacción, los grupos etóxidos son transformados a grupos silanol (Si-OH) mediante reacciones de hidrólisis catalizadas por el ácido (Bryans et al., 2000). Posteriormente, la condensación de tales grupos silanol, comienza cuando éstos interactúan entre sí o con otros alcoxisilanos dando como resultado la producción de grupos siloxano (Loy et al., 1995; Loy y Shea, 1995; Kimich 2004). La Ecuación 4 muestra la reacción de hidrólisis utilizando TEOS como precursor (Hench y Vasconcelos, 1990; Fidalgo et al., 2003; Kimich, 2004; Tan y Rankin et al., 2006; Estella et al., 2007):



Además, la Ecuación 4 muestra la formación de etanol (EtOH) como subproducto de la reacción. Las bandas correspondientes a los grupos silanol y EtOH pueden observarse en la Figura 9, la cual muestra los espectros de infrarrojo en tiempo real para la reacción de hidrólisis.

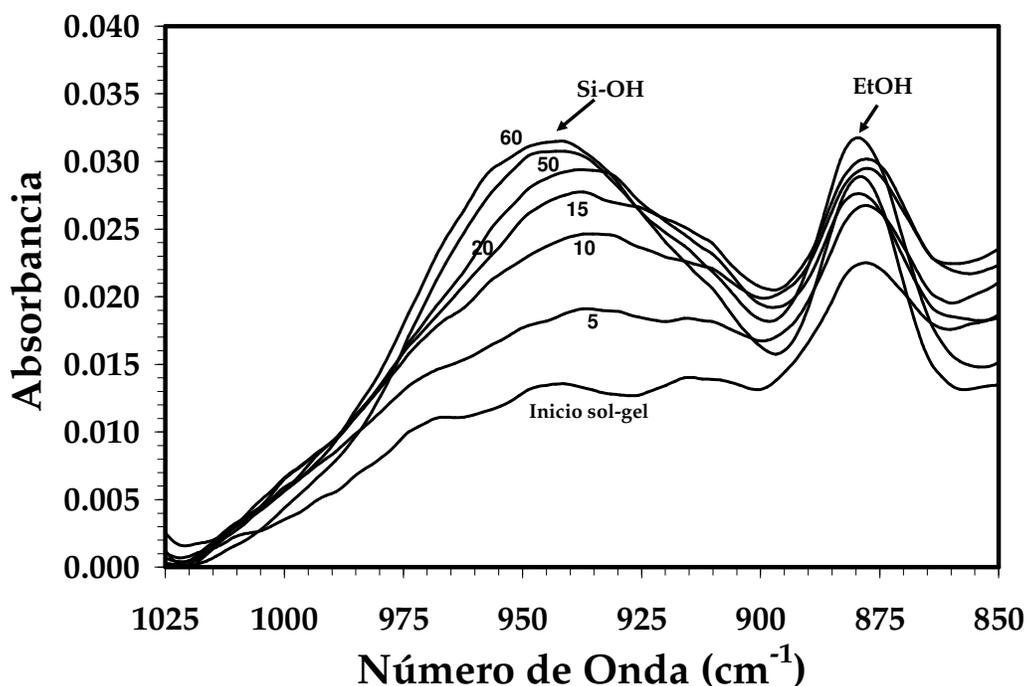


Figura 9. Espectros de infrarrojo del seguimiento de la reacción de hidrólisis acompañados por su tiempo real de reacción (min).

Aun cuando el análisis de FTIR es una técnica cualitativa, puede utilizarse como una medida indirecta del incremento en la cantidad de grupos funcionales dado que la altura de la banda de absorción es proporcional al contenido del grupo funcional. Es importante mencionar que todos los análisis de FTIR en tiempo real fueron determinados utilizando la misma línea base, por lo que es posible relacionar el incremento en la absorción con el incremento en grupos funcionales. De tal forma que se determinó la intensidad de las señales en las bandas localizadas en 945 y 880 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los grupos Si-O de los grupos silanoles residuales $[\text{Si}-(\text{OH})_4]$

(Fidalgo e Ilharco, 2005) y de los grupos OH correspondientes al etanol (Orel et al., 2005; Vega-Baudrit et al., 2007), respectivamente. A partir de la Figura 9 se puede decir que a medida que la reacción de hidrólisis avanza, las bandas correspondientes a los grupos silanol y OH del etanol, se incrementan durante los primeros 50 min de reacción. Después de este tiempo, no hay incremento en estas bandas, sugiriendo que la reacción de hidrólisis ha finalizado. Durante este tiempo, es posible que la reacción de condensación tenga lugar; sin embargo, debido a las condiciones ácidas, su tasa es muy lenta por lo que la conformación de la red de grupos siloxano (Si-O-Si) es a su vez muy lenta (Loy y Shea, 1995). Es importante resaltar que el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción de hidrólisis es crítico, ya que se requiere de una completa conversión de los grupos etóxidos a los grupos silanol (en condiciones ácidas), para que la reacción de condensación se lleve a cabo completamente, en condiciones alcalinas. Por lo que con la finalidad de determinar el tiempo en que se lleva a cabo completamente la reacción de hidrólisis se estudió la relación entre la absorbancia a 945 cm^{-1} y el tiempo de reacción. La Figura 10 muestra esta relación.

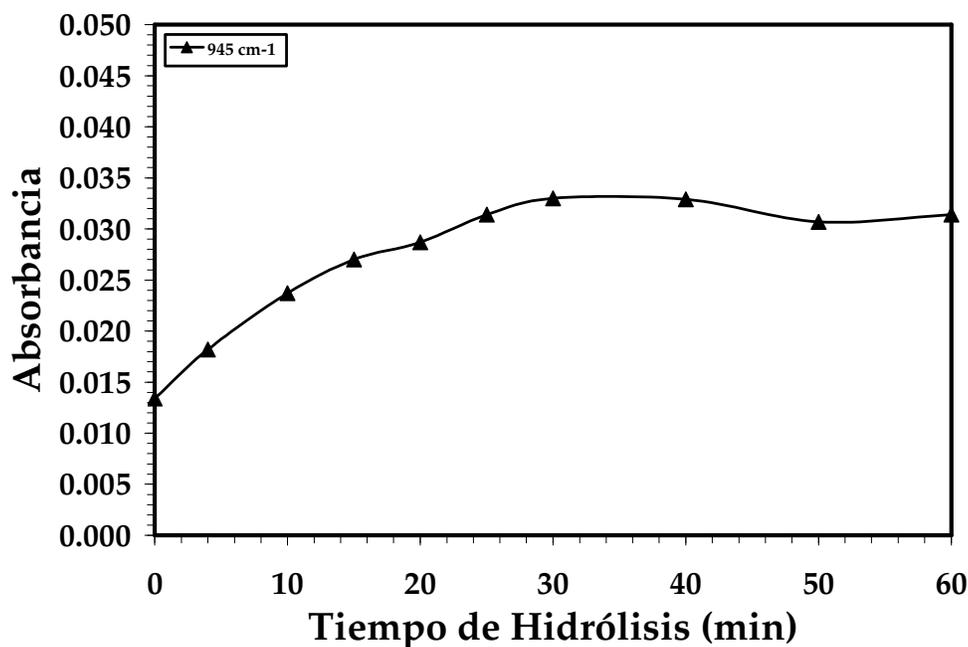
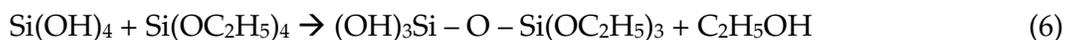


Figura 10. Tiempo requerido para completar la reacción de hidrólisis.

Esta Figura muestra que la absorbancia a número de onda de 945 cm^{-1} incrementó constantemente durante los primeros 30 min a partir de que el proceso sol-gel comenzó. Posteriormente, no se observó algún incremento en la absorbancia, es decir la absorbancia se mantuvo aproximadamente constante. Además, se siguieron las bandas con picos a longitudes de onda cercanas a 2960 y 2905 cm^{-1} (no mostradas aquí), las cuales corresponden a la vibración de los grupos etóxidos residuales (Jitianu et al., 2003). Fue posible observar una disminución en la absorbancia en estas bandas durante los primeros 30 min y posteriormente desaparecieron. Estos resultados indican que son necesarios 30 min para formar todos los grupos silanol y concluir la reacción de hidrólisis.

Como se discutió con anterioridad, las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente en medios tanto ácidos como alcalinos. Sin embargo, a valores de pH menores a 7, la tasa de hidrólisis se incrementa conforme el pH disminuye y, en un medio alcalino, la tasa de condensación aumenta linealmente por encima de un pH mínimo que varía dependiendo del grado de condensación del silicio y cualquier sustituyente orgánico que pueda estar presente (Loy y Shea, 1995). Una vez que los grupos silanoles han sido formados comienzan a interactuar entre ellos o con otros alcoxisilanos mediante reacciones subsecuentes de condensación. El tiempo en el que esta reacción de condensación se lleva a cabo puede ser reducido mediante la adición de un catalizador alcalino, lo cual acelera la formación de grupos siloxano: Si-O-Si (Bryans et al., 2000), dando lugar al xerogel. Las ecuaciones 5 y 6 describen este fenómeno (Klein, 1985; Estella et al., 2007):



A su vez, la Figura 11 muestra que la absorbancia de la banda a 945 cm^{-1} disminuyó con el tiempo, al adicionar AMEO que actúa como catalizador alcalino, y la intensidad en la banda a 1080 cm^{-1} (asociada con la vibración de

los grupos Si-O-Si) se incrementó (Fidalgo et al., 2007), indicando que la reacción de condensación se llevó a cabo. Es decir, los grupos silanol son transformados a grupos siloxano, lo que concuerda con las ecuaciones 5 y 6.

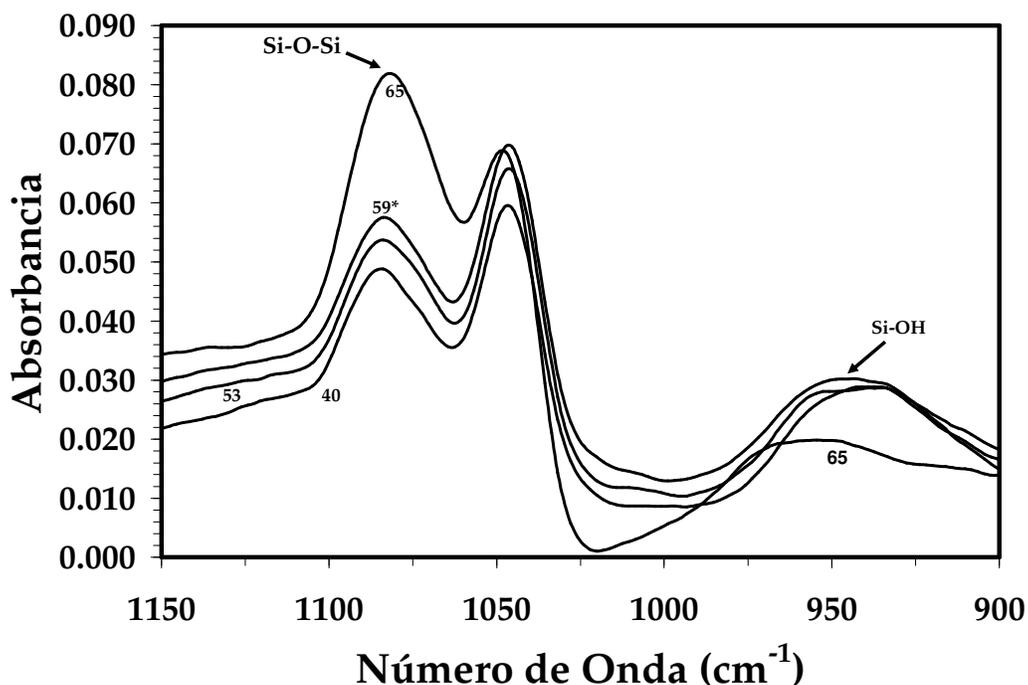


Figura 11. Espectro de infrarrojo de la reacción de condensación. *Tiempo de condensación (min).

5.2 Efecto del tipo de catalizador alcalino sobre el área específica y tiempo de condensación.

Dado que en un medio alcalino se acelera la reacción de condensación y con la finalidad de determinar el efecto que tienen los diferentes catalizadores alcalinos sobre el área específica y tiempo de condensación de los xerogeles, se sintetizaron cuatro muestras, bajo parámetros químicos y de proceso similares, variando el tipo de catalizador alcalino, utilizándose por separado AMEO,

NH₄OH, NaOH o KOH como catalizador. La Figura 12 muestra los resultados obtenidos en términos del tiempo de condensación y el área específica

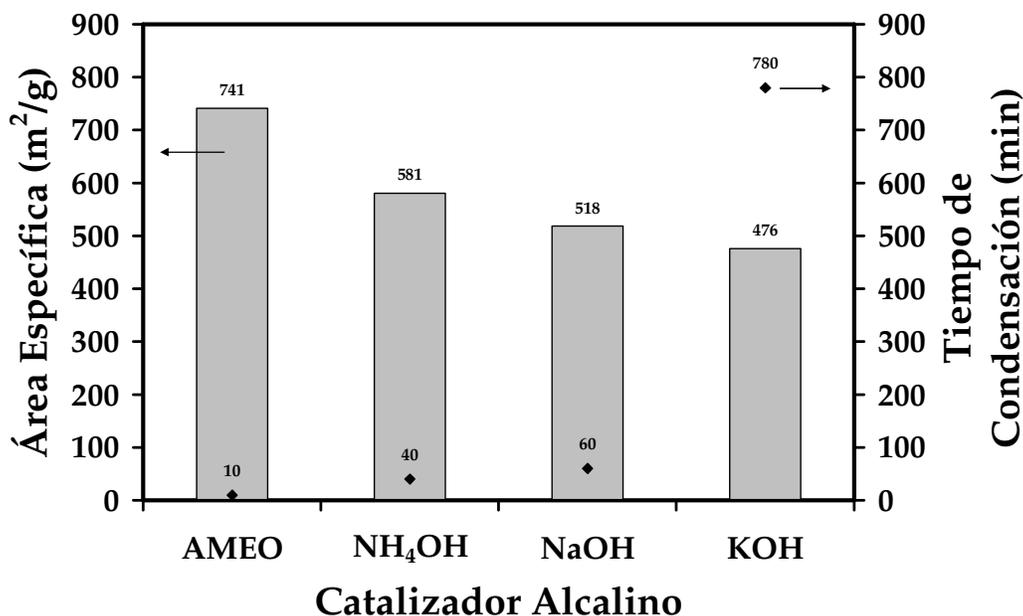


Figura 12. Efecto de los diferentes catalizadores alcalinos sobre el área específica y el tiempo de condensación de los xerogeles.

En esta Figura es posible observar que la muestra con la mayor área específica corresponde a la muestra sintetizada con AMEO, y la muestra de menor área específica corresponde a la sintetizada con KOH. El orden observado con respecto al decremento en el área específica, en términos de catalizador alcalino, fue: AMEO>NH₄OH>NaOH>KOH. Mientras que el orden con respecto al tiempo de condensación fue: AMEO<NH₄OH<NaOH<KOH. El AMEO acelera la reacción de condensación dando lugar a la formación del gel. En condiciones alcalinas, los trialcoxisilanos son menos reactivos en las reacciones de hidrólisis y condensación que los tetraalcoxisilanos (Brinker y Sherer, 1990). El efecto de aceleración por parte del AMEO se debe a la presencia de los grupos amino (el AMEO cuenta con un par de electrones desapareados en el más alto orbital molecular ocupado) los cuales actúan como

un catalizador “interno” de las moléculas $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Husing et al., 1999; Meador et al., 2005; Gommès et al., 2006), por lo tanto se promueve un incremento en el pH (de 2 a ~5.5) favoreciendo la condensación de los grupos silanol (Loy et al., 1995). Además, la formación intermolecular de puentes de hidrógeno entre los grupos amino del AMEO y los grupos silanol, promueven la formación del gel (Husing et al., 1999). Es importante resaltar que los otros catalizadores alcalinos utilizados no fueron tan eficientes en incrementar el pH de la solución hidrolizada (de 2 a <3.5) y, consecuentemente, la reacción de condensación fue más lenta. Este último comportamiento está relacionado con las constantes de disociación de los diferentes catalizadores alcalinos. El valor de estas constantes, en términos de pK_b , son 0.5, 0.2, 1.78×10^{-5} para KOH, NaOH y NH_3 , respectivamente. Es decir, a mayor valor de pK_b , se espera un menor incremento en el pH, debido a la menor disociación de los catalizadores en la solución hidrolizada. Además, a valores de pH mas cercanos a 2 (que es el punto isoeléctrico del sílice), hay menos nucleófilos fuertes (Si-O^-) o buenos grupos salientes (Si-OH_2^+) que puedan reaccionar unos con otros, lo cual promueve, a su vez, que la tasa de condensación sea baja, reflejándose en una menor área específica (Meixner y Dyer, 1999). Contrariamente, cuando el pH de la solución hidrolizada se incrementó considerablemente con la adición del AMEO (hasta ~5.5), la tasa de condensación fue alta. Gommès et al., (2006) reportaron que la estructura de xerogeles de sílice, preparados mediante el método sol-gel en un paso y catalizado por 3-aminopropiltrióxido de silano, tuvo una estructura macroporosa soportada por filamentos, formando entre ellos una estructura interna. En este caso en particular, es posible que todos los grupos etóxidos de TEOS fueran transformados a grupos silanoles, los cuales, con un mayor incremento en el pH, interactuaron rápidamente entre ellos formando una estructura interna bien definida la cual se vio reflejada en un incremento en el área específica como se puede observar en la Figura 12.

5.3 Efecto del tipo de disolvente sobre el área específica.

Cuatro muestras de xerogeles fueron sintetizadas, siguiendo el proceso sol-gel en dos pasos anteriormente descritos, utilizando i-PrOH o EtOH como disolvente. Los resultados se muestran en la Figura 13.

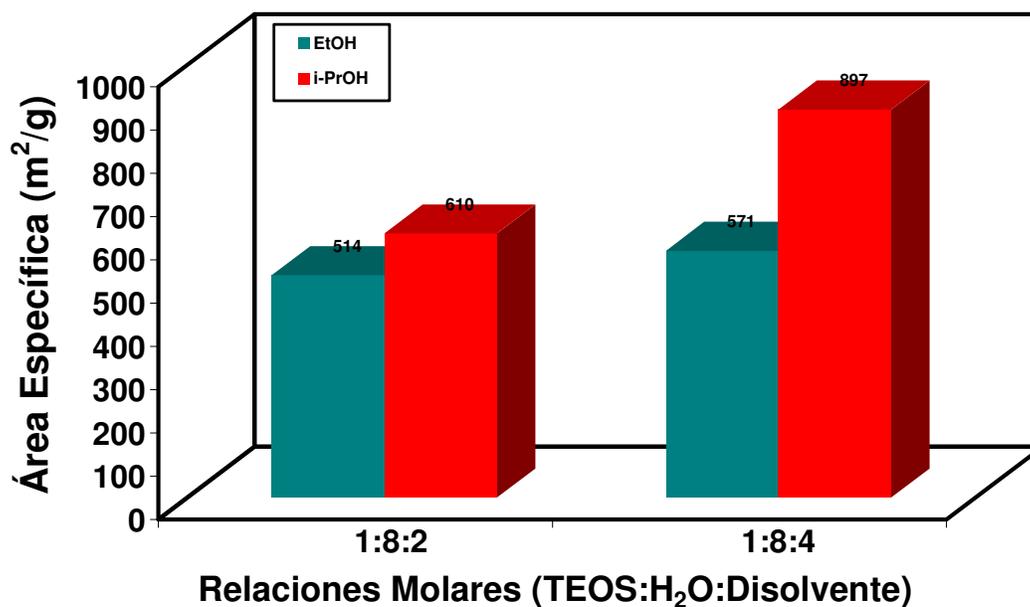


Figura 13. Efecto de diferentes solventes en el área específica de los xerogeles.

La polimerización de alcoxisilanos mediante el proceso sol-gel generalmente se lleva a cabo en presencia de alcoholes. Esto tiene un efecto importante sobre las tasas de hidrólisis y condensación y sobre el tamaño final de partícula (Park et al., 2006). El disolvente permite mezclar el monómero hidrofóbico en agua y catalizador (Klein et al., 1985), y altera la tensión superficial y el ángulo de contacto del material resultante (Fidalgo e Ilharco, 2003). La Figura 13 muestra que el área específica de los xerogeles aumentó cuando la relación molar TEOS:Disolvente cambió de 1:2 a 1:4. Las muestras sintetizadas con una relación molar TEOS/disolvente de 1:4 mostraron un

incremento en el área específica de 57 y 287 m²/g comparadas con las muestras con una relación molar TEOS:Disolvente de 1:2, utilizando EtOH e i-PrOH, respectivamente. Estos resultados indican que en las muestras con una relación molar TEOS:Disolvente de 1:2 la cantidad de alcohol que promueve la miscibilidad del alcoxisilano, fue insuficiente, comparado con las muestras con relación molar de 1:4. Por otra parte, la Figura 13 también muestra que las muestras sintetizadas con i-PrOH tuvieron una mayor área específica con respecto a las muestras sintetizadas con EtOH. Este comportamiento está relacionado con la presión capilar " P_C ", la cual generalmente inhibe la producción de xerogeles de sílice monolíticos altamente porosos (Brinker y Sherer, 1990; Mosquera et al., 2003; Mosquera et al., 2008).

$$P_C = 2\gamma \cos \theta / r \quad (7)$$

Lo anterior depende tanto del medio orgánico (a través de la tensión superficial, γ , y el ángulo de contacto, θ) y de la red envejecida del alcogel (a través del valor promedio de radio de poro capilar, r). P_C puede ser reducida disminuyendo la tensión superficial o incrementando el ángulo de contacto (Fricke, 1992). Fidalgo e Ilharco, (2003) reportaron que para i-PrOH, la reducción en estrés capilar está relacionada a un valor alto de θ . Además, el i-PrOH reduce el estrés mediante un mecanismo similar al de los aditivos químicos que controlan el secado (DCCA), tales como formamida y glicerol (Haranath et al., 1999); es decir el i-PrOH reduce la fuerza capilar representada en la ecuación 7, como lo hace un DCCA porque la tensión superficial del líquido en el poro del gel disminuye debido a la baja tensión superficial del i-PrOH. Como consecuencia, se previene el colapso de la estructura de los geles (Shiomi et al., 2000), ya que la red de grupos siloxano se vuelve lo suficientemente resistente al estrés, manteniendo la estructura e incrementando el área específica. En el caso del EtOH, la presión capilar es alta debido a un menor ángulo de contacto, el cual a su vez causa que parte de la estructura del

xerogel colapse durante el procedimiento de secado, y por consiguiente el área específica disminuya.

5.4 Efecto de las relaciones molares TEOS/H₂O/i-PrOH sobre el área específica y el tiempo de condensación.

5.4.1 Área específica.

Las propiedades físicas de los geles inorgánicos dependen de los parámetros del proceso y del método de síntesis en sol-gel (un paso, dos pasos) [Brinker y Sherer, 1990; Hench y West, 1990; Corriu y Leclercq, 1996]. Con base en los resultados previos, se estableció utilizar AMEO como catalizador alcalino e i-PrOH como disolvente. Se llevaron a cabo experimentos para evaluar el efecto de las relaciones molares i-PrOH/TEOS y H₂O/TEOS sobre el área específica. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14.

Estos resultados indican que a mayor relación molar H₂O/TEOS, durante la síntesis de xerogeles, mayor es el área específica del producto final. Por otra parte, al reducir la relación molar i-PrOH/TEOS el área específica incrementa hasta un máximo de 1241 m²/g, la cual corresponde a la muestra sintetizada con relaciones molares H₂O/TEOS y i-PrOH/TEOS de 10:1 y 4:1, respectivamente. Un posterior incremento en la relación molar H₂O/TEOS (12:1) y una disminución en la relación i-PrOH/TEOS derivó en una menor área específica (1176 m²/g) indicando que existen relaciones molares adecuadas para obtener la máxima área específica. Ha sido ampliamente reportado que la relación molar H₂O/TEOS es un importante parámetro que controla el proceso sol-gel (Klein, 1985), ya que con una relación de 2 el agua presente en la polimerización no es suficiente para alcanzar una condensación completa. Bajo estas condiciones, los subproductos de la condensación podrían contener cantidades significativas de grupos alcóxidos residuales y solo unos cuantos

grupos silanoles podrían formarse; mientras que para una relación molar de 4 existe la cantidad estequiométrica para asegurar reacciones de hidrólisis y condensación de TEOS completas; con una relación molar mayor a 4 la hidrólisis de los grupos alcóxidos es promovida de una manera mas eficiente (Loy et al., 1995). Por lo tanto, con una relación molar $H_2O:TEOS$ de 10:1 las reacciones de condensación subsecuentes conforman una red definida de grupos siloxano interconectados, lo cual se refleja en un incremento en el área específica (Brinker y Sherer, 1990).

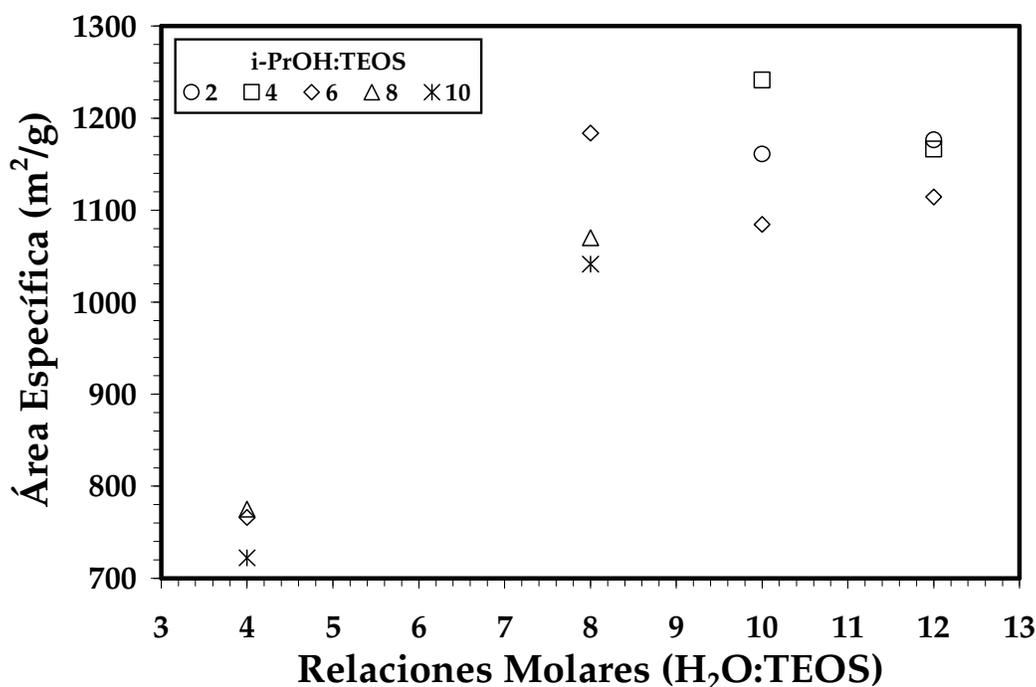


Figura 14. Efectos de las relaciones molares $H_2O/TEOS$ a diferentes relaciones molares i-PrOH/TEOS sobre área específica.

5.4.2 Tiempo de condensación

La Figura 15 muestra el efecto de las relaciones molares i-PrOH/TEOS y $H_2O/TEOS$ sobre el tiempo de condensación.

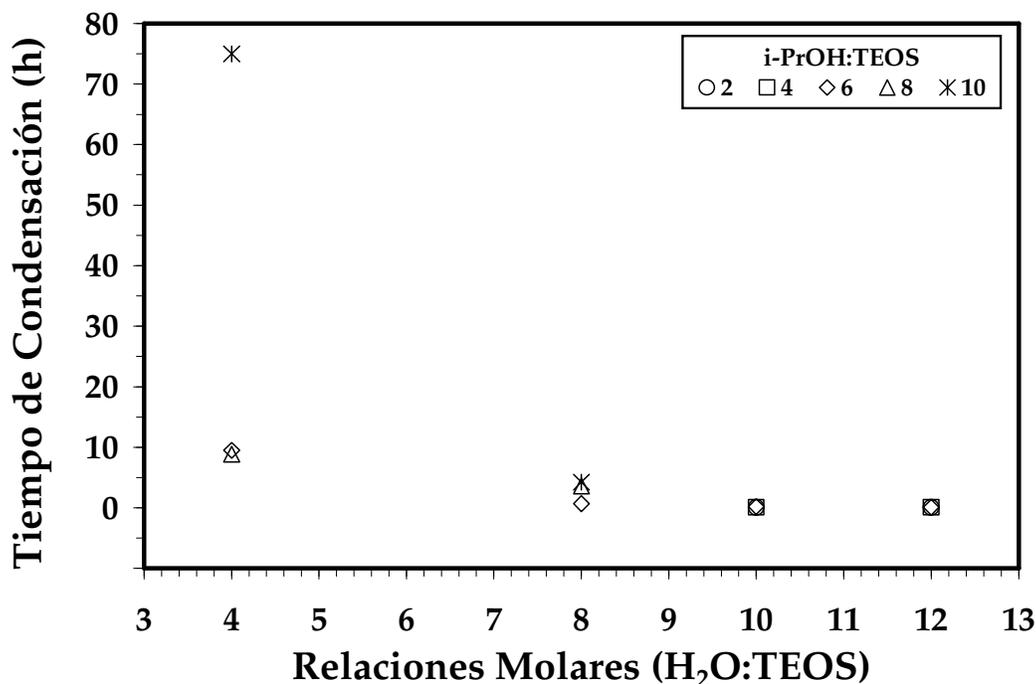


Figura 15. Efectos de las relaciones molares H₂O/TEOS a diferentes relaciones molares i-PrOH/TEOS sobre el tiempo de condensación.

Es posible observar que el tiempo de condensación disminuyó, de horas a minutos, cuando la relación molar H₂O/TEOS se incrementó y la relación i-PrOH/TEOS disminuyó. La muestra con relaciones molares H₂O/TEOS e i-PrOH/TEOS de 4:1 y 10:1, respectivamente, tuvo el mayor tiempo de condensación (75 h), mientras que las muestras con relaciones de 10:1 y 4:1 tuvieron el menor tiempo (4 min). Esta reducción en el tiempo de condensación se debe a que la cantidad de i-PrOH es suficiente para hacer miscible en agua al precursor sin diluirlo, ya que a altas cantidades de alcohol se traducen en un retardo en el proceso de condensación por la simple dilución del “sol” o reducción de la concentración del precursor (Xi et al., 1995; Yoldas, 1996). Otro punto importante a tomar en cuenta es que al contar con la cantidad suficiente de alcohol, esto también favorece el incremento en el pH por parte del catalizador alcalino AMEO, ya que el precursor se encuentra miscible siendo mas susceptible a que los grupos amino del catalizador favorezcan las reacciones

de condensación, incrementando el pH del medio y promoviendo una muy compacta y bien definida red de grupos siloxano.

5.5 Isotherma de adsorción de N₂ a 77 K.

Con la finalidad de evaluarla porosidad de los materiales (micro, mesoporos o macroporos), se llevó a cabo el análisis de adsorción de N₂ para tres muestras con relaciones molares H₂O/i-PrOH/TEOS de 8:6:1, 10:4:1 y 12:2:1, las cuales corresponden a las muestras con las mayores áreas específicas que fueron mostradas en la Figura 14 (1183; 1241; 1176 m²/g, respectivamente). Las isothermas de adsorción/desorción y la correspondiente distribución de porosidad, obtenida mediante DFT, se muestran en la Figura 16 y Figura 17, respectivamente.

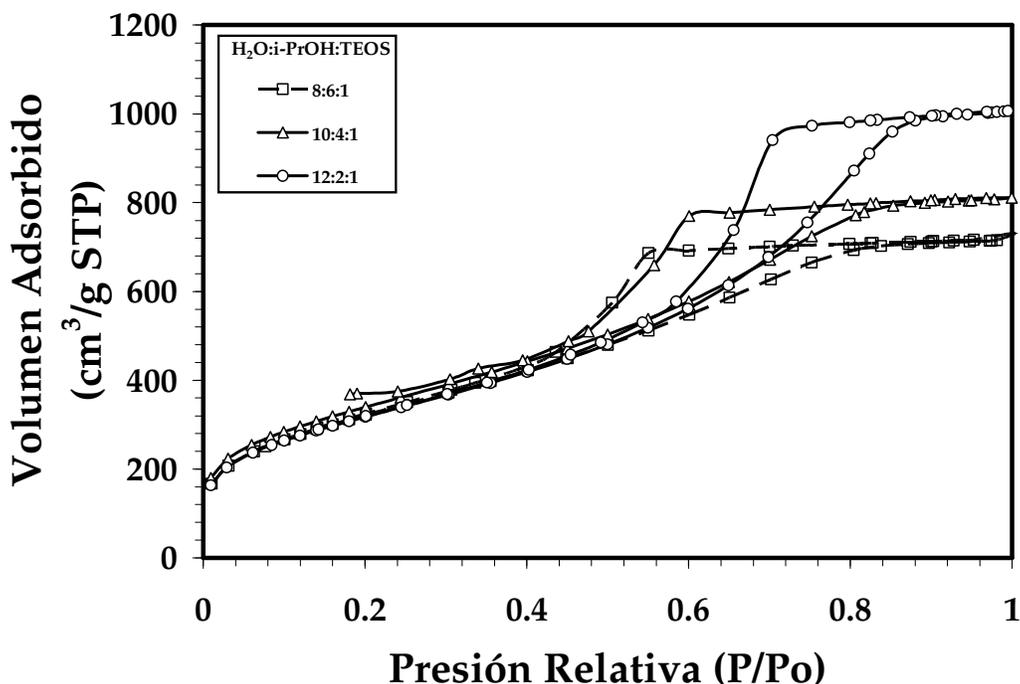


Figura 16. Isothermas de adsorción/desorción N₂ de xerogeles con relaciones molares H₂O/i-PrOH/TEOS de 8:6:1, 10:4:1 y 12:2:1.

Como se puede observar en la Figura 16, el volumen adsorbido total incrementó al aumentar la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 8:1 a 10:1 y disminuir la relación molar $i\text{-PrOH}/\text{TEOS}$ de 6:1 a 4:1. Lo anterior se debe a que la red de grupos siloxano es conformada de forma compacta y bien estructurada gracias a que la reacción de hidrólisis es favorecida con una mayor cantidad de agua y una menor cantidad de $i\text{-PrOH}$ que evita la dilución excesiva del precursor, por consiguiente la reacción de condensación se llevó a cabo de manera mas eficiente lo cual se reflejó en un incremento en la porosidad de los xerogeles generando un aumento en el área específica de 1183 a 1241 m^2/g y por ende un incremento en el volumen total adsorbido. Con un posterior aumento en la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 10:1 a 12:1 y una disminución en la relación $i\text{-PrOH}/\text{TEOS}$ de 4:1 a 2:1 la red de grupos siloxano es menos compacta lo cual genera un incremento en el tamaño de poro disminuyendo el área específica de 1241 a 1176 m^2/g y aumentando el volumen total adsorbido debido a que hay demasiada agua y poco $i\text{-PrOH}$ que hace inmisible el precursor siendo ambas reacciones menos favorables. Las isotermas de las tres muestras de xerogeles son Tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Sing et al., 1985). Tal tipo de isoterma se obtiene para sólidos que contienen poros en el intervalo de los mesoporos ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$). En la presión de vapor de saturación, las isotermas tienen un comportamiento asintótico y la característica más significativa de éstas es que muestran histéresis de adsorción/desorción tipo H2, la cual está asociada con el llenado y vaciado de los mesoporos por medio de condensación capilar (Estella et al., 2007), es decir, la cantidad de N_2 adsorbido siempre es mayor en cualquier presión relativa dada, a lo largo del proceso de desorción que a lo largo del procesos de adsorción (Bansal y Goyal, 2005). Este tipo de histéresis es común en muchos geles inorgánicos de óxidos, los cuales tienen una estructura compleja de poro hecha de redes interconectadas de poros de tamaños y formas diferentes (Sing et al., 1985).

La Figura 17 muestra la distribución de tamaño de poro que fue obtenida a partir de los volúmenes acumulados de adsorción, considerando que la red porosa se modela como una distribución continua de poros mediante la teoría

funcional de densidad (Lastoskie et al., 1993). Esta figura muestra que la distribución de tamaño de poro de las muestras se encuentra principalmente en un intervalo entre 14 y 100 Å. Además, el volumen de poro acumulado, de las muestras con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/i\text{-PrOH}/\text{TEOS}$ de 8:6:1 y 10:4:1, es similar con un diámetro de poro de 14 hasta 58 Å. Sin embargo, la muestra con relación molar de 10:4:1 tuvo mayor volumen acumulado en los poros que la muestra con relación molar de 8:6:1 hasta alcanzar un valor constante (100 Å aproximadamente).

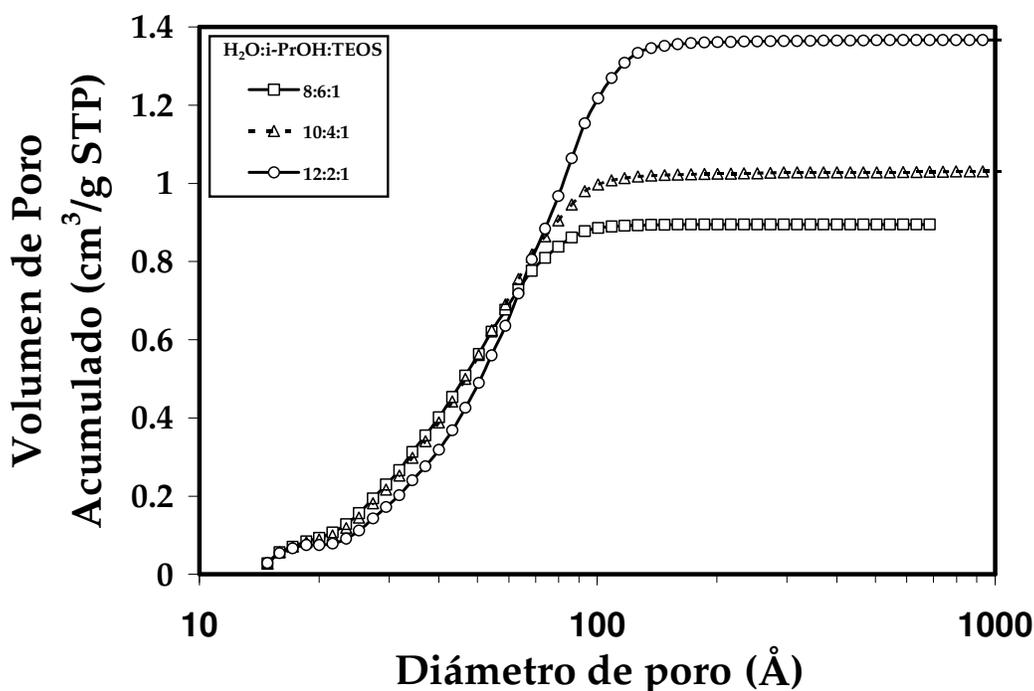


Figura 17. Distribución de porosidad obtenida por la Teoría Funcional de Densidad (DFT).

Por otro lado, la muestra con relación molar de 12:2:1 tuvo el menor volumen acumulado entre poros de 14 a 68 Å, comparado con las otras dos muestras. Sin embargo, el volumen de poro acumulado de esta muestra a partir de 68 Å aumentó considerablemente hasta un valor constante de 150 Å.

Las propiedades físicas de los xerogeles obtenidas al variar la relación molar H₂O/i-PrOH/TEOS de 8:6:1 a 12:2:1 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas de los xerogeles de sílice.

Muestra (H ₂ O/i-PrOH/TEOS)	Volúmenes Acumulados Adsorbidos			
	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	φ _{Max} (Å)
8:6:1	1183	0.09	0.8	100
10:4:1	1241	0.08	0.94	117
12:2:1	1176	0.07	1.27	150

S_{BET}, área específica; V_{micro}, volumen adsorbido en microporos, V_{meso}, volumen adsorbido en mesoporos; φ_{Max}, diámetro máximo alcanzado en mesoporos.

La Tabla 2 muestra que con el incremento en la relación molar H₂O/TEOS y el decremento en la relación i-PrOH/TEOS no existe un cambio considerable en el volumen acumulado adsorbido en los microporos. Por otro lado, es posible observar que el volumen acumulado adsorbido en los mesoporos y el diámetro máximo alcanzado en éstos, aumenta. Es decir, el tamaño de los mesoporos aumenta al incrementar la relación H₂O/TEOS y disminuir la relación i-PrOH/TEOS, lo cual se ve reflejado en una disminución en el área específica cuando las muestras fueron sintetizadas con relaciones molares H₂O/i-PrOH/TEOS de 12:2:1. Este incremento tanto en el V_{meso} como en el φ_{Max} es atribuido a una menor compactación de las partículas de sílice interconectadas derivando en un mayor volumen de mesoporos (Fidalgo e Ilharco, 2005).

5.6 Dispersión de hidro(óxidos) de hierro sobre xerogeles de sílice.

El control y la modificación de la superficie de los materiales coloidales es uno de los mayores problemas en áreas de estudios como la farmacéutica,

cosméticos, semiconductores, catálisis, alimentos, biológica, campos médicos y materiales adsorbentes. El proceso sol-gel es un medio de producción de materiales conveniente en los cuales se dispersan polímeros óxido-metálicos en solución con base en reacciones de polimerización (Camil et al., 1998). Estos compositos híbridos dependen de la pre-historia de las fases orgánica e inorgánica introducidas en el material. El componente orgánico puede ser introducido como: un precursor, el cual puede ser un monómero o un oligómero (Novak, 1993) o una red polimérica desarrollada, física o químicamente reticulada (MaCarthy, 1998), entre otros métodos. El componente mineral puede ser incluido en la matriz en tres diferentes maneras: (1) como un monómero óxido-metálico (Judenstein et al., 1994; Chari y Mukkanti, 2006; Khalil y Makhlouf, 2008); (2) como partículas o nanopartículas previamente sintetizadas (Zaharescu et al., 2000; Ponce-Castañeda et al., 2002); (3) como una estructura nanoporosa (Mackenzie et al., 1992). Las propiedades de los materiales con base en hidro(óxidos) de hierro/sílice dependen de la interacción entre estos dos componentes. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones, un composito eficiente debe mostrar estabilidad térmica y una alta área específica debido a su textura porosa. El proceso sol-gel es útil tanto para dispersar partículas de óxidos-hidróxidos de hierro co-precipitadas en diferentes matrices, como para precipitar homogéneamente partículas de hierro durante la formación de la matriz. Sin embargo, como se mencionó con anterioridad, existen varios parámetros en este proceso que necesitan ser controlados con la finalidad de obtener distribuciones de partícula y tamaño de poro óptimos (Khalil y Makhlouf, 2008).

En esta investigación, una vez que se obtuvo el material óptimo, en cuanto área específica y porosidad, el siguiente paso fue utilizar su matriz polimérica como soporte de partículas de hidro(óxidos) de hierro con la finalidad de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y utilizarlos como materiales adsorbentes de aniones tales como arsénico y fluoruros presentes en agua. Los xerogeles de sílice sintetizados en el presente trabajo mediante el proceso sol-gel en dos pasos cuentan con un área específica de 1241 m²/g, un

volumen de poros de 1.028 cm³/g y predominantemente son materiales mesoporosos. Todas estas características hacen de los xerogeles excelentes candidatos para ser modificados e implementados como materiales adsorbentes de arsénico. La muestra óptima, en términos de mayor área específica y mesoporosidad, fue impregnada con hierro mediante dos diferentes métodos: hidrólisis forzada de Fe(III) y formación-precipitación de partículas de hidro(óxidos) de hierro mediante la adición de i-PrOH. Los resultados de impregnación mediante ambos métodos son presentados y discutidos a continuación.

5.6.1 Impregnación de xerogeles de sílice con hidro(óxidos) de hierro mediante hidrólisis forzada.

El método de hidrólisis forzada es útil para incrementar el contenido de hierro de diversos materiales (Fierro et al., 2009, Muñoz et al., 2009). Como una alternativa, la síntesis de partículas mediante hidrólisis forzada incluye varias tecnologías que involucran la cristalización de sustancias químicas en un contenedor sellado, cuya solución acuosa es sometida a diferentes temperaturas (generalmente en el intervalo de 130 a 250 °C) y con altas presiones de vapor (entre 0.3 a 4 MPa). Esta técnica ha sido utilizada para hacer crecer partículas cristalinas libres de dislocaciones y los granos formados mediante este proceso pueden tener mejor cristalinidad en comparación con aquéllos formados por otros procesos, por lo que la síntesis mediante hidrólisis forzada es un método adecuado para obtener nanopartículas altamente cristalinas de óxidos de hierro (Wu y Jiang, 2008). Los xerogeles de sílice obtenidos fueron sometidos a hidrólisis forzada de FeCl₃ para impregnar su área superficial con partículas de hidro(óxidos) de Fe(III).

El estudio de la dispersión de hidro(óxidos) de hierro en xerogeles de sílice, por medio de hidrólisis forzada, se llevó a cabo elaborando un diseño de

experimentos de superficie de respuesta, en el cual se estudiaron los efectos simultáneos, sobre la capacidad de adsorción de arsénico de los xerogeles, de diferentes concentraciones de FeCl_3 , tiempos y temperaturas de hidrólisis forzada. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 18 y 19.

La Figura 18 muestra el efecto sobre la capacidad de adsorción de arsénico que tienen los xerogeles al ser impregnados con FeCl_3 a distintas concentraciones y temperaturas de hidrólisis forzada. También es posible observar que a concentraciones de FeCl_3 bajas (entre 0.05 y 0.3 M, aproximadamente) y en un intervalo de temperatura de hidrólisis de entre 50-70 °C, la capacidad de adsorción de arsénico es de 0.05 mg/g. Al incrementar la concentración de FeCl_3 hasta 0.8 M, en el mismo intervalo de temperatura de hidrólisis, la capacidad de adsorción de arsénico aumentó hasta 0.18 mg/g.

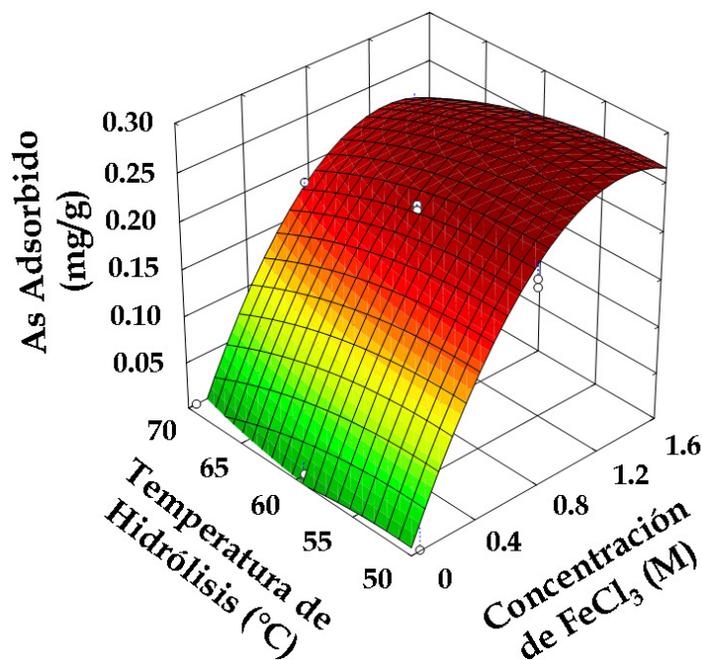


Figura 18. Superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de arsénico como función de la concentración de FeCl_3 y temperatura de hidrólisis.

Estos resultados indican que la temperatura de hidrólisis no tiene un efecto importante sobre la capacidad de adsorción de arsénico a concentraciones de FeCl_3 iguales o menores a 0.8 M. Con un posterior incremento en la concentración de FeCl_3 hasta 1.3 M la capacidad de adsorción siguió aumentando, y es posible observar un ligero efecto de la temperatura de hidrólisis. Es decir, con una concentración de FeCl_3 igual a 1.3 M y una temperatura de hidrólisis de 70 °C, la capacidad de adsorción es de 0.21 mg/g, mientras que a la misma concentración pero a una temperatura de hidrólisis de 50 °C la capacidad de adsorción llegó a su valor máximo de 0.27 mg/g. Con un posterior incremento en la concentración de FeCl_3 (hasta 1.5 M) durante la impregnación y bajo las mismas condiciones de temperatura, la capacidad de adsorción de arsénico se mantuvo constante. Este comportamiento es debido a que la adsorción de iones de Fe(III) sobre la superficie de los xerogeles, específicamente en los grupos OH terminales, es menor a concentraciones bajas de FeCl_3 , conforme la concentración de FeCl_3 aumenta durante la impregnación existe un mayor gradiente de concentración de los iones de Fe(III) , lo cual promueve que estos iones difundan entre la red conformada por grupos siloxano hacia los sitios activos de adsorción (grupos OH) mas difíciles de acceder (Onganer y Temur, 1998). Por lo que a una baja adsorción de iones de Fe(III) sugiere que existe una mayor aglomeración de los hidro(óxidos) y por consiguiente menor capacidad de adsorción de arsénico. A mayor adsorción de iones de Fe(III) menor aglomeración de hidro(óxidos) que es reflejado en una mayor capacidad de adsorción de arsénico. Muñiz et al., (2009) reportaron que la impregnación de carbones activados depende de la concentración de Fe(III) , debido a que el contenido de hierro se incrementó al incrementar las concentraciones de FeCl_3 y HCl.

Por otro lado, el ligero efecto que tuvo la temperatura de hidrólisis sobre la capacidad de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados con concentraciones de $\text{FeCl}_3 > 1.3$ M, se atribuye a que la reacción catalítica de aglomeración de los hidro(óxidos) de hierro a temperaturas de 70° C se lleva a cabo rápidamente promoviendo la formación de partículas de mayor tamaño y

disminuyendo el área expuesta lo cual se refleja en una menor capacidad de adsorción. Al disminuir la temperatura de hidrólisis a 50° C, la tasa de aglomeración es menor formando partículas de menor tamaño con mayor área expuesta lo cual se deriva en una mayor capacidad de adsorción (Cumbal y SenGupta, 2005).

A su vez, la Figura 19 muestra el efecto sobre la capacidad de adsorción de arsénico de los xerogeles al ser impregnados con FeCl_3 a distintas concentraciones y bajo diferentes tiempos de hidrólisis forzada. Al igual que en la Figura 18, al incrementar la concentración de FeCl_3 de 0 hasta 1.3 M la capacidad de adsorción aumenta considerablemente de 0 a 0.26 mg/g. Sin embargo, es notorio que el tiempo de hidrólisis no tiene efecto sobre la capacidad de adsorción, reflejándose en que en el intervalo de 1 a 5 h y con concentraciones constantes de FeCl_3 la capacidad de adsorción de arsénico es la misma.

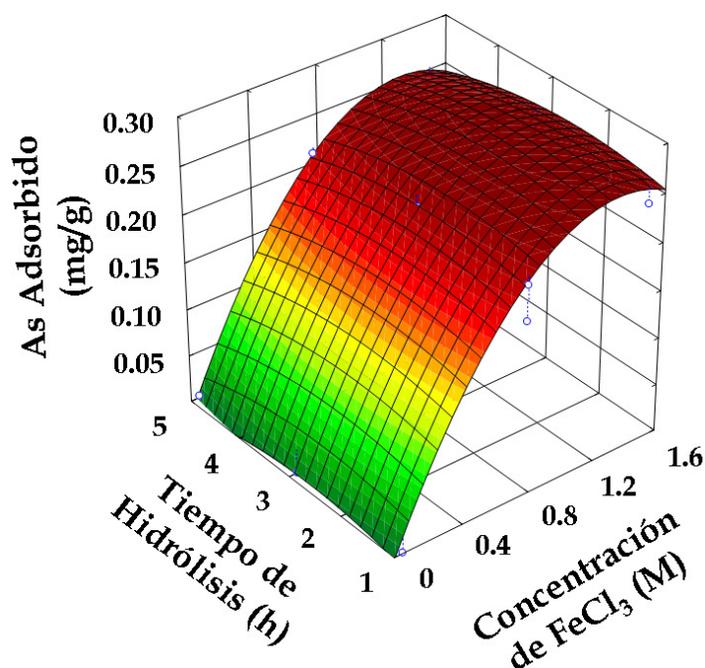


Figura 19. Superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de arsénico como función de la concentración de FeCl_3 y el tiempo de hidrólisis.

Este comportamiento puede ser atribuido a que los xerogeles son capaces de almacenar energía, por lo tanto el tiempo en que se someten a alguna temperatura en particular para llevar a cabo la hidrólisis forzada es indiferente ya que posiblemente conservan la misma energía en un intervalo de tiempo entre 1-5 h, no influyendo en la formación de las partículas de hidro(óxidos) de hierro. Resultados distintos fueron reportados por Fierro et al., (2009), en donde encontraron que al disminuir el tiempo de hidrólisis en la impregnación de carbones activados (de 24 a 3 h), mediante hidrólisis forzada, la capacidad de adsorción de arsénico aumentó, sin embargo, es importante recalcar que la química superficial de los carbones activados es totalmente distinta a la química superficial de los xerogeles de sílice.

Los parámetros óptimos de impregnación de xerogeles de sílice mediante hidrólisis forzada, en relación a la concentración de FeCl_3 , el tiempo y temperatura de hidrólisis fueron obtenidos analizando el diseño de experimentos de superficie de respuesta mediante el software STATISTICA V7.0 y sus valores se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos óptimos para impregnar xerogeles de sílice con partículas de hidro(óxidos) de Fe(III).

Concentración de FeCl_3 en la impregnación (M)	Temperatura de hidrólisis (°C)	Tiempo de hidrólisis (h)
1.3	52	2.6

$R^2 = 0.97532$; $\sigma = 0.003312$ mg/g

Por otro lado, los resultados mostrados en las Figuras 18 y 19 concernientes al aumento en la capacidad de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados por hidrólisis forzada están directamente relacionados con el contenido de hierro. La Figura 20 muestra la relación entre la capacidad de adsorción y la cantidad de hierro en porcentaje en peso dentro de los xerogeles que fueron impregnados con soluciones de FeCl_3 a diferentes

concentraciones iniciales y posteriormente sometidos a diferentes temperaturas y tiempos de hidrólisis forzada.

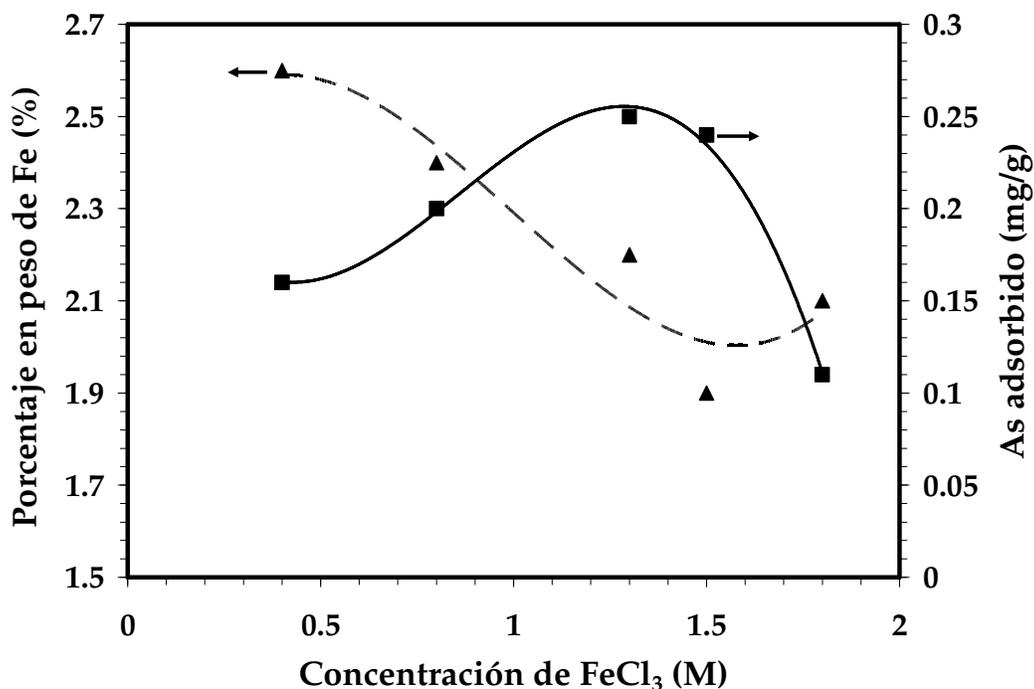


Figura 20. Capacidad de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados por hidrólisis forzada con diferentes contenidos de hierro en peso.

La Figura 20 muestra que a medida que la concentración de FeCl₃ en la impregnación aumentó de 0.4 a 1.5 M, el porcentaje en peso de hierro disminuyó de 2.6 % hasta un mínimo de 1.9 % y la capacidad de adsorción de arsénico aumentó de 0.16 a 0.24 mg/g. Con un posterior incremento en la concentración de FeCl₃ a 1.8 M, el porcentaje de hierro, depositado en la matriz del xerogel, aumentó hasta 2.1 %. Sin embargo, la capacidad de adsorción de arsénico disminuyó hasta 0.11 mg/g. Estos resultados muestran que a menor contenido de hierro introducido mayor es la capacidad de adsorción de arsénico. Este comportamiento tal vez podría estar relacionado con el área expuesta de los hidro(óxidos) de hierro que fueron impregnados sobre los

xerogeles de sílice y que llevan a cabo el proceso de adsorción de arsénico. Es posible que cuando el contenido de hierro impregnado en los xerogeles es menor, una mayor área de las aglomeraciones de hidro(óxidos) es expuesta y cuando el contenido de hierro es mayor el área expuesta de las aglomeraciones de los hidro(óxidos) es menor. Ha sido reportado que los hidro(óxidos) amorfos cuentan con la más alta área específica por unidad de masa. Ya que los sitios de adsorción se encuentran principalmente en la superficie, los hidro(óxidos) amorfos ofrecen la mas alta capacidad de adsorción sobre una base total (Cumbal y Sengupta, 2005). Diferentes resultados fueron reportados por Fierro et al., (2009) al encontrar que a mayor contenido de hierro en peso en carbones activados impregnados mediante hidrólisis forzada, mayor es la capacidad de adsorción de arsénico. Sin embargo, como se discutió con anterioridad existen diferencias significativas en la química superficial de los carbones activados con respecto a la química superficial de los xerogeles. Resultados similares han sido reportados por varios autores para la impregnación de matrices de sílice con hierro. Sin embargo, los métodos de impregnación y aplicaciones son diferentes a lo propuesto en esta investigación. Por ejemplo, Gonsalves et al., (2001) reportaron la impregnación de una matriz polimérica con base en TEOS con hidro(óxidos) amorfos mediante hidrólisis forzada, obteniendo un nanocomposito orgánico/inorgánico con partículas aciculares. Ennas et al., (1998) y (2008) prepararon mediante el método sol-gel compositos formados por $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y FeO-SiO_2 . Estos materiales exhibieron propiedades paramagnéticas. Otros autores desarrollaron nanoredes de hidro(óxidos) de Fe(III) mediante el método sol-gel, obteniendo compositos sumamente homogéneos y distribuciones de tamaño de partículas en el orden de los 30 nm (Walker y Tannenbaum, 2006). Es importante mencionar que existen muy pocos estudios sobre la adsorción de arsénico sobre este tipo de materiales.

5.6.2 Impregnación de xerogeles de sílice con hidro(óxidos) de hierro mediante adición de i-PrOH.

El método de impregnación de xerogeles con partículas de hidro(óxidos) de Fe(III) mediante la adición de i-PrOH como catalizador fue estudiado en el presente trabajo. Este método consistió en saturar los xerogeles de sílice con soluciones de FeCl_3 a diferentes concentraciones, posteriormente fue agregada una solución de i-PrOH que se renovó cada 2 horas durante 48 h. Los materiales fueron secados a 60°C hasta que su peso se mantuvo constante y por último, se estudiaron como materiales adsorbentes de arsénico mediante experimentos en lote. En esta técnica el i-PrOH promueve la formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro y es posible que actúe como un aditivo orgánico capaz de controlar el tamaño y morfología de las partículas metálicas, o bien el secado de los materiales evitando que éstos colapsen. Aunque muchos estudios han sido enfocados a la preparación de óxidos de hierro hidratados bajo condiciones hidrotermales, el efecto de estos aditivos orgánicos sobre la fase de composición y morfología de partículas a través de tratamientos con base en soluciones de Fe(III) y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no ha sido investigado sistemáticamente (Popov y Gorbunov, 2006). Ha sido reportado que al envejecer estas soluciones a temperatura entre 160 y 200°C en medios altamente alcalinos y en presencia de aditivos orgánicos que fungen como agentes acomplejantes capaces de reducir la concentración de hidro-complejos de Fe(III), la formación de partículas amorfas de $\alpha\text{-FeOOH}$ es prevenida, favoreciendo la formación de partículas cristalinas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Popov y Gorbunov, 2006A). Mas aun, algunos aditivos orgánicos pueden actuar como reguladores de crecimiento de cristales, promoviendo la formación de partículas aniso-métricas (Kandori et al., 2005). Por esta razón, el uso de aditivos químicos puede ser considerado como una alternativa sencilla para la preparación de materiales porosos impregnados con óxidos metálicos con altas áreas específicas (Orcel y Hench, 1986). Por lo que la utilización de i-PrOH como aditivo orgánico es una opción viable para impregnar xerogeles de sílice

con partículas de hidro(óxidos) de hierro. Es importante mencionar que la mayoría de los estudios relacionados con este tema, involucran tratamientos térmicos a temperaturas altas para formar hidro(óxidos) de hierro, lo que implica un gasto considerable de energía, lo cual no fue necesario en el presente trabajo.

La Figura 21 muestra el efecto sobre la capacidad de adsorción de arsénico que tienen los xerogeles al ser impregnados con hidro(óxidos) de hierro a distintas concentraciones de FeCl_3 y mediante la adición de $i\text{-PrOH}$.

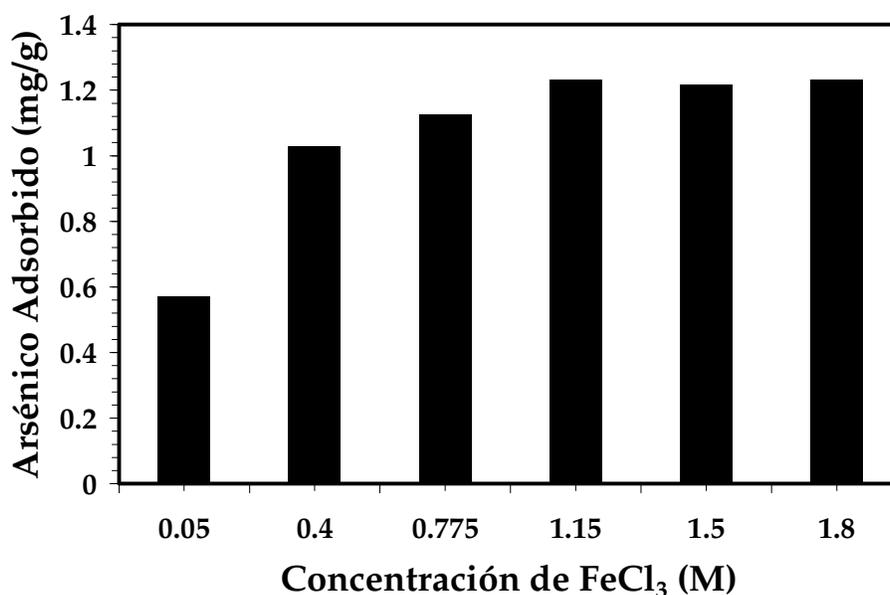


Figura 21. Capacidad de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados con hidro(óxidos) de hierro mediante la adición de $i\text{-PrOH}$.

Es posible observar en esta figura que al impregnar los xerogeles de sílice a una concentración de FeCl_3 de 0.05 M, la capacidad de adsorción es de 0.57 mg/g. Al incrementar la concentración de FeCl_3 de 0.05 hasta 1.15 M, la capacidad de adsorción de arsénico llega a un máximo de 1.23 mg/g. Con un posterior incremento en la concentración de FeCl_3 de 1.15 hasta 1.8, la capacidad de adsorción de arsénico se mantuvo constante (1.23 mg/g).

Tomando en cuenta estos resultados, la muestra impregnada con una concentración inicial de FeCl_3 de 1.15 M fue considerada como óptima.

Estos resultados, en general, indican que al aumentar la concentración de FeCl_3 durante la impregnación de xerogeles, mayor es la capacidad de adsorción de arsénico. Este comportamiento se puede deber a que a medida de que la concentración de FeCl_3 aumenta promueve una mayor adsorción de iones de Fe^{3+} en los OH de los grupos silanol (Si-OH), por lo tanto con la posterior adición del i-PrOH comienza la formación-precipitación de partículas de hidro(óxidos) a partir de los iones de Fe^{3+} adsorbidos. Es decir, a mayor capacidad de adsorción de Fe^{3+} mayor formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro menos aglomerados. Lo contrario se espera que suceda a menor adsorción de iones de Fe^{3+} . Por otro lado, también es posible observar que a concentraciones mayores de FeCl_3 a 1.15 M la capacidad de adsorción permanece constante, esto sugiere que con esta concentración es suficiente para saturar los grupos OH de los xerogeles con iones de Fe^{3+} . Con un posterior aumento en la concentración es posible que no haya más grupos que saturar lo que deriva en una similar formación-precipitación de hidro(óxidos) en las muestras.

Por otro lado, la Figura 22 muestra la relación que existe entre la capacidad de adsorción de arsénico de los xerogeles impregnados mediante adición de i-PrOH y su contenido de hierro. Es posible observar en esta Figura que al incrementar la concentración inicial de FeCl_3 , de 0.05 a 1.8 M, el contenido de hierro en peso aumentó de 0.8 hasta 1.9 %. Además, la capacidad de adsorción de estas muestras aumentó cuando el contenido de hierro es mayor, es decir, con un incremento en el porcentaje de hierro en peso de 0.8 a 1.5 % (concentración de impregnación de 0.05 a 1.15 M) la capacidad de adsorción de arsénico llegó a un máximo de 1.23 mg/g. Con un posterior incremento en el porcentaje de 1.5 a 1.9 % (concentración de impregnación de 1.15 a 1.8 M) no se observó un cambio en la capacidad de adsorción.

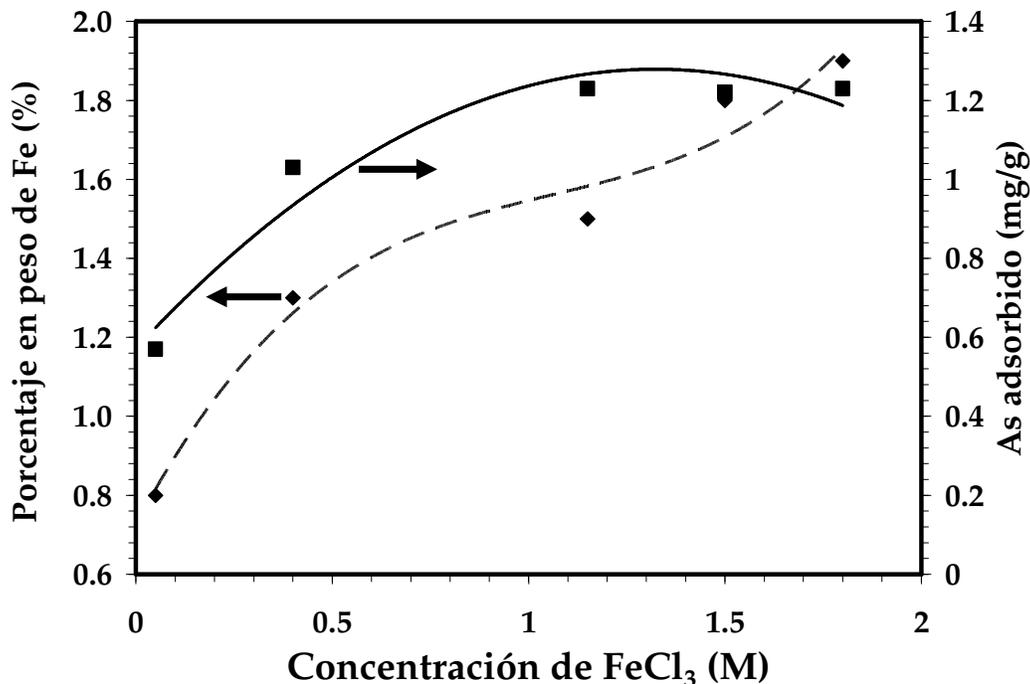


Figura 22. Contenidos de hierro de los xerogeles después de su impregnación con diferentes concentraciones iniciales de FeCl₃ y adición de i-PrOH.

Este comportamiento es atribuido a que la adsorción de iones de Fe(III) sobre los grupos funcionales Si-OH de los xerogeles es menor cuando la concentración de FeCl₃ es baja, a medida que se incrementa la concentración de FeCl₃ la adsorción de iones de Fe(III) aumenta. Por lo que, al adicionar el i-PrOH para la formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro, menor es la cantidad de estas partículas que son formadas debido a que menos iones de Fe (III) han sido adsorbidos, lo cual se refleja en un menor porcentaje de hierro en peso y por consiguiente en una menor capacidad de adsorción de arsénico. Por otra parte, cuando se incrementa la concentración de FeCl₃ mas iones de hierro son adsorbidos, por lo que mayor será la cantidad de partículas de hidro(óxidos) que se formen, por consiguiente el contenido de hierro aumenta, observándose, a su vez, un incremento en la capacidad de adsorción de arsénico. Sin embargo, con un posterior aumento en la concentración de FeCl₃ (de 1.15 hasta 1.8 M) el porcentaje de hierro en peso aumenta ligeramente, pero

la capacidad de adsorción se mantiene constante. Lo anterior es debido a que bajo estas concentraciones de FeCl_3 existe un mayor gradiente de concentración por lo que los iones de Fe (III) pueden acceder a los grupos funcionales menos disponibles y ser adsorbidos, pero al formarse las partículas de hierro en los lugares menos accesibles es posible que éstas no estén disponibles para participar en la adsorción de arsénico, lo cual se ve reflejado en un incremento de hierro pero no en la capacidad de adsorción de arsénico.

5.7 Caracterización de los xerogeles impregnados con hidro(óxidos) de hierro.

Las muestras de xerogeles consideradas como óptimas que fueron impregnadas mediante hidrólisis forzada (Tabla 3) e i-PrOH (Concentración de FeCl_3 en la impregnación de 1.15M) fueron caracterizadas mediante técnicas fisicoquímicas tales como FTIR, XRD, BET, SEM, AFM. Los resultados de estas caracterizaciones se presentan a continuación.

5.7.1 Caracterización por espectroscopía de absorción en el infrarrojo.

Los xerogeles impregnados con partículas de hidro(óxidos) de hierro fueron caracterizados mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo, con la finalidad de determinar los grupos funcionales presentes y los que son formados mediante hidrólisis forzada de FeCl_3 y formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro, así como la interacción que pueden tener estos grupos funcionales con los iones de arsénico durante el proceso de adsorción. Los espectros de infrarrojo de los xerogeles sin impregnar así como los impregnados son mostrados en la Figura 23.

Esta Figura muestra un grupo típico de bandas que son características de los geles de sílice y componentes similares como aquellos formados mediante la hidrólisis de TEOS por soluciones de amonio en medio alcohólico (Khalil et al., 2005). Las vibraciones de la matriz de SiO₂ (Moreno et al., 2002) en las muestras modificadas indican que no hubo cambios significativos en la superficie de los xerogeles después de su impregnación con hidro(óxidos) de hierro (Bandas 1084, 1176, 960 y 798 cm⁻¹). Los espectros de infrarrojo muestran bandas anchas alrededor de 3340 y 1630 cm⁻¹, las cuales son asignadas al modo de $\nu(\text{O-H})$ del H (enlazado), y el modo de $\delta(\text{O-H})$ de moléculas de agua, respectivamente (Khalil y Makhoulf, 2008). En este caso es posible observar que la anchura de la banda, en el espectro (C), se encuentra alrededor de 2900 a 3800 cm⁻¹ indicando la presencia de los grupos OH, los cuales no están presentes en la muestra de xerogeles sin impregnar [espectro (A)]; la presencia de estos grupos indica que participan en la conformación de una estructura de hidro(óxidos) de hierro. La especie formada podría ser acageneita cuya fase $\beta\text{-FeOOH}$ contribuye a la banda observada en el espectro de IR (Ponce-Castañeda et al., 2002). Las bandas alrededor 1070 y 810 cm⁻¹ son asignables a los modos $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ asimétricos de movimiento extendido y su contraparte simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$, respectivamente (Mosquera et al., 2008). La banda a 950 cm⁻¹ es asignable a $\nu(\text{Si-OH})$ extendidos. Es importante resaltar la ausencia notoria de la banda característica para el enlace Si-O-Fe, la cual generalmente se manifiesta alrededor de 857 cm⁻¹. Esto es probablemente debido a las bajas temperaturas utilizadas en el tratamiento térmico (hasta 52° C en hidrólisis forzada y a temperatura ambiente en formación-precipitación con i-PrOH) [Moreno et al., 2002; Khalil y Makhoulf, 2008]. Por lo que es posible que la dispersión de partículas de hierro sobre la matriz de sílice resulte de la solvatación de los grupos silanoles por capas de agua asociadas alrededor de la partículas de hierro sin alguna interacción química en la superficie (Jolivet et al., 2003). Sin embargo, la posible formación de algún compuesto de hierro que pueda interaccionar químicamente con la matriz de sílice no puede ser descartada en congruencia con los resultados reportados para silicatos-Fe (Scarano et al., 1993).

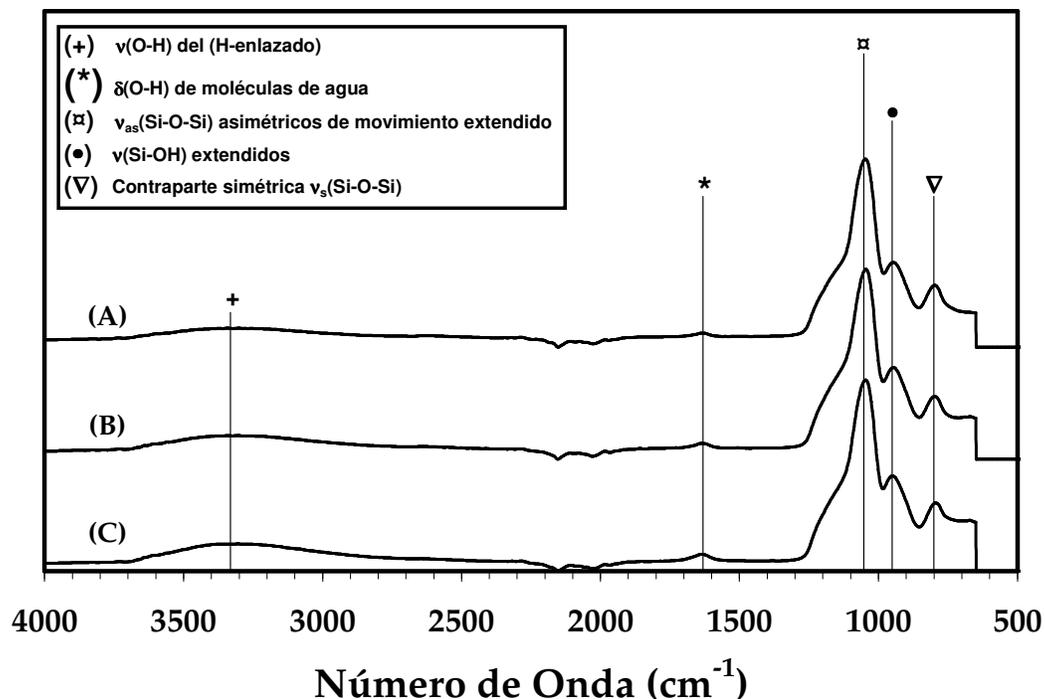


Figura 23. Espectros de infrarrojos de los xerogeles de sílice (A) sin impregnar, (B) impregnados por hidrólisis forzada y (C) impregnados mediante *i*-PrOH.

Por otra parte, la Figura 24 muestra los espectros de IR de los xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada y formación-precipitación por *i*-PrOH después de que fueron sometidos al proceso de adsorción de arsénico. Es posible observar en la Figura 24 que las bandas características de la matriz de los xerogeles impregnados no sufren un cambio significativo después de adsorber arsénico (Bandas 1084, 1176, 960 y 798 cm^{-1}) [Moreno et al., 2002]. Los espectros de arseniato adsorbido sobre hidro(óxidos) pueden exhibir dos bandas características a 880-889 y 825-839 cm^{-1} . La banda a 880-889 cm^{-1} se observa en el espectro cuando HAsO_4^{2-} esta presente en solución. Una banda a 825-839 cm^{-1} , puede presentarse desplazada en relación con los modos $\nu_{\text{as}}(\text{As-O})$ asimétricos de movimiento extendido del complejo HAsO_4^{2-} y puede ser asignado a la vibración $\nu(\text{As-O})$ en $(\text{FeO})_2\text{AsO}_2$ en complejos monodentados de $(\text{FeO})\text{AsO}_3^-$. La banda a 880-889 cm^{-1} es asignada a $\nu(\text{As-O})$ en complejos bidentados de $(\text{FeO})_2\text{AsO}_2$ y su frecuencia puede ser menor que $\nu(\text{As-O})$ en

(HO)₂AsO₂⁻ (Guan et al., 2008). En la Figura 24 no se detectan las bandas a 880-889 y 825-839 cm⁻¹ posiblemente debido a que las bandas están traslapadas con las bandas de 960 y 810 cm⁻¹, respectivamente, correspondiente a los grupos silanoles (Si-OH) y siloxano (Si-O-Si), respectivamente.

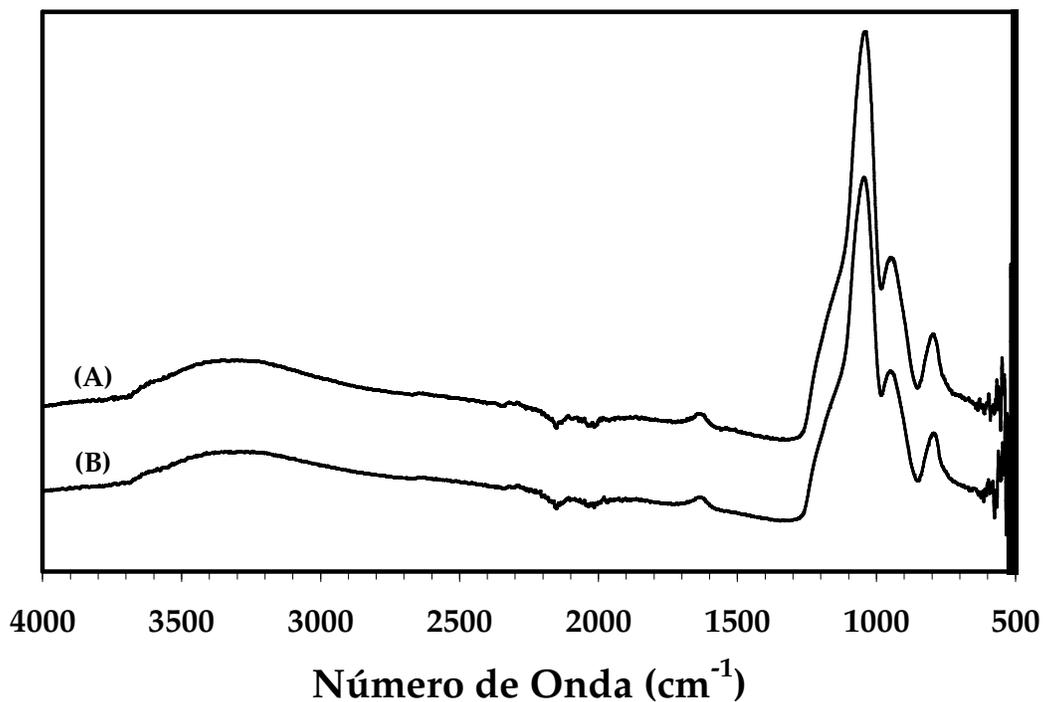


Figura 24. Espectros de infrarrojos de los xerogeles de sílice (A) impregnados mediante i-PrOH, (B) impregnados mediante hidrólisis forzada después de adsorber arsénico.

Con la finalidad de corroborar que las especies de hierro que fueron detectadas mediante el análisis de infrarrojo están presentes en los xerogeles impregnados se llevaron a cabo análisis de Difracción de Rayos X. En la sección 5.7.2 se discuten los resultados.

5.7.2 Caracterización por difracción de Rayos X.

Los estudios de difracción de Rayos X fueron llevados a cabo tanto en las muestras impregnadas mediante hidrólisis forzada de FeCl_3 , como en las impregnadas mediante formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro. Los resultados de estos estudios son presentados en la Figura 25.

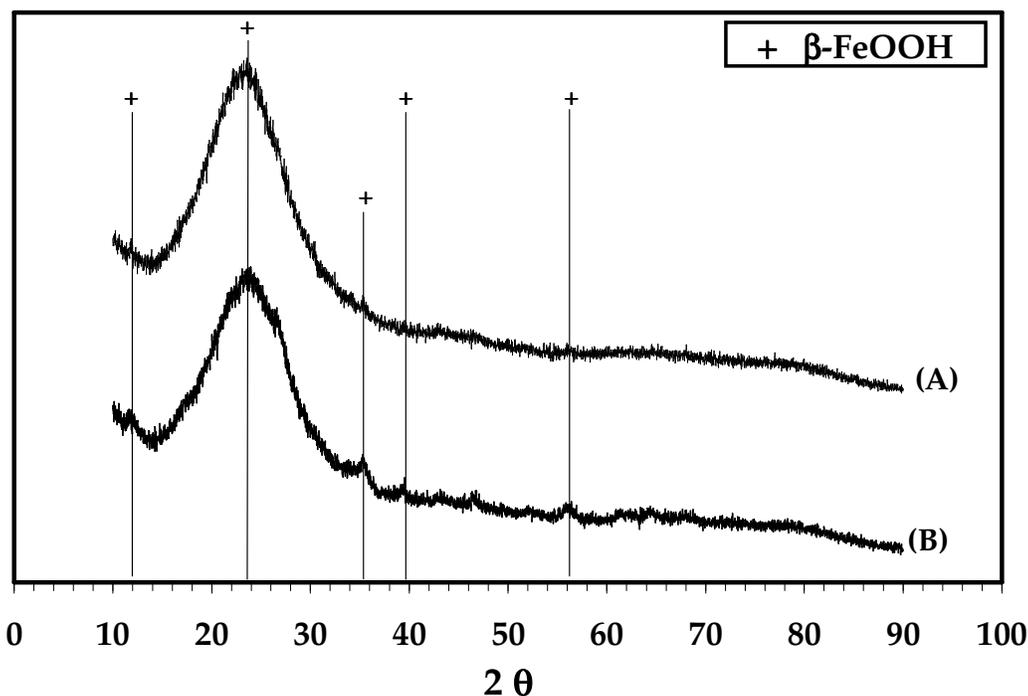


Figura 25. Difractogramas de los xerogelos de sílice impregnados mediante (A) hidrólisis forzada, (B) adición de i-PrOH.

En la Figura 25 es posible observar que tanto en los materiales que fueron impregnados mediante hidrólisis forzada como los que fueron impregnados mediante la formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro por i-PrOH, los patrones de difracción muestran naturaleza amorfa cerca de $2\theta = 25^\circ$, característicos de sílice amorfa. Además, la naturaleza amorfa en ambos materiales indica que después de su impregnación con hidro(óxidos) de hierro

los xerogeles no sufren cambios significativos en su matriz ya que el porcentaje de hidro(óxidos) de hierro introducidos es bajo (1.8 y 2.2 %) [Khalil y Makhoulf, 2008]. Lo anterior corrobora lo encontrado en los análisis de infrarrojo en donde las vibraciones de la matriz de sílice SiO_2 muestran que ésta no sufrió cambios en su estructura después de ser impregnada (Bandas 1084, 1176, 960 y 798 cm^{-1}), además de la probable ausencia de la banda correspondiente al Si-O-Fe (857 cm^{-1}). También, esto es congruente con el tipo de isoterma de fisisorción de N_2 (sección 5.9) que presentan estos materiales sin impregnar en donde el tipo de histéresis indica una estructura compleja de poros hecha de redes interconectadas con poros de tamaños y formas diferentes (Sing et al., 1985). Por otra parte, además del pico observado en $2\theta = 25^\circ$ en los xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada no se detectaron picos claros en este material, indicando que las partículas de hidro(óxidos) de hierro son amorfas y que las partículas que pudieran presentar una fase cristalina son muy pequeñas para ser detectados por el método de XRD (Machala et al., 2007; Muñiz et al., 2009). Es ampliamente reportado que la química de las especies conformados por Fe(III) es extremadamente complicada en comparación con algunos otros elementos trivalentes (Al, Cr). La composición y estructura de los hidro(óxidos) de hierro (III) formados en agua dependen de las condiciones de preparación, tales como la concentración de Fe^{3+} , la naturaleza de los aniones presentes, pH, etc. La hidrólisis forzada de las sales de hierro lleva a cabo la formación de monómeros y dímeros de iones hierro (III), seguida por la condensación de especies aglomeradas. La termólisis entre 90-100 °C de soluciones de Fe(III) ácidas ($\text{pH} \leq 3$) da como resultado la formación de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Bajo estas condiciones la extrapolación y oxo-extrapolación compiten y la acidez facilita la oxo-extrapolación conformando un óxido. Por lo tanto la acidez y la naturaleza de los aniones presentes son cruciales para el control del tamaño de partícula (Jolivet et al., 2003). En este caso, en particular la hidrólisis forzada, se llevó a cabo a una temperatura de 52 °C por lo que la transición a hematita no ocurre. Al llevar a cabo la hidrólisis forzada de FeCl_3 y debido al aumento de temperatura y a la acidez, los complejos de hierro (III) aumentan su reactividad

condensando rápidamente y dificultando detener el proceso a niveles moleculares, es decir los iones de hierro son mayormente enlazados unos con otros formando partículas amorfas, siendo la especie de hierro amorfo la única presente, es decir, la ferrihidrita.

Por otra parte, cuando se impregnaron xerogeles mediante formación-precipitación de hidro(óxidos) por adición de *i*-PrOH, es posible observar nuevas líneas de difracción en los patrones de XRD, cuya posición de sus picos son característicos de hidróxidos de hierro. Alrededor de 12°, 25°, 35.9°, 39° y 56° aparecen bandas amplias cuya intensidad indica la presencia de acageneita (β -FeOOH) [Jang et al., 2008; Walker y Tannenbaum, 2006]. Lo amplio de estos picos indica que el tamaño de las partículas se encuentra en el orden nanométrico y su baja intensidad indica baja cantidad (Ponce-Castañeda et al., 2002). Ha sido ampliamente reportado que el grado de cristalinidad de los hidro(óxidos) de hierro depende tanto del tipo de precursor como del método de preparación (Zaharescu et al., 2000). Por ejemplo, Del Monte et al., (1997) formaron partículas aisladas de hierro sobre una matriz de sílice a partir de sales de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 400° C. Los picos de los difractogramas obtenidos cuando el precursor fue $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ pudieron ser identificados como Fe_3O_4 ó $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, cuando se utilizó $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor el óxido de hierro obtenido fue $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En investigaciones similares los autores utilizaron TEOS y nitrato de Fe(III) como precursores, sin ningún agente modificante, se obtuvo Fe_2O_3 completamente amorfo después de calcinaciones a 600° C, observando que cristalizaba si era calcinado a temperaturas mas altas (Ennas et al., 1998). En esta investigación, al impregnar los xerogeles mediante formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro mediante *i*-PrOH a temperatura ambiente, inicialmente se forma ferrhidrita que debido a esta concentración de Cl experimenta una ligera transición a acageneita (β -FeOOH) reflejándose en una menor intensidad de los picos en el difractograma (Jolivet et al., 2003). En ausencia de altas temperaturas la impregnación con estas especies en los xerogeles deben ser preferentemente

formadas a través de procesos de reducción-oxidación de los primeros hidro(óxidos) precipitados (Del Monte et al., 1997).

Con la finalidad de determinar la influencia de la formación de los hidro(óxidos) de hierro sobre la superficie de los xerogeles se llevaron a cabo estudios acerca de la porosidad y área específica de los xeogeles impregnados. Los resultados de estos estudios se discuten en la sección siguiente.

5.7.3 Caracterización por fisorción de N₂.

Los cambios en área específica y porosidad de los xerogeles sin impregnar e impregnados con partículas de hidro(óxidos) de hierro fueron analizados mediante fisorción de N₂ a 77 K. Las isothermas de adsorción de N₂ se muestran en la Figura 26.

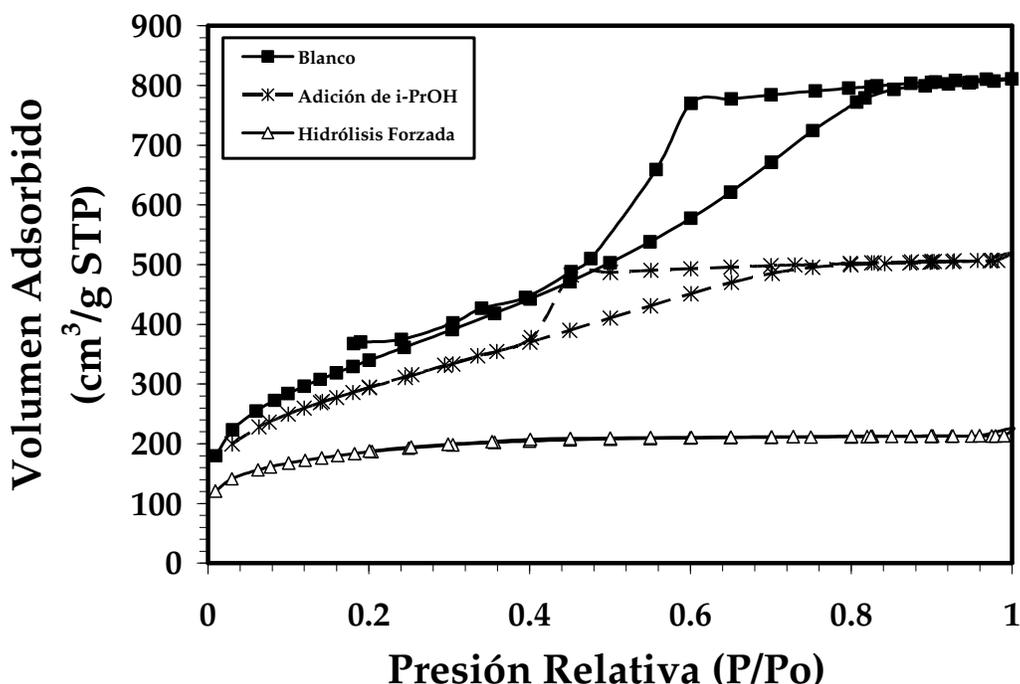


Figura 26. Isothermas de adsorción de N₂ de los xerogeles óptimos sin impregnar e impregnados.

Los xerogeles tuvieron diferentes porosidades dependiendo de las condiciones de impregnación. La Figura 26 muestra que el volumen adsorbido de N_2 disminuyó cuando los xerogeles fueron impregnados en el siguiente orden: Blanco>Adición de i-PrOH>Hidrólisis forzada. Es posible observar que la muestra impregnada mediante la adición de i-PrOH, tiene el mismo tipo de isoterma que la muestra sin impregnar, la cual es Tipo IV, según la clasificación de la IUPAC (Sing, 1985). Este tipo de isoterma es característica de materiales mesoporosos y cuenta con histéresis de adsorción/desorción tipo H2, asociada con el llenado y vaciado de los poros a través de condensación capilar. A presiones relativas (P/P_0) entre 0.3 y 0.9, la adsorción de N_2 de la muestra impregnada mediante i-PrOH disminuye con respecto a la muestra sin impregnar (de 800 a 500 cm^3/g) y el ciclo de histéresis se desplaza hacia una menor presión relativa, teniendo un menor ciclo de histéresis en comparación con los xerogeles sin impregnar, lo cual indica que al impregnar la muestra da como resultado una ligera reducción en el volumen y diámetro de los mesoporos (Estella et al., 2007). Por otra parte, la isoterma de adsorción de N_2 de los xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada corresponde al tipo reversible Tipo I de la clasificación de la IUPAC (Sing, 1985), característica de materiales microporosos, y tiene una histéresis de adsorción/desorción no apreciable, evidenciando la coexistencia de mesoporos. Sin embargo, de acuerdo con la extensa clasificación de isotermas de adsorción, esta isoterma es designada como Tipo 1B (Fidalgo et al., 2007; Khalil y Makhoul, 2008). Esta isoterma aumenta ligeramente a presiones relativas (P/P_0) bajas y alcanza un valor constante. El menor volumen adsorbido a presiones relativas (P/P_0) entre 0.3-0.9, con respecto a la muestra sin impregnar (de 800 a 200 cm^3/g) y la práctica desaparición de la histéresis de adsorción, indican una significativa reducción en el volumen y diámetro de poros.

Estas disminuciones en volumen adsorbido y cambios en el ciclo de histéresis, en ambas muestras después de su impregnación, están directamente relacionadas con cambios tanto en la porosidad como en el área específica de los materiales. La Figura 27 muestra la distribución de tamaño de poro y el

volumen de poro acumulado (mediante la teoría funcional de densidad-DFT) de los xerogeles sin impregnar e impregnados con partículas de hidro(óxidos) de hierro y la Tabla 4 muestra los valores de área específica BET y otras propiedades físicas (observadas en la Figura 28) de los xerogeles impregnados y sin impregnar.

Es posible observar (Figura 27) que el volumen de poro acumulado disminuyó de 1.03 hasta 0.5 cm^3/g cuando la muestra se impregnó mediante adición de i-PrOH, mientras que cuando los xerogeles se impregnaron por hidrólisis forzada el volumen acumulado de poro disminuyó hasta 0.14 cm^3/g . Además, el diámetro de poro cambia a un valor menor después de los procesos de impregnación. La Tabla 4 muestra que las propiedades físicas de los xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada y adición de i-PrOH exhiben el mismo comportamiento: el área específica, volumen total adsorbido, volumen adsorbido en microporos, volumen adsorbido en mesoporos y diámetro promedio de poros, disminuyen.

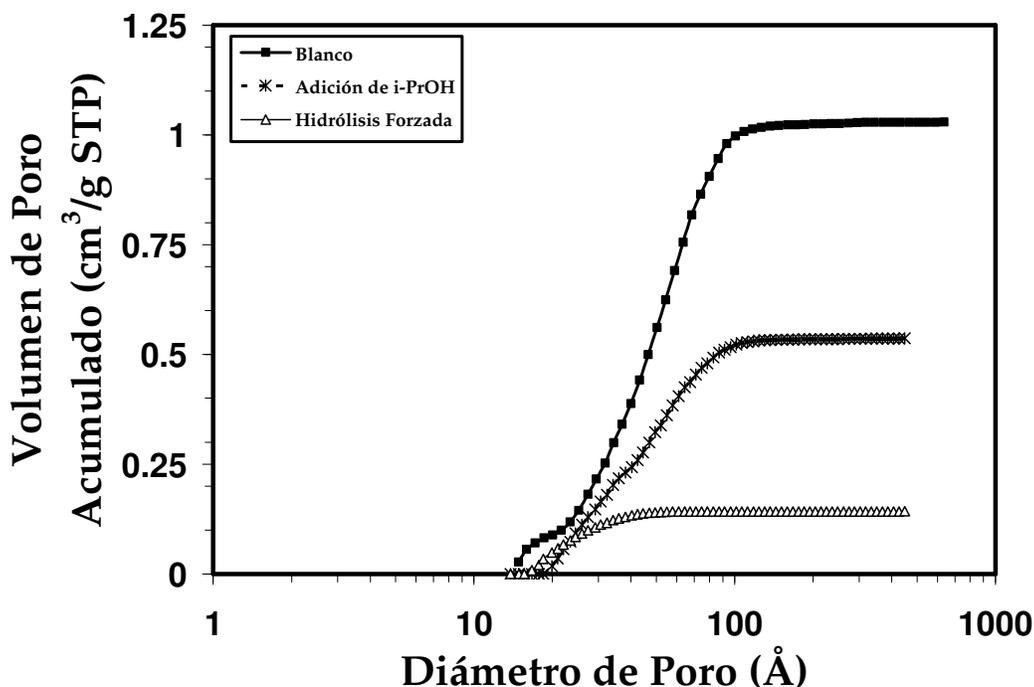


Figura 27. Distribución de tamaño de poros de los xerogeles sin impregnar e impregnados con hidro(óxidos) de hierro.

Tabla 4. Parámetros físicos de los xerogeles de sílice (A) sin impregnar, (B) impregnados mediante i-PrOH, (C) impregnados mediante hidrólisis forzada.

Muestra	Propiedades Físicas					
	S_{BET} (m^2/g)	V_{Tot} (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	$\phi_{BET,ads}$ (Å)	wt Fe (%)
(A)	1241	1.03	0.09	0.94	40.25	0
(B)	1064	0.54	0.02	0.52	29.47	1.5
(C)	655	0.14	0.05	0.09	20.14	2.2

S_{BET} , área específica; V_{Tot} , volumen total adsorbido; V_{micro} , volumen adsorbido en microporos, V_{meso} , volumen adsorbido en mesoporos; $\phi_{BET,ads}$, diámetro promedio de poros.

A su vez, la Tabla 4 muestra que el porcentaje en peso de hierro también está relacionado con el cambio en porosidad y área específica. La cantidad de hierro es mayor en la muestra impregnada por hidrólisis forzada (2.2%) que en la muestra impregnada mediante formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro por adición de i-PrOH (1.5%). Por ejemplo, al impregnar los xerogeles mediante adición de i-PrOH el área específica disminuyó aproximadamente 15%, se perdió microporosidad, el volumen de mesoporos y el diámetro promedio decrecieron en 45 y 27 %, respectivamente. Mientras que al impregnar los xerogeles mediante hidrólisis forzada el área específica decreció en 48 %, también se perdió microporosidad, el volumen de mesoporos y el diámetro promedio disminuyeron 90 y 50 %, respectivamente. Ambos comportamientos, tanto de la muestra impregnada mediante la formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro por i-PrOH como de la muestra impregnada mediante hidrólisis forzada son atribuidos a que dentro de los poros precipitan nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro. Al impregnar los xerogeles por ambos métodos los microporos son parcialmente saturados por aglomerados de nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro, lo cual se ve reflejado en una disminución del 77% y 44 % en volumen de los microporos para la muestra impregnada con i-PrOH y la muestra impregnada por hidrólisis forzada, respectivamente. Es importante recalcar que los xerogeles son

materiales primordialmente mesoporosos, por lo que su microporosidad después de impregnarse es prácticamente nula. Por otro lado, la pérdida de mesoporosidad del 45% en los xerogeles impregnados por adición de i-PrOH puede ser atribuida a una parcial saturación de los mesoporos debido a la formación de aglomerados de nanopartículas de hierro en su interior. Estos resultados son consistentes con el cambio observado en el ciclo de histéresis de los xerogeles impregnados por i-PrOH (Figura 26), lo cual indica una ligera reducción en el volumen y diámetro de los mesoporos. Este comportamiento es atribuido a que el i-PrOH promueve un efecto parecido al de los aditivos orgánicos (tales como ácidos carboxílicos y fosforícos) sobre la composición y morfología de los hidro(óxidos) de hierro. Estos aditivos son capaces de reducir la concentración de hidrocomplejos de hierro (III) previniendo la formación de cristales α -FeOOH y favoreciendo la formación de partículas de α -Fe₂O₃ (Popov y Gorbunov, 2006). El i-PrOH no previene la formación del hierro amorfo, sin embargo actúa como un regulador de crecimiento favoreciendo la formación de nanopartículas de hierro amorfo anisométricas y experimentando una ligera transformación de estas nanopartículas hacia acageneita (β -FeOOH). Estas nanopartículas se empaquetan en los microporos reflejándose en pérdida total de microporosidad, mientras que en los mesoporos, este empaquetamiento se da mediante el recubrimiento de las paredes de los poros por aglomerados de nanopartículas afectando parcialmente el volumen de los mesoporos. Debido al efecto de regulación del crecimiento del i-PrOH los materiales no sufren cambios significativos en sus propiedades físicas ya que el área específica solo disminuye en un 15%, la mesoporosidad en un 45% y el diámetro promedio de mesoporos en un 27%, con respecto a la muestra sin impregnar.

Contrariamente, al impregnar los xerogeles mediante hidrólisis forzada el empaquetamiento de los mesoporos es mayor, debido posiblemente a que los aglomerados de nanopartículas de hierro amorfo son de mayor tamaño ya que el proceso de hidrólisis forzada promueve la rápida condensación de compuestos de hierro (III) ocasionando una pérdida significativa en micro y mesoporosidad, disminuyendo el diámetro promedio de poro en 50%. Razón

por la cual el contenido de hierro es mayor con respecto a los materiales impregnados mediante i-PrOH. Este comportamiento puede atribuirse a una transición en la morfología de los mesoporos, de una red de cilindros de composición abierta a una red amorfa (Fidalgo et al., 2003).

Con la finalidad de estudiar la morfología y comprobar el empaquetamiento de las nanopartículas de hierro en los xerogeles después de su impregnación, se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

5.7.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Las muestras de xerogeles sin impregnar e impregnadas por medio de hidrólisis forzada y formación de nanopartículas mediante la adición de i-PrOH fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido. La Figura 28 muestra las micrografías correspondientes a los xerogeles de sílice utilizados en este estudio. La Figura 28A muestra los xerogeles sin impregnar, la Figura 28B los impregnados mediante hidrólisis forzada y la Figura 29C los impregnados mediante formación de partículas por i-PrOH.

Es posible observar, en las micrografías, un cambio en la morfología de los xerogeles después de su impregnación con respecto a los materiales sin impregnar. Los materiales sin impregnar [Figura 28(A)] presentan una superficie particulada sumamente homogénea (Estella et al., 2007). Es decir, los xerogeles de sílice forman una estructura estrechamente empacada cuyas partículas están altamente interconectadas (Chou y Lee, 1992). Estas características son atribuidas a una estructura conformada por redes de grupos siloxano (Si-O-Si) bastante compactas y bien definidas (Chakrabarti y Whang, 2001). Es posible lograr este tipo de estructura gracias a que la reacción de hidrólisis se lleva a cabo completamente favoreciendo la reacción de condensación lo cual es congruente con lo reportado en las secciones 5.1 y 5.4.

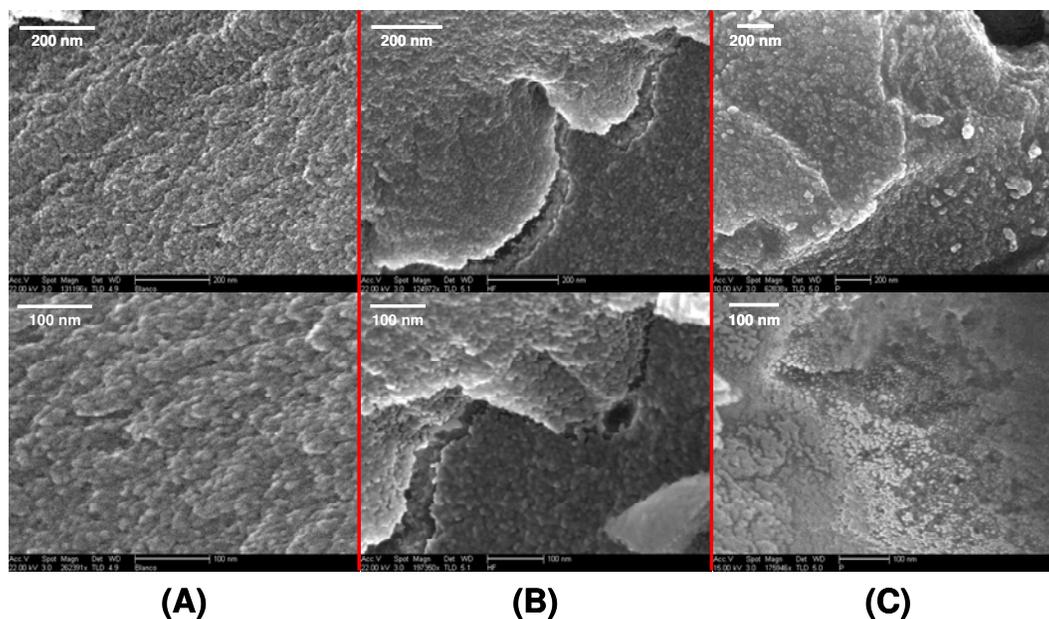


Figura 28. Micrografías de: (A) Xerogeles sin impregnar; (B) Xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada; (C) xerogeles impregnados mediante formación de partículas por i-PrOH.

La Figura 28B muestra las micrografías de los xerogeles que fueron impregnados mediante el método de hidrólisis forzada. Esta Figura muestra un cambio significativo en la morfología de la superficie. Es posible observar nanopartículas de hierro que exhiben morfología globular (~30 nm) interconectadas entre si formando aglomerados sumamente compacto distribuido uniformemente sobre la superficie de los xerogeles. Por otro lado, la Figura 28C muestra las micrografías de los xerogeles que fueron impregnados mediante la formación-precipitación de hidro(óxidos) de hierro utilizando i-PrOH como aditivo químico. La morfología general de esta muestra está conformada por nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro de forma esférica menores a 10 nm y por agregados de nanopartículas que forman aglomerados de diferentes formas y tamaños distribuidos uniformemente sobre la superficie de la matriz de sílice. En comparación con la muestra impregnada mediante hidrólisis forzada, las nanopartículas y aglomerados son de menor

tamaño y no están interconectados entre sí, existiendo intersticios entre ellos, indicando que los poros del material no son saturados o bloqueados. Lo anterior es consistente con los análisis de fisisorción de N_2 , ya que la distribución de tamaño de poros de los materiales sin impregnar se encuentra entre 1.5 a 12 nm, por lo que al someterlos al proceso de impregnación las nanopartículas pueden crecer o entrar en los poros sin saturarlos, reflejándose en una ligera disminución en el área específica de 15% con respecto a la muestra sin impregnar, atribuible al posible bloqueo de los poros por los aglomerados de mayor tamaño. Lo contrario sucede al impregnar la muestra mediante hidrólisis forzada, las nanopartículas que se forman dentro de los poros son demasiado grandes saturándolos casi en su totalidad, lo cual se ve reflejado en una pérdida del 90 % en mesoporosidad, así como una disminución en el área específica de 48 % con respecto a la muestra sin impregnar. Sin embargo, el volumen adsorbido en los micro y mesoporos de esta muestra es prácticamente nulo, lo cual podría indicar que el área específica es el área formada por el aglomerado compacto de nanopartículas de hierro que cubre la superficie de los xerogeles.

Resultados similares han sido reportados por varios grupos de investigación, en donde dispersaron partículas de hierro sobre matrices de sílice con base en TEOS, encontrando que la superficie fue impregnada homogéneamente con partículas de hierro con formas esféricas de varios nanómetros de longitud, así como aglomerados de estas partículas de varios tamaños en el orden de los micrómetros (Ponce-Castañeda et al., 2002; Brasil et al., 2005; Walker y Tannenbaum, 2006; Khalil y Makhoulouf, 2008).

5.7.5 Caracterización por microscopía de fuerza atómica.

Con la finalidad de corroborar que la formación de hidro(óxidos) de hierro sobre la superficie de los xerogeles origina un cambio en rugosidad,

observado en las micrografías de la sección anterior, las muestras sin impregnar e impregnadas fueron caracterizadas mediante microscopía de fuerza atómica. La Figura 29 muestra los resultados del análisis de los xerogeles de sílice mediante esta técnica. La Figura 29A muestra la topografía de los xerogeles de sílice que no fueron impregnados con hidro(óxidos) de hierro, la Figura 29B la topografía de los impregnados mediante hidrólisis forzada y la Figura 29C la topografía de los impregnados mediante i-PrOH.

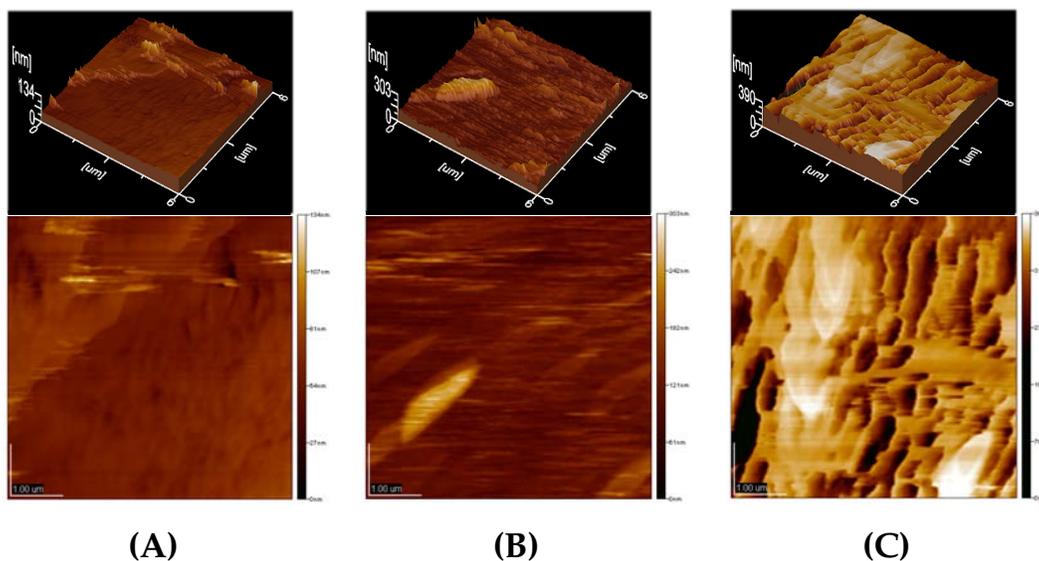


Figura 29. Topografía de los xerogeles de sílice: (A) sin impregnar, (B) impregnados mediante hidrólisis forzada, (C) impregnados mediante adición de i-PrOH.

Es posible observar que la topografía de la muestra sin impregnar es homogénea y mas uniforme en comparación con las muestras que fueron impregnadas. Al impregnar los xerogeles con partículas de hierro mediante hidrólisis forzada, se observa un cambio en la topografía lo cual es reflejado en un aumento en la rugosidad de la muestra. La superficie de esta muestra sigue siendo homogénea, lo cual indica un recubrimiento uniforme por las partículas de hierro. Este resultado se observa en la micrografía 28B. Por otra parte, la

muestra impregnada mediante la adición de i-PrOH (29C) presenta un considerable aumento en la rugosidad, con respecto a las muestras anteriores. Esta muestra es menos homogénea en su superficie que las anteriores y es posible observar los intersticios formados entre las partículas de hierro, de acuerdo con lo observado en la micrografía 28C. Lo anterior implica un incremento en el área específica de los aglomerados de nanopartículas de hidro(óxidos).

La Tabla 5 muestra los porcentajes de rugosidad (% Ra) de las muestras analizadas. El porcentaje de rugosidad de la superficie de los xerogeles es una medida promedio entre los puntos más altos o picos y los más bajos o valles de las muestras. La Figura 31 muestra los perfiles de rugosidad correspondientes a los porcentajes mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Porcentajes de rugosidad de los xerogeles de sílice.

	Muestra		
	(A)	(B)	(C)
% Ra (nm)	6.72	17.5	27.4

% Ra, porcentaje de rugosidad

La Tabla 5 muestra que el % Ra de los materiales impregnados aumenta con respecto al del material sin impregnar, siendo este aumento de 10.78 y 20.68 nm para los xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada y para los impregnados mediante i-PrOH, respectivamente. El % Ra de la muestra sin impregnar indica que el promedio de la diferencia entre los puntos mas altos y los mas bajos es de 6.72 nm, lo cual muestra que la superficie de este material es relativamente plana antes de ser impregnado, de acuerdo a las Figuras 28A y 29A. Además, esta característica puede ser observada en la Figura 30A, en donde el cambio en el perfil de rugosidad es bajo, encontrándose los mayores cambios en un intervalo entre 44 y 68 nm a lo largo de 1.2 y 6 μ .

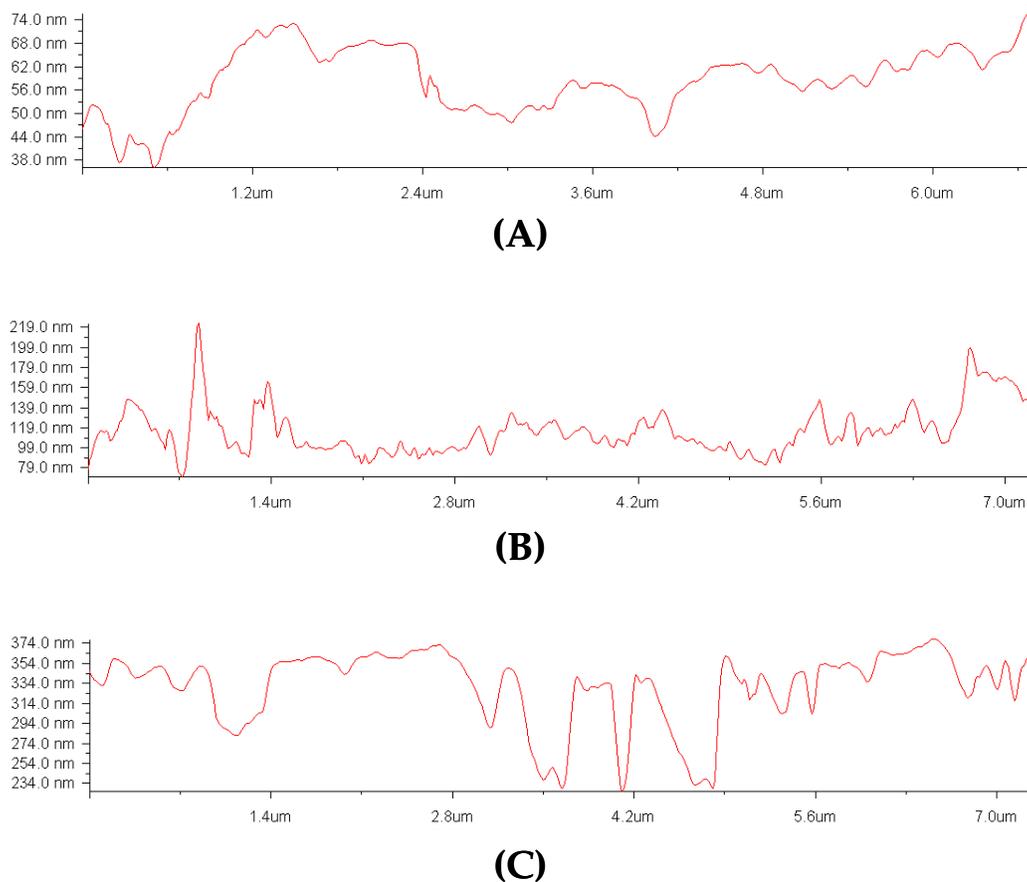


Figura 30. Perfiles de rugosidad de xerogeles (A) sin impregnar, (B) impregnados mediante hidrólisis forzada, (C) impregnados mediante i-PrOH.

Al impregnar la muestra mediante hidrólisis forzada, el % Ra aumenta hasta 17.5 nm y los cambios en el perfil de rugosidad, mostrado en la Figura 30B, se encuentran en un intervalo entre 79 y 149 nm. Además, es posible observar que la distancia entre los picos del perfil de rugosidad disminuye considerablemente del orden de micrómetros hasta los nanómetros. El incremento en el % Ra a partir de 79 nm indica que la muestra fue recubierta por las partículas de hidro(óxidos) de hierro y la disminución de la distancia entre los picos indica que las partículas de hierro están sumamente aglomeradas formando una estructura compacta sin intersticios, lo cual se observa en la Figura 28B. Además, este resultado se refleja en una menor área específica, con respecto al material original (655 y 1241 m²/g, respectivamente).

Por otra parte, con la impregnación mediante la adición de *i*-PrOH el % Ra de la muestra aumenta hasta 27.4 nm y el mayor cambio en rugosidad, observado en el perfil de la Figura 30C, se encuentra entre 234 hasta 374 nm a lo largo de 0.7 hasta 7 μm . El incremento en el % Ra indica, al igual que en la muestra anterior, que los xerogeles fueron impregnados con partículas de hierro. Además, en el perfil de la Figura 30C es posible observar intersticios entre los aglomerados de partículas lo cual indica tamaño de partículas menores con respecto a la muestra anterior, corroborando lo observado en la Figura 28C y lo discutido en la sección 5.7.4. El área específica de esta muestra disminuyó en un 15% aproximadamente, con respecto a la muestra inicial (de 1241 a 1064 m^2/g).

5.8 Mecanismos fisicoquímicos de anclaje de hidro(óxidos) de hierro sobre xerogeles de sílice.

Con base en los resultados de caracterización discutidos anteriormente, es posible proponer los mecanismos de anclaje de las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro que pueden ser factibles cuando los xerogeles de sílice son sometidos a los procesos de impregnación: hidrólisis forzada y formación-precipitación de nanopartículas de hierro. Es posible que la impregnación de xerogeles de sílice pueda llevarse a cabo mediante dos formas diferentes: 1) que no exista una interacción química entre las nanopartículas de hierro y la matriz de sílice; 2) que exista una interacción química entre las nanopartículas y la matriz de sílice.

La primera forma consiste en que al poner en contacto los xerogeles con una solución de FeCl_3 no exista ningún tipo de interacción química entre la matriz de silicio y los iones de Fe^{3+} . Es decir, la solución de FeCl_3 es absorbida dentro de los poros de los xerogeles. Por lo que es posible que la dispersión de partículas de hierro sobre la matriz de sílice resulte de la solvatación de los

grupos silanoles por capas de agua asociadas alrededor de la partículas de hierro sin alguna interacción química en la superficie (Jolivet et al., 2003). Siendo este el caso, las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro solo quedarían depositadas sobre el área específica de los xerogeles mediante una microprecipitación. De esta forma los iones de hierro absorbidos comenzarían su aglomeración de la misma forma como si no estuviera presente la matriz de sílice. Como muchos elementos en agua, en los cationes de hierro a partir de acuo-complejos hexacoordinados, $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{z+}$ la polarización de las moléculas de agua coordinadas es fuertemente dependiente de la carga formal (estado de oxidación) y el tamaño del catión. Lo anterior hace más ácidos los acuo-complejos férricos que a los complejos ferrosos y la hidroxilación de los cationes se lleva a cabo en distintos intervalos de pH, como se indica en el siguiente diagrama de especiación:

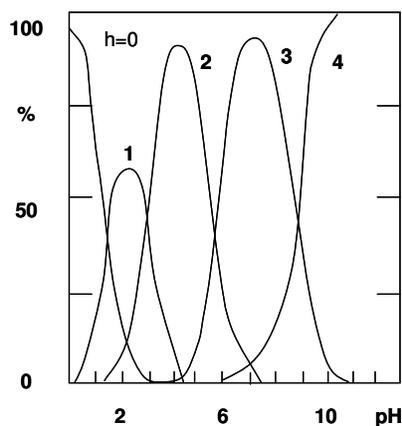


Figura 31. Especiación de complejos $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z+h)+}$ de Fe(III)
(Modificado de Jolivet et al., 2003; Jolivet et al., 2008).

La condensación de complejos hidroxilados se lleva a cabo por medio de dos mecanismos básicos, dependiendo de la naturaleza de la esfera de coordinación de los cationes. La condensación de los acuo-hidroxo complejos procede por la extrapolación con eliminación de agua y la formación de puentes hidroxilo como lo muestra la Figura 32:

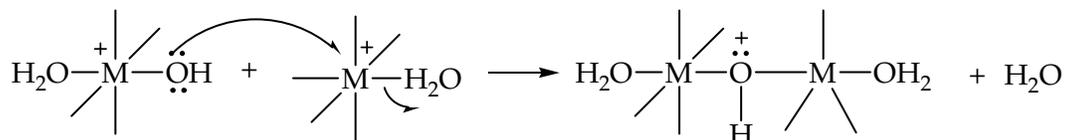


Figura 32. Condensación de acuo-hidroxo complejos.

Para complejos oxo-hidroxo, no hay moléculas de agua en la esfera de coordinación de los complejos y por lo tanto no hay grupos salientes. La condensación en este caso tiene que proceder mediante un mecanismo de asociación en dos pasos encabezado por la formación de puentes-oxo llamado oxo-extrapolación. La Figura 33 muestra este mecanismo.

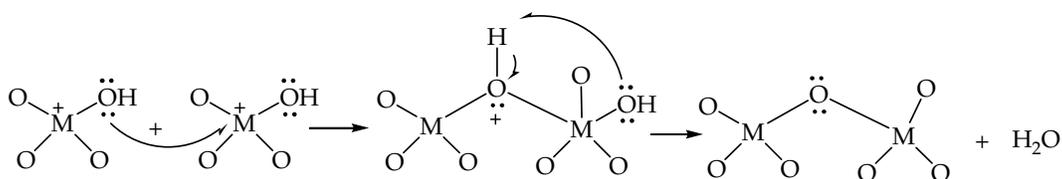


Figura 33. Condensación de complejos oxo-hidroxo.

Para complejos de hierro, la condensación de especies férricas se lleva a cabo en un medio altamente ácido ($\text{pH} \geq 1$) mientras que para complejos ferrosos solo por encima de $\text{pH} 6$. Por lo que debido a su alta reactividad, los complejos férricos se aglomeran rápidamente dificultando detener la formación de especies poli-catiónicas.

La Figura 34 muestra esquemáticamente la formación de estos complejos.

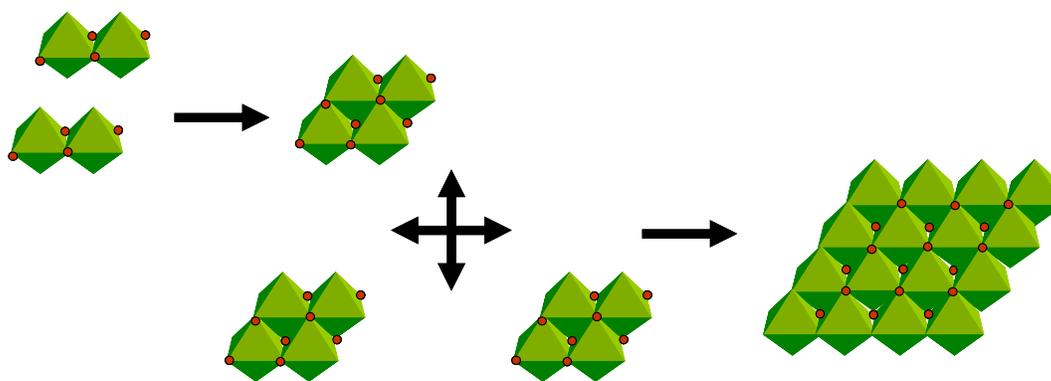


Figura 34. Posible ruta de reacción para la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Modificado de Jolivet et al., 2003).

Posteriormente, al no existir ninguna interacción de tipo químico entre estas nanopartículas y la matriz de sílice, éstas son depositadas sobre el área de los xerogeles, sin embargo cuando se aplica el método de hidrólisis forzada los micro y mesoporos son prácticamente saturados disminuyendo drásticamente el área específica de los xerogeles, mientras que al aplicar el método de formación-precipitación por adición de *i*-PrOH las nanopartículas no saturan completamente los poros reflejándose en una ligera disminución en el área específica en consistencia con lo discutido en la sección 5.7.3. Este resultado se muestra en la Figura 35.

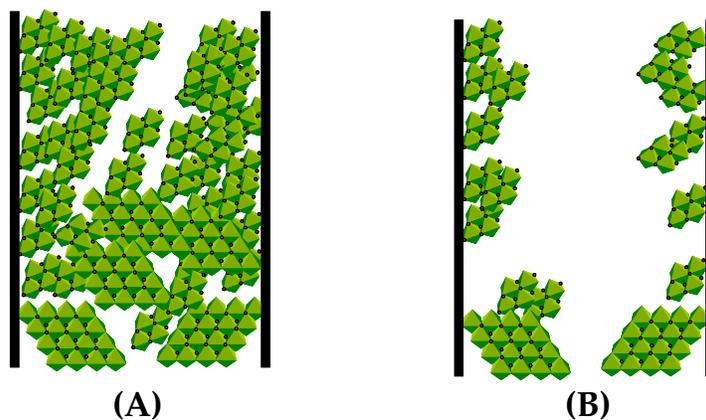


Figura 35. Impregnación de xerogeles mediante a) hidrólisis forzada y b) formación-precipitación mediante *i*-PrOH.

Por otra parte, el segundo caso consiste en que exista una interacción química entre la matriz de sílice y los iones de hierro presentes en solución, lo cual daría a lugar la formación de enlaces Fe-O-Si. Es decir los xerogeles son capaces de adsorber los iones de Fe^{3+} en su superficie mediante una interacción con los grupos funcionales. Posteriormente, al someter los xerogeles a los métodos de impregnación, se lleva a cabo la formación de nanopartículas de hierro enlazadas covalentemente a la matriz por medio del oxígeno del grupo silanol.

Lo anterior, se muestra en la Figura 36. En ambos procesos de impregnación, el mecanismo comienza con la adsorción de los iones de Fe(III) presentes en solución. Esta adsorción se lleva a cabo mediante una interacción entre los iones de Fe^{3+} y los grupos silanol (Si-OH) que siguen presentes después de las reacciones de hidrólisis, condensación y el proceso de secado, ya que estos grupos no se convierten al 100% durante la hidrólisis y mantiene a la matriz de sílice químicamente reactiva. Un par de electrones desapareados del oxígeno del grupo silanol, es compartido con un ión de Fe^{3+} formando un complejo entre el ión metálico y el grupo hidroxilo (Paso (1)) [Jolivet et al., 2003]. Enseguida, una molécula de agua interacciona con el hidroxilo mediante un ataque nucleofílico por medio de un par de electrones desapareados que promueven que el H^+ actúe como un buen grupo saliente pasando a la solución (Flynn et al., 1984). De esta manera el enlace entre el oxígeno y el hierro se vuelve estable (Paso (2)). Al existir más moléculas de agua en la solución, éstas interaccionan con el ión de hierro enlazado con la matriz de sílice. Esto se lleva a cabo mediante interacciones débiles entre los pares de electrones desapareados del oxígeno, perteneciente a la molécula de agua, y el ión metálico enlazado, dando a lugar la formación de un hidroxocomplejo entre el agua y el ión de hierro, conformando el grupo FeOH_2^+ (Paso (3)). Posteriormente, los demás grupos funcionales paulatinamente exhiben el mismo comportamiento (Paso (4)). De esta manera se completaría la adsorción de iones de Fe^{3+} sobre los xerogeles de sílice.

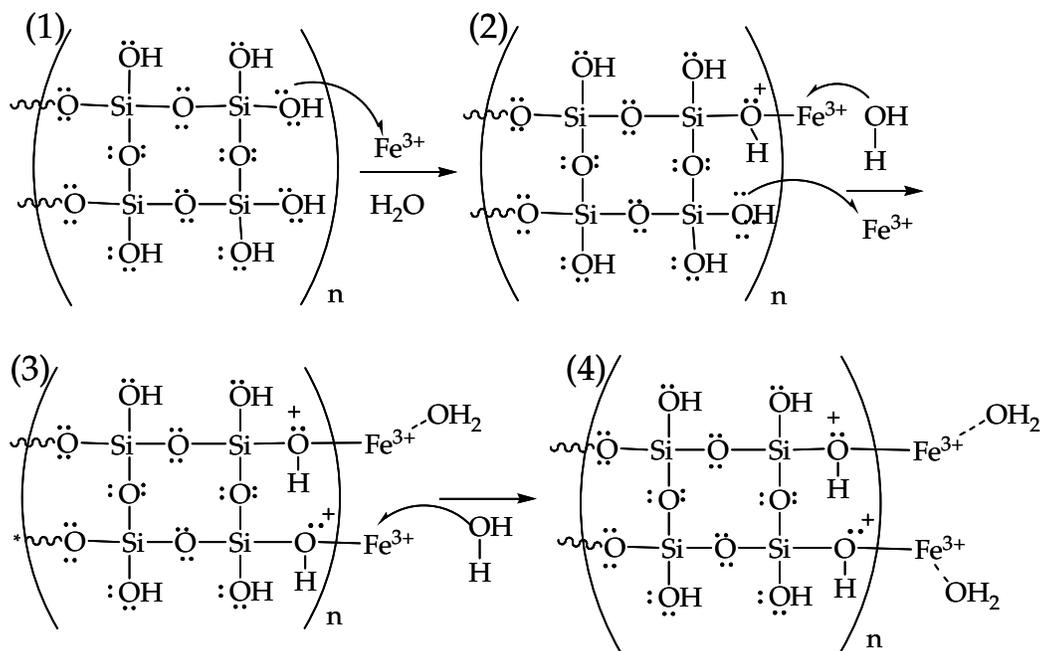


Figura 36. Mecanismo de adsorción de iones de Fe(III) sobre xerogeles de sílice.

Una vez que el hierro ha sido adsorbido sobre la superficie de la matriz de sílice, se procede a llevar a cabo los métodos de impregnación para la formación de nanopartículas de hierro. Al aplicar el método de hidrólisis forzada el posible mecanismo de formación de nanopartículas de Fe^{3+} se muestra en la Figura 37. Este mecanismo comienza cuando mas moléculas de agua forman parte de la esfera de solvatación del ión de hierro, gracias al incremento en la temperatura y presión (Paso (5)). Posteriormente, se lleva a cabo un ataque nucleofílico de las moléculas de agua que se encuentran en solución hacia las moléculas de agua que forman parte de la esfera de solvatación de los iones de hierro enlazados covalentemente con la matriz de sílice. Los pares de electrones desapareados del oxígeno perteneciente a las moléculas de agua de la solución interactúan con un ión hidrógeno H^+ de las moléculas de agua de la esfera de solvatación, ocasionando que el H^+ adquiera un carácter de grupo saliente, abandonando el hidroxocomplejo FeOH_2 y dando pie a la formación de las nanopartículas de hierro $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Paso (6)), las

cuales mediante este método son aglomeradas significativamente bloqueando los poros de los xerogeles como se mostró en la Figura 35A.

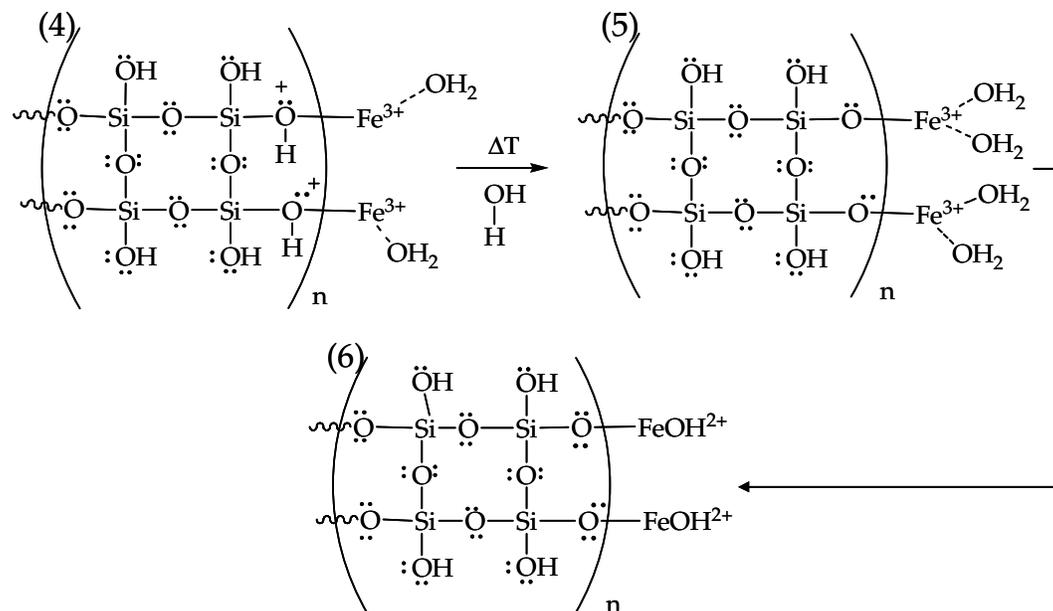


Figura 37. Mecanismo de anclaje de partículas de hierro sobre xerogeles de sílice mediante hidrólisis forzada.

Por otro lado, al aplicar el método de formación-precipitación de nanopartículas de hierro por adición de *i*-PrOH el posible mecanismo, cuando hay interacción química entre los iones de Fe^{3+} y la matriz de sílice, puede implicar una serie de reacciones químicas entre los iones de Fe(III), el *i*-PrOH y la superficie con grupos hidroxilo de los xerogeles de sílice que son discutidas a continuación.

Los alcoholes son compuestos de fórmula general R-OH, donde R es cualquier grupo alquilo y OH es el grupo hidroxilo. Entre las propiedades de los alcoholes, destaca un par de ellas: su acidez y su basicidad. Estas propiedades residen en el grupo hidroxilo. Los alcoholes al igual que el agua son ácidos y bases débiles, casi tan ácidos y básicos como el agua. Además, el agua y los alcoholes son lo suficientemente básicos como para reaccionar con

metales activos, liberando hidrógeno gaseoso. Lo anterior se representa mediante la siguiente reacción (Morrison y Boyd, 1998).



Los productos formados se llaman alcóxidos. Los alcóxidos son bases fuertes, al igual que el hidróxido de sodio. En esta interacción (Ecuación (8)) el metal forma un enlace covalente con los iones de oxígeno pertenecientes al grupo hidroxilo y el grupo alquilo se enlaza como un grupo pendiente al oxígeno desplazando el H^+ del grupo hidroxilo. Al estar presente iones de alcohol en solución es posible que se lleve a cabo un ataque nucleofílico en donde el par de electrones del oxígeno, de los grupos hidroxilo del alcohol, interactúan con el ión metálico formando un enlace estable. De esta forma comienza la agregación de hidro(óxidos) de hierro.

Es posible que la formación de partículas de hidro(óxidos) de Fe(III) en la superficie de los xerogeles de sílice mediante la adición de i-PrOH se lleve a cabo mediante un mecanismo similar. El mecanismo propuesto es esquematizado en la Figura 38. Inicialmente los iones de Fe^{3+} son adsorbidos en los grupos silanoles de los xerogeles como se describió previamente. Una vez equilibrado el sistema se adiciona el disolvente i-PrOH y comienza la formación-aglomeración de las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro de la siguiente forma: el hierro enlazado a la matriz de sílice está rodeado por moléculas de agua pertenecientes a su esfera de solvatación; este ión metálico sufre el ataque nucleofílico por parte de un par de electrones desapareados pertenecientes al oxígeno del grupo hidroxilo del i-PrOH que está en solución (Paso (1)). Las moléculas de agua actúan como un grupo saliente y se apartan del ión metálico, mientras que éste recibe los electrones del oxígeno formando un enlace con el hidroxilo del i-PrOH (Paso (2)). Enseguida, otra molécula de i-PrOH en solución efectúa el mismo ataque nucleofílico pero ahora con el H^+ del grupo hidroxilo que enlaza al ión de Fe, convirtiéndolo en un grupo saliente

(Paso (3)), dejando al oxígeno con una deficiencia de electrones que es rápidamente cubierta por grupos OH presentes en solución, dando lugar a la formación de FeOOH (Paso (4)), que posiblemente puede ser atribuido a la formación de acageneita (β -FeOOH) en consistencia con lo reportado en la sección 5.7.2.

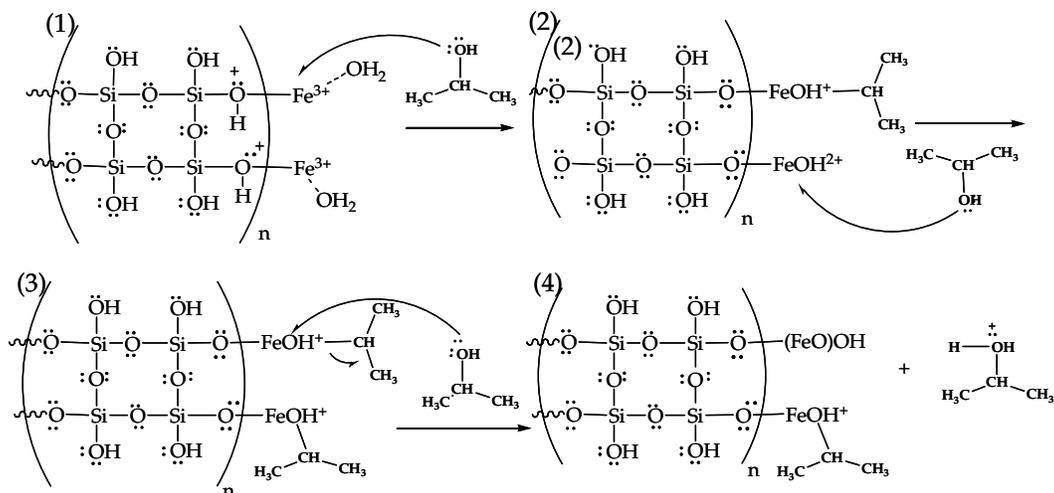


Figura 38. Mecanismo físico-químico para impregnar xerogeles de sílice con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro mediante formación-precipitación con i-PrOH.

Por otro lado, también es posible que después de que el grupo hidroxilo del i-PrOH es enlazado con el ión de Fe³⁺ ya no sufra un posterior ataque nucleofílico y por ende la molécula de i-PrOH es quimisorbida sobre los hidro(óxidos) formados. Este comportamiento es corroborado mediante los espectros de infrarrojo de la Figura 23C. La anchura de la banda a número de onda entre 2900 a 3800 cm⁻¹ indica la presencia de grupos OH que participan en la conformación de una estructura de hierro. Sin embargo, la banda a 3300 cm⁻¹ también puede ser asignada a la vibración de alargamiento de los grupos hidroxilo del i-PrOH que está enlazado con un sitio básico superficial, en este caso con un hidro(óxido) de hierro. Esta asignación es consistente con

resultados previos de quimisorción de metanol sobre hematita y quimisorción de varios alcoholes sobre Al_2O_3 (Busca, 1982).

5.9 Isotermas de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados.

Con la finalidad de determinar la capacidad máxima de adsorción de arsénico de los xerogeles impregnados por medio de hidrólisis forzada y formación-precipitación de nanopartículas de hierro mediante adición de *i*-PrOH, se obtuvieron isotermas de adsorción. La concentración inicial de arsénico se mantuvo constante a 5 ppm, pH 7 y 25° C. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 39.

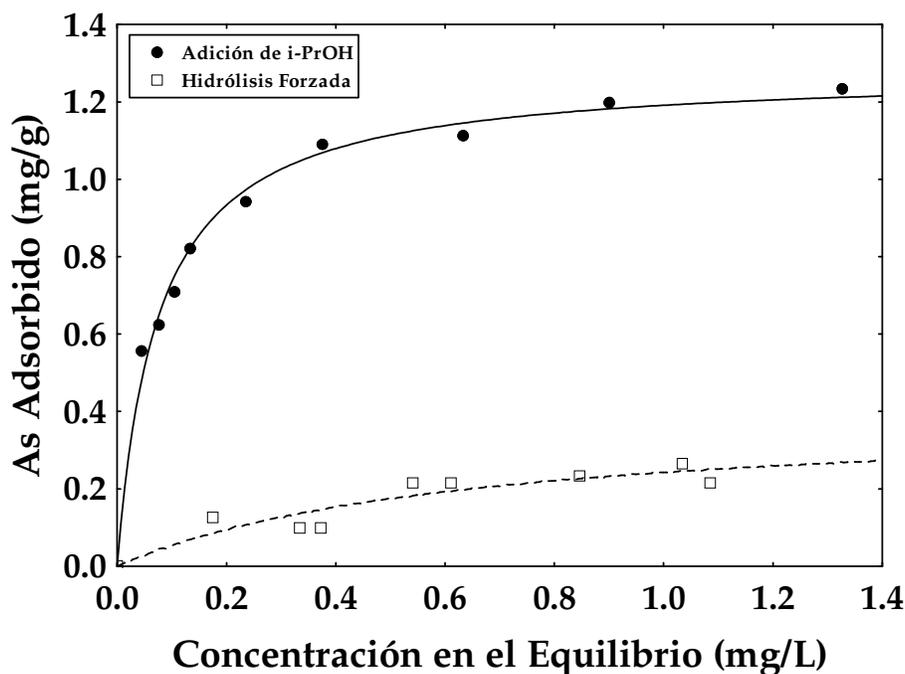


Figura 39. Isotermas de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados por hidrólisis forzada y adición de *i*-PrOH a pH 7 y 25° C.

Esta figura muestra que los xerogeles impregnados mediante el método de adición de *i*-PrOH cuentan con una mayor capacidad de adsorción de arsénico con respecto a los materiales impregnados mediante hidrólisis forzada. Por ejemplo, a una concentración en el equilibrio de 1 mg/L, la capacidad de adsorción de los geles impregnados mediante adición de *i*-PrOH es de 1.19 mg/g, mientras que a la misma concentración en el equilibrio la capacidad de adsorción de los xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada es de 0.24 mg/g. Por otro lado, en lo que respecta a la muestra impregnada mediante *i*-PrOH, es posible observar que existe una alta afinidad a concentraciones en el equilibrio relativamente bajas (entre 0.04 y 0.21 mg/L). Estos resultados indican que los xerogeles impregnados mediante adición de *i*-PrOH podrían tener un gran potencial para tratar agua potable contaminada con arsénico a bajas concentraciones (partes por billón) y alcanzar el límite permisible de arsénico presente en agua para consumo humano (10 µg/L).

Estas capacidades de adsorción, alcanzadas por los xerogeles impregnados mediante ambos métodos, están directamente relacionadas con las propiedades fisicoquímicas de los xerogeles impregnados descritas en la sección 5.7. La Tabla 6 muestra dichas propiedades de los xerogeles sin impregnar, impregnados mediante adición de *i*-PrOH e impregnados mediante hidrólisis forzada.

Es posible observar que la capacidad de adsorción de la muestra impregnada mediante *i*-PrOH es mayor que la de la muestra impregnada mediante hidrólisis forzada (1.19 y 0.24 mg/g, respectivamente) Este comportamiento tiene que ver con el cambio en sus propiedades físicas, como el área específica, diámetro promedio de poro, etc. Por ejemplo, la muestra impregnada mediante *i*-PrOH tiene una mayor área específica, mayor volumen de mesoporos, mayor diámetro promedio de poro, menor porcentaje de hierro en peso y fue impregnada con 2 diferentes tipos de hidro(óxidos), con respecto a la muestra que se impregnó mediante hidrólisis forzada.

Tabla 6. Capacidad de adsorción y propiedades físicas de los xerogeles de sílice (A) sin impregnar, (B) impregnados mediante i-PrOH, (C) impregnados mediante hidrólisis forzada.

Muestra	Propiedades Físicas							
	Q (mg/g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{Tot} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	φ _{BET,ads} (Å)	wt Fe (%)	Hidro(óxidos) presentes
(A)	0	1241	1.03	0.09	0.94	40.25	0	/
(B)	1.19	1064	0.54	0.02	0.52	29.47	1.5	Ferrihidrita Acageneita
(C)	0.24	655	0.14	0.05	0.09	20.14	2.2	Ferrihidrita

Q, capacidad de adsorción; S_{BET}, área específica; V_{Tot}, volumen total adsorbido; V_{micro}, volumen adsorbido en microporos, V_{meso}, volumen adsorbido en mesoporos; φ_{BET,ads}, diámetro promedio de poros.

Todas estas características indican que al impregnar los xerogeles mediante adición de i-PrOH existe una ligera saturación de los poros con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro, lo cual es reflejado en una baja disminución en el diámetro promedio de poro, es decir la entrada a los poros es reducida aproximadamente en 10 Å debido a que las nanopartículas que crecieron dentro de los poros bloquean parcialmente su entrada. Lo anterior deriva en una disminución en el volumen de mesoporos (45%) y la pérdida de microporosidad. Sin embargo, aun cuando el 45% de pérdida de volumen de mesoporos es una cifra considerable, se puede observar que el área específica disminuye solo el 15% con respecto a la muestra sin impregnar. Además, se puede observar que el porcentaje de hierro en peso es menor que en la muestra impregnada mediante hidrólisis forzada indicando que la cantidad de hierro en los poros es menor. El hecho de que el área específica no disminuye significativamente y que el porcentaje de hierro en peso sea el mas bajo de las dos muestras indica que se están impregnando los xerogeles con nanopartículas de hierro ≤ 10 Å, ya que el diámetro promedio de poro solo disminuyó en 10 Å. Siendo así, los poros no son bloqueados completamente, en consistencia con la isoterma de adsorción de este material, la cual cuenta con histéresis de desorción tipo H2 que indica que los poros son de diferentes formas y están

interconectados. Todo esto se refleja en una mayor capacidad de adsorción 1.19 mg/g.

Lo contrario sucedió con la muestra impregnada mediante hidrólisis forzada. La baja capacidad de adsorción (0.24 mg/g) y la pérdida del área específica de aproximadamente el 50 % indican que los poros fueron saturados por aglomerados de nanopartículas mayores a los 20 Å ya que el diámetro promedio disminuyó a su vez en un 50%. Además, los valores de volumen de micro y mesoporosidad son prácticamente nulos, es decir el volumen de estos poros fue ocupado por los aglomerados de nanopartículas de hidróxidos de hierro, reflejándose en la isoterma de adsorción de este material, cuya histéresis de desorción no apreciable indica una saturación completa de poros y que el área específica restante es debida a los aglomerados que saturan los poros y recubren toda la superficie del material, consistente con un mayor porcentaje de hierro en peso.

Por otra parte, el que la muestra impregnada mediante formación-precipitación de nanopartículas por i-PrOH tenga una mayor capacidad de adsorción de arsénico, también está relacionado con las especies de hidro(óxidos) de hierro introducidas en la superficie de los xerogeles. La Tabla 6 muestra que los hidro(óxidos) que están impregnados sobre los xerogeles de sílice impregnados mediante ambos métodos son ferrihidrita (especie de hierro amorfo) y acageneita (forma cristalina de hierro) de acuerdo a lo encontrado mediante análisis de absorción en el infrarrojo y difracción de Rayos X (secciones 5.7.1 y 5.7.2). La estructura de las especies encontradas es de suma importancia para poder entender los mecanismos de adsorción de arsénico mediante los xerogeles impregnados. Dichas estructuras se muestran en la Figura 40.

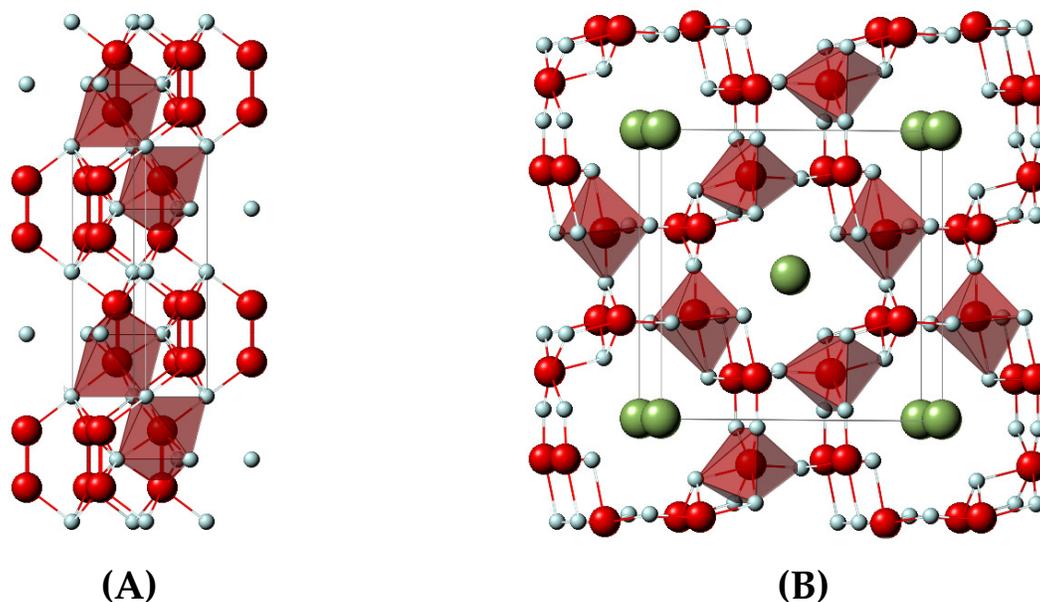


Figura 40. Estructura química de A) Ferrihidrita y B) Acageneita.

La ferrihidrita (Figura 40A) es el primer material que se forma debido a la neutralización de soluciones ácidas de los iones de hierro (III) y en la oxidación de las soluciones de iones ferrosos, además de ser el precursor típico de los minerales de óxido de hierro más estables como la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Las nanopartículas de ferrihidrita pueden utilizarse para producir nanopartículas de goetita de formas y tamaños controlados. Además, es también un producto común de la meteorización de minerales de hierro y de la oxidación microbiana de los iones ferrosos. A su vez, puede actuar como un adsorbente de numerosas especies químicas, naturales y antropogénicas, incluidos los metales pesados, arseniato, así como puede participar en reacciones redox (Peen, 2007; Michel et al., 2007). Por otra parte, la acageneita (Figura 40 B), un material anti-ferromagnético, es uno de los oxihidróxidos de hierro que se encuentra como mineral natural en rocas y suelos bajo altas concentraciones de hierro y cloruro. Este mineral puede formarse fácilmente como una estructura de una dimensión (1D) mediante una simple reacción de hidrólisis de cloruro férrico (FeCl_3) durante un período de 6 meses a temperatura ambiente. Diversas morfologías, tales como gavillas, nanotubos,

hexagramas, agujas, se han preparado y dichas partículas pueden autoensamblarse en patrones alineados. Estas nanoestructuras pueden ser convertidas en otros óxidos de hierro, tales como la hematita y magnetita, que han ganado un atractivo interés por los investigadores, gracias a su alto número de aplicaciones (Yue et al., 2011).

La adsorción de arsénico mediante estos hidro(óxidos) ha sido poco estudiada debido a su gran complejidad en la formación de las especies de hierro. El mecanismo mediante el cual el arseniato forma complejos con la superficie de los hidro(óxidos) de hierro no ha sido totalmente entendido (Sherman y Randal, 2003). Varios autores han hecho estudios espectroscópicos con la finalidad de entender el mecanismo que gobierna la adsorción. En el caso de la ferrihidrita, que se forma al impregnar los xerogeles por ambos métodos, ha sido reportado que la adsorción de ambas especies de arsénico se lleva a cabo mediante complejos de esfera interna y que el As (III) podría adsorberse parcialmente mediante complejos de esfera externa. Además, ha sido reportado que el As (III) permanece estable aun con la adición de reactivos que promueven las reacciones redox del Fe y H_2O_2 . Por otra parte, mediante la técnica XAS se ha verificado que el As (V) generalmente forma complejos binucleares-bidentados sobre la ferrihidrita. Waychunas et al., (1993) determinaron que la distancia del As-Fe de As(V) sobre ferrihidrita es 3.25 Å, ligeramente mas corta que en los otros $FeOOH$ cristalinos poliformes (3.28 Å). Sin embargo, el complejo tetraedro AsO_4 permanece relativamente sin distorsión con los enlaces As-O de 1.66 Å lo que sugiere que la adsorción se podría estar llevando a cabo mediante complejos monodentados, no obstante, utilizando la técnica WAXS Waychunas et al., (1996) confirmó la presencia de complejos binucleares-bidentados y excluyó la presencia de complejos bidentados-mononucleares. Otros autores han examinado la formación de complejos de As(V) y sus ácidos conjugados en ferrihidrita, pobremente cristalina, mediante la técnica EXAFS. Reportaron que la distancia entre As-Fe es de 3.26 Å lo cual indica un complejo superficial binuclear-bidentado (Sherman y Randal et al., 2003). Al igual que los demás autores, no encontraron

fuerzas repulsivas. Además, la especiación del arseniato cambia de H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} a pH 7, incrementando la carga negativa de las especies. Por lo que la adsorción, a este valor de pH, es factible que se lleve a cabo mediante una adsorción en sitios específicos en donde un ácido no disociado dona un protón al grupo hidroxilo de la superficie de los hidro(óxidos) formando agua que es desplazada por el arseniato (Davis et al., 1978; Stumm y Morgan, 1981; Streat et al., 2008).

Por otro lado, ha sido reportado que la acageneita, individualmente cuenta con una capacidad de adsorción de arsénico de 65 mg/g a pH 3.5 y 22 °C (Vaclavikova et al., 2005) y de 120 mg/g a pH entre 4.5-7 y temperatura de 25 °C (Deliyanni et al., 2003). La alta capacidad de remoción de la acageneita podría ser atribuido a su gran área específica (330 m²/g) la cual es un importante factor para un efectivo proceso de adsorción. Dicha área es obtenida ya que el diámetro de las partículas de acageneita se encuentra el orden de los nanómetros, sin embargo la separación sólido/líquido, así como el uso de este material en columnas de adsorción es problemático. Utilizando las técnicas EXAFS y XANES, para estudiar la formación de complejos de arsénico con los óxidos de hierro, se reportó que la acageneita tiene un número de coordinación de 2.4, la distancia inter-atómica As(V)-Fe es de 3.26 Å y el tipo de complejo que forma con los iones de arsénico es binuclear-bidentado (Wang y Mulligan et al., 2008). Por lo que la adsorción de arsénico en acageneita, se lleva a cabo de manera similar que la adsorción arsénico en ferrihidrita, es decir, mediante la formación de complejos binucleares-bidentados (Figura 41).

Es importante mencionar que posiblemente una de las razones por la que los xerogeles impregnados mediante la formación-precipitación de nanopartículas de hierro por i-PrOH tienen una mayor capacidad de adsorción que los xerogeles impregnados mediante hidrólisis forzada se deba a que se introdujo en la superficie de los materiales modificados mediante i-PrOH ambos tipos de hidro(óxidos): ferrihidrita y acageneita. Lo anterior otorga a estos xerogeles mejores características fisicoquímicas, tales como una mayor

capacidad de adsorción por la acageneita presente, así como una mayor área específica disponible para adsorber más iones de arseniato.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación muestran que los xerogeles de sílice cuentan con un gran potencial para ser utilizados como materiales adsorbentes de arsénico.

5.10 Comparación entre xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro y materiales adsorbentes convencionales.

Los resultados obtenidos en esta investigación indican que los xerogeles de sílice impregnados mediante formación-precipitación de nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro cuentan con un gran potencial para ser utilizados como materiales adsorbentes de arsénico presente en solución. Sin embargo, es importante comparar estos materiales con otros materiales adsorbentes que han sido utilizados en la remoción de este contaminante. La Tabla 7 muestra una comparación entre algunos adsorbentes y los xerogeles de sílice.

Tabla 7. Evaluación comparativa entre varios adsorbentes y xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro.

Adsorbente	S _{BET} (m ² /g)	Temperatura (°C)	Intervalo de concentración (mg/L)	Capacidad de adsorción de As(V) (mg/g)
MnO ₂	17	25	>1	0.172
Nanoacageneita	/	25	0.5-20	1.8
Caliza impregnada de aluminio	/	25	2-5	0.15
Bauxita modificada	/	25	0.5-8	1.37
Goetita	39	25	5-25	4

GAC no tratado	600-100	25	0.1-30	0.038
Ferrihidrita	/	25	0-150	68.75
Cemento recubierto por óxidos de hierro	/	25	0.5-10	0.67
Xerogeles de sílice impregnados	1064	25	0-5	1.2

Fuente: Mohan y Pittman, (2007)

Es posible observar en la Tabla 7 que los materiales adsorbentes convencionales cuentan con diferentes capacidades de adsorción en similares intervalos de concentración. Los materiales que cuentan con las mayores capacidades de adsorción son materiales cuyo tamaño de partícula es muy pequeño y por consiguiente no pueden ser utilizados en columnas de adsorción debido al exceso de presión que estos generan dentro del reactor y a su pobre resistencia mecánica (MnO_2 , nanoacageneita, Goetita, Ferrihidrita). Los materiales granulares, aún cuando pueden ser empacados en una columna, presentan bajas capacidades de adsorción (GAC no tratado, cemento recubierto por óxidos de hierro, caliza impregnada de aluminio, etc.). En cambio los xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro tienen el área específica más alta entre los demás materiales adsorbentes, son capaces de adsorber arsénico a un intervalo de concentración relativamente bajo (0-5 mg/L) en comparación con los otros materiales y su capacidad de adsorción es alta comparado con los materiales granulares por lo que es posible utilizarlos en un proceso en continuo. Además, pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones industriales en donde se requiera la remoción de As presente en altas concentraciones. Todas estas características amplían el número de aplicaciones en los que se pueden utilizar los xerogeles impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro.

CAPITULO 6

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en esta investigación se puede concluir lo siguiente: Es posible sintetizar xerogeles de sílice con alta área específica y adecuada mesoporosidad mediante el proceso sol-gel en dos pasos. Fue posible seguir las reacciones de hidrólisis y condensación en tiempo real, mediante FTIR, estableciendo que la primera reacción toma alrededor de 30 min para completarse bajo condiciones normales de temperatura y presión. Además, se encontró que el catalizador alcalino AMEO promueve un importante incremento en el pH favoreciendo la reacción de condensación de los grupos silanol, reduciendo está hasta 4 min. Por otra parte, la utilización de i-PrOH como disolvente durante el proceso sol-gel en dos pasos reduce el estrés capilar dentro de los poros de los xerogeles, debido a que cuenta con un mayor ángulo de contacto en comparación con el EtOH, reflejándose en un incremento en el área específica de los materiales. Además, se encontró que al incrementar la relación molar H₂O/TEOS y reducir la relación i-PrOH/TEOS (hasta 10:1 y 4:1, respectivamente) el área específica aumenta considerablemente hasta 1241 m²/g con un volumen total en los poros de 1.03 cm³/g.

Por otra parte, los xerogeles de sílice pueden ser impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro mediante hidrólisis forzada de FeCl₃ y formación-precipitación de nanopartículas de hierro por adición de i-PrOH. Los resultados indicaron que la capacidad de adsorción de arsénico de los xerogeles impregnados por ambos métodos aumentó conforme la concentración de FeCl₃ utilizada para saturar los materiales con iones de Fe³⁺ fue mayor, debido a una mayor adsorción de estos iones sobre los grupos funcionales de los xerogeles y por consiguiente una mayor formación de nanopartículas. Los estudios de FTIR y XRD revelaron que la especie de hierro impregnada en los xerogeles mediante hidrólisis forzada es ferrihidrita y las especies introducidas mediante adición de i-PrOH fueron ferrihidrita y acageneita. Por otro lado, los

estudios de fisisorción de nitrógeno indicaron que cuando se formaron las nanopartículas mediante hidrólisis forzada los poros de los xerogeles fueron mayormente saturados, reflejándose en una pérdida en el área específica el 50% y del volumen de poros del 90%, mientras que para los materiales tratados mediante adición de i-PrOH la pérdida del área específica fue de 15% únicamente y 45% en el volumen de poros. Lo anterior fue corroborado mediante SEM y AFM en donde se encontró un cambio en la morfología de los materiales de la siguiente forma: hidrólisis forzada-nanopartículas de 30—40 Å recubriendo la superficie mediante aglomerados sumamente compactos; adición de i-PrOH-nanopartículas homogéneamente dispersas de aproximadamente 10 Å de diámetro. Con base en los resultados de caracterización fue posible proponer dos mecanismos de anclaje de las nanopartículas sobre los xerogeles de sílice. El primero se lleva a cabo mediante una micro-precipitación de las nanopartículas sobre la superficie sin la existencia de un enlace formal y el segundo mediante la formación de un enlace covalente Si-O-Fe.

Las isothermas de adsorción de arsénico mostraron que los xerogeles impregnados mediante adición de i-PrOH cuentan con una mayor capacidad de adsorción (1.19 mg/g) que los impregnados mediante hidrólisis forzada (0.24 mg/g). Los mecanismos de adsorción de arsénico sugeridos son similares para ambos materiales: la formación de un complejo binuclear-bidentado entre las nanopartículas de hierro y los iones de arsénico.

Los resultados de esta investigación indican que los xerogeles podrían tener gran potencial para utilizarlos como materiales adsorbentes de arsénico en diferentes aplicaciones ambientales.

CAPITULO 7

Referencias

- An, B., Steinwinder, T.R. and Zhao, D.Y. (2005) Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger. *Water Research* 39(20), 4993-5004.
- Artaki, I., Bradley, M., Zerda, T.W. and Jonas, J. (1985) NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in sol-gel processes. *Journal of Physical Chemistry* 89, 4399-4404.
- Badruzzaman, M., Westerhoff, P. and Knappe, D.R.U. (2004) Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 38(18), 4002-4012.
- Bansal R.C., and Goyal M. (2005) Activated carbon adsorption. In: Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl.
- Baruwati, B., Reddy, K.M., Manorama, S.V. and Madhavendra, S.S. (2006) Synthesis of nanostructured hydroxides and oxides of iron: Control over morphology and physical properties. *Journal of the American Ceramic Society* 89(8), 2602-2605.
- Bashir, S., McCabe, R.W., Boxall, C., Leaver, M.S. and Mobbs, D. (2009) Synthesis of alpha- and beta-FeOOH iron oxide nanoparticles in non-ionic surfactant medium. *Journal of Nanoparticle Research* 11(3), 701-706.
- Blaney, L.M., Cinar, S. and SenGupta, A.K. (2007) Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. *Water Research* 41(7), 1603-1613.
- Brasil, M.C., Benvenuti, E.V., Gregorio, J.R. and Gerbase, A.E. (2005) Iron acetylacetonate complex anchored on silica xerogel polymer. *Reactive & Functional Polymers* 63(2), 135-141.
- Berrier, E., Zoller, C., Beclin, F., Turrell, S., Bouazaoui, M. and Capoen, B. (2005) Microstructures and structural properties of sol-gel silica foams. *Journal of Physical Chemistry B* 109(48), 22799-22807.
- Bertino, M.F., Hund, J.F., Zhang, G., Sotiriou-Leventis, C., Tokuhiko, A.T. and Leventis, N. (2004) Room temperature synthesis of noble metal clusters in the mesopores of mechanically strong silica-polymer aerogel composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 30(1), 43-48.

- Borm P.J.A., Robbins D., Haubold S., Kuhlbusch T., Fissan H., Donaldson K., Schins R., Stone V., Kreyling W., Lademann J., Krutmann J., Warheit D., and Oberdorster E. (2006) The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle and Fibre Toxicology*, 3-11.
- Brasil, M.C., Benvenuti, E.V., Gregorio, J.R. and Gerbase, A.E. (2005) Iron acetylacetonate complex anchored on silica xerogel polymer. *Reactive & Functional Polymers* 63(2), 135-141.
- Brinker C.J. and Scherer G.W. (1990) *Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic, New York.
- Bryans, T.R., Brawner, V.L. and Quitevis, E.L. (2000) Microstructure and porosity of silica xerogel monoliths prepared by the fast sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (3), 211-217.
- Burns, G.T., Deng Q., Hahn J.R., Reggio G.L. and Su, K. (2000) Method for removing metal contaminants from solution using mercapto-functional silica xerogels. U.S. Patent No. 6,013,187.
- Burns, G.T., Deng, Q., Field, R., Hahn, J.R. and Lentz, C.W. (1999) A convenient synthesis of silylated silica xerogels. *Chemistry of Materials* 11(5), 1275-1284.
- Busca, G., (1982) IR study of isopropanol adsorption on hematite. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 20(3-4), 373-376.
- Cao, G.Z. and Tian, H. (1998) Synthesis of highly porous organic/inorganic hybrids by ambient pressure sol-gel processing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13(1-3), 305-309.
- Camail, M., Humbert, M., Margaillan, A., Riondel, A. and Vernet, J.L. (1998) New acrylic titanium polymers: 1. Synthesis and characterisation of new titanium trialkoxide methacrylate monomers prepared via the esterification of methacrylic acid by titanium tetraalkoxides. *Polymer* 39(25), 6525-6531.
- Chakrabarti, K. and Whang, C.M. (2001) Structural and physical properties of Ag doped poly(dimethylsiloxane) modified silica xerogels. *Journal of Applied Physics* 90(12), 6493-6499.
- Corriu, R.J.P. and Leclercq, D. (1996) Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. *Angewandte Chemie-International Edition in English* (13-14), 1420-1436.

- Chari, M.A., Shobha, D. and Mukkanti, K. (2006) Silica gel/FeCl₃: An efficient and recyclable heterogenous catalyst for one step synthesis of 4(3H)-quinazolinones under solvent free conditions. *Catalysis Communications* 7(10), 787-790.
- Chen, W.F., Parette, R., Zou, J.Y., Cannon, F.S. and Dempsey, B.A. (2007) Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research* 41(9), 1851-1858.
- Chou, K. and Lee B.I. (1992) Effect of ageing media on gel structure and monolithicity. *Journal of Materials Science* 27, 520-526.
- Clifford, D. and Lin, C.C. (1995) Ion Exchange, Activated Alumina, and Membrane Processes for Arsenic Removal from Groundwater. *Proceedings of the 45th Annual Environmental Engineering Conference, University of Kansas.*
- Cumbal, L., Greenleaf, J., Leun, D. and SenGupta, A.K. (2003) Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications. *Reactive & Functional Polymers* 54(1-3), 167-180.
- Cumbal, L. and Sengupta, A.K. (2005) Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: Role of Donnan membrane effect. *Environmental Science & Technology* 39(17), 6508-6515.
- Dante, S., Hou, Z.Z., Risbud, S. and Stroeve, P. (1999) Nucleation of iron oxy-hydroxide nanoparticles by layer-by-layer polyionic assemblies. *Langmuir* 15(6), 2176-2182.
- Davis, A.J., James, R.O. and Leckie, J.O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science* 63(3), 480-499.
- De Marco, M.J., Sengupta, A.K. and Greenleaf, J.E. (2003) Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research* 37(1), 164-176.
- De Miranda, L.A., Mohallem, N.D.S. and de Magalhaes, W.F. (2006) Morphological and textural characterization of functionalized particulate silica xerogels. *Applied Surface Science* 252(10), 3466-3474.
- Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I. and Matis, K.A. (2003) Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere* 50(1), 155-163.

- DeMarco, M.J., Sengupta, A.K. and Greenleaf, J.E. (2003) Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research* 37(1), 164-176.
- DelMonte, F., Morales, M.P., Levy, D., Fernandez, A., Ocana, M., Roig, A., Molins, E., OGrady, K. and Serna, C.J. (1997) Formation of gamma-Fe₂O₃ isolated nanoparticles in a silica matrix. *Langmuir* 13(14), 3627-3634.
- Ennas, G., Musinu, A., Piccaluga, G., Zedda, D., Gatteschi, D., Sangregorio, C., Stanger, J.L., Concas, G. and Spano, G. (1998) Characterization of iron oxide nanoparticles in an Fe₂O₃-SiO₂ composite prepared by a sol-gel method. *Chemistry of Materials* 10(2), 495-502.
- Ennas, G., Casula, M.F., Marras, S., Navarra, G., Scano, A. and Marongiu, G. (2008) Characterization of FeOOH nanoparticles and amorphous silica matrix in an FeOOH-SiO₂ nanocomposite. *Journal of Nanomaterials*,
- Estella, J., Echeverria, J.C., Laguna, M. and Garrido, J.J. (2007) Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol : TEOS and water : TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* (3), 286-294.
- Estella, J., Echeverria, J.C., Laguna, M. and Garrido, J.J. (2007) Effects of aging and drying conditions on the structural and textural properties of silica gels. *Microporous and Mesoporous Materials* (1-3), 274-282.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P. and Sparks, D.L. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure. *Environmental Science & Technology* 31(2), 315-320.
- Fidalgo, A., Farinha, J.P.S., Martinho, J.M.G., Rosa, M.E. and Ilharco, L.M. (2007) Hybrid silica/polymer aerogels dried at ambient pressure. *Chemistry of Materials* (10), 2603-2609.
- Fidalgo, A. and Ilharco, L.M. (2005) The influence of the wet gels processing on the structure and properties of silica xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials* (1-3), 229-235.
- Fidalgo, A., Rosa, M.E. and Ilharco, L.M. (2003) Chemical control of highly porous silica xerogels: Physical properties and morphology. *Chemistry of Materials* (11), 2186-2192.
- Fierro, V., Muniz, G., Gonzalez-Sanchez, G., Ballinas, M.L. and Celzard, A. (2009) Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials* 168(1), 430-437.

- Fricke, J. and Emmerling, A. (1992) Aerogels. *Journal of the American Ceramic Society* 75(8), 2027-2036.
- Fricke, J. and Emmerling, A. (1998) Aerogels - Recent progress in production techniques and novel applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13(1-3), 299-303.
- Fricke, J. (1992) Aerogels and Their Applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356-362.
- Flynn, C.M. (1984) Hydrolysis of Inorganic Iron (III) Salts. *Chemical Reviews* 84, 31-41.
- García-Cabrera, J. (2006) Congreso Internacional Arsénico Natural en Aguas Subterráneas de América Latina. Subgerente de laboratorios y monitoreo de la Comisión Nacional del Agua (CNA), UNAM, 2006.
- George N. Glavee, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, y George C. Hadjipanayis, Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders, *Inorg. Chem.* 1995,34, 28-35
- Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C. and Garg, V.K. (2005) Investigation of adsorption of lead, mercury and nickel from aqueous solutions onto carbon aerogel. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80(4), 469-476.
- Gommes, C.J., Basiura, M., Goderis, B., Pirard, J.P. and Blacher, S. (2006) Structure of silica xerogels synthesized with organoalkoxysilane co-reactants hints at multiple phase separation. *Journal of Physical Chemistry B* (15), 7757-7765.
- Gonsalves, K.E., Li, H. and Santiago, P. (2001) Synthesis of acicular iron oxide nanoparticles and their dispersion in a polymer matrix. *Journal of Materials Science* 36(10), 2461-2471.
- Greenleaf, J.E., Cumbal, L., Staina, I. and SenGupta, A.K. (2003) Abiotic As(III) oxidation by hydrated Fe(III) oxide (HFO) microparticles in a plug flow columnar configuration. *Process Safety and Environmental Protection* 81(B2), 87-98.
- Gu, Z.M., Fang, J. and Deng, B.L. (2005) Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science & Technology* 39(10), 3833-3843.

- Guan, X.H., Wang, J.M. and Chusuei, C.C. (2008) Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials* 156(1-3), 178-185.
- Guo, L., Huang, Q.J., Li, X.Y. and Yang, S.H. (2001) Iron nanoparticles: Synthesis and applications in surface enhanced Raman scattering and electrocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* 3(9), 1661-1665.
- Habuda-Stanic, M., Kalajdzic, B., Kules, M. and Velic, N. (2008) Arsenite and arsenate sorption by hydrous ferric oxide/polymeric material. *Desalination* 229(1-3), 1-9.
- Hench L.L. and Vasconcelos W. (1990) Gel-silica science. *Annual Reviews of Materials Science* 20, 269-298
- Hench L.L. and West J.K. (1990) The sol-gel process. *Chemical Reviews*. 90, 33-72.
- Haranath, D., Rao, A.V. and Wagh, P.B. (1999) Influence of DCCAs on optical transmittance and porosity properties of TMOS silica aerogels. *Journal of Porous Materials* (1), 55-62.
- Haruta, M. and Delmon, B. (1986) *Journal of Chemical Physics* 83, 859.
- Husing, N., Schubert, U., Mezei, R., Fratzl, P., Riegel, B., Kiefer, W., Kohler, D. and Mader, W. (1999) Formation and structure of gel networks from $\text{Si}(\text{OEt})(4)/(\text{MeO})(3)\text{Si}(\text{CH}_2)(3)\text{NR}'(2)$ mixtures ($\text{NR}'(2) = \text{NH}_2$ or $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). *Chemistry of Materials* (2), 451-457.
- Jang, M., Shin, E.W., Park, J.K. and Choi, S.I. (2003) Mechanisms of arsenate adsorption by highly-ordered nano-structured silicate media impregnated with metal oxides. *Environmental Science & Technology* 37(21), 5062-5070.
- Jang, M., Chen, W.F. and Cannon, F.S. (2008) Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal. *Environmental Science & Technology* 42(9), 3369-3374.
- Jolivet, J.P., Cassaignon, S., Chaneac, C., Chiche, D. and Tronc, E. (2008) Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 46(3), 299-305.
- Jolivet, J.P., Chaneac, C. and Tronc, E. (2004) Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chemical Communications* (5), 481-487.

- Kandori, K., Yamoto, Y. and Ishikawa, T. (2005) Effects of vinyl series polymers on the formation of hematite particles in a forced hydrolysis reaction. *Journal of Colloid and Interface Science* 283(2), 432-439.
- Khalil, K.M.S., Elkabee, L.A. and Murphy, B. (2005) Formation and characterization of different ceria/silica composite materials via dispersion of ceria gel or soluble ceria precursors in silica sols. *Journal of Colloid and Interface Science* 287(2), 534-541.
- Khalil, K.M.S. and Makhoulf, S.A. (2008) High surface area thermally stabilized porous iron oxide/silica nanocomposites via a formamide modified sol-gel process. *Applied Surface Science* 254(13), 3767-3773.
- Khimich, N.N. (2004) Synthesis of silica gels and organic-inorganic hybrids on their base. *Glass Physics and Chemistry* (5), 430-442.
- Klein, L.C. (1985) Sol-gel optical materials. *Annual Reviews of Materials Science* 15, 227-248.
- Klein, L.C. (1993) Sol-gel processing of silicates. *Annual Reviews of Materials Science* 23, 437-452.
- Kundu, S. and Gupta, A.K. (2005) Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science* 290(1), 52-60.
- Loy D.A. and Shea K.J. (1995) Bridged polysilsesquioxanes—highly porous hybrid organic-inorganic materials. *Chemical Reviews* 95, 1431-1442.
- Loy, D.A., Jamison, G.M., Baugher, B.M., Russick, E.M., Assink, R.A., Prabakar, S. and Shea, K.J. (1995) Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Aerogels - Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* 186, 44-53.
- Lu. Y., Yin, B.T., Mayers, Y., Xia, Y. (2001) Modifying the Surface Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles through A Sol-Gel Approach. 2, 183-186.
- Martino, A., Yamanaka, S.A., Kawola, J.S. and Loy, D.A. (1997) Encapsulation of gold nanoclusters in silica materials via an inverse micelle/sol-gel synthesis. *Chemistry of Materials* 9(2), 423-429.
- Machala, R., Zboril, R. and Gedanken, A. (2007) Amorphous iron(III) Oxide - A review. *Journal of Physical Chemistry B* 111(16), 4003-4018.

- Mackenzie, J.D., Chung, Y.J. and Hu, Y. (1992) Rubbery Ormosils and Their Applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 147, 271-279.
- McNeill, L.S. and Edwards, M. (1997) Predicting arsenate removal during metal hydroxyde precipitation. *Journal of American Water Association* 89(1), 75-86.
- Matis, K.A., Lehmann, M. and Zouboulis, A.I. (1999) Modeling sorption of metals from aqueous solution onto mineral particles: the case of arsenic ions and goethite ore. *Natural microporous materials in environmental technology*. Kluwer, The Netherlands.
- Meador, M.A.B., Fabrizio, E.F., Ilhan, F., Dass, A., Zhang, G.H., Vassilaras, P., Johnston, J.C. and Leventis, N. (2005) Cross-linking amine-modified silica aerogels with epoxies: Mechanically strong lightweight porous materials. *Chemistry of Materials* (5), 1085-1098.
- Meixner, D.L. and Dyer, P.N. (1999) Influence of sol-gel synthesis parameters on the microstructure of particulate silica xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (3), 223-232.
- Menon, V.C., Komarneni, S., Park, M., Schmucker, M. and Schneider, H. (1998) Synthesis of hydrophilic and hydrophobic high surface area xerogels at pHs below silica iso-electric point. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (1), 7-16.
- Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L. and Parise, J.B. (2007) The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science* 316(5832), 1726-1729.
- Mohan, D. and Pittman, C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142(1-2), 1-53.
- Morales, M.P., Gonzalez-Carreño, T., Serna, C.J. (1992) *Journal of material research* 7, 2538
- Moreno, E.M., Zayat, M., Morales, M.P., Serna, C.J., Roig, A. and Levy, D. (2002) Preparation of narrow size distribution superparamagnetic gamma-Fe₂O₃ nanoparticles in a sol-gel transparent SiO₂ matrix. *Langmuir* 18(12), 4972-4978.
- Morrison, R. and Boyd, R., *Química Orgánica*. Addison Wesley Longman de México, Naucalpan, México, 1998.

- Mosquera, M.J., Bejarano, M., de la Rosa-Fox, N. and Esquivias, L. (2003) Producing crack-free colloid-polymer hybrid gels by tailoring porosity. *Langmuir* (3), 951-957.
- Mosquera, M.J., Santos, D.M.D.L., Valdez-Castro, L. and Esquivias, L. (2008) New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size. *Journal of Non-Crystalline Solids* (2-9), 645-650.
- Muniz, G., Fierro, V., Celzard, A., Furdin, G., Gonzalez-Sanchez, G. and Ballinas, M.L. (2009) Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II). *Journal of Hazardous Materials* 165(1-3), 893-902.
- Ning, R.Y. (2002) Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination* 143(3), 237-241.
- Onganer, Y. and Temur, C. (1998) Adsorption dynamics of Fe(III) from aqueous solutions onto activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 205(2), 241-244.
- Orel, B., Jese, R., Stangar, U.L., Grdadolnik, J. and Puchberger, M. (2005) Infrared attenuated total reflection spectroscopy studies of aprotic condensation of (EtO)(3)Si-R-Si(OEt)(3) and R-Si(OEt)(3) systems with carboxylic acids. *Journal of Non-Crystalline Solids* (6-7), 530-549.
- Osterholtz, F.D. and Pohl, E.R. (1992) Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: A review. *Journal of Adhesion Science and Technology* 6, 127-149.
- Pajonk, G.M. (1997) Catalytic aerogels. *Catalysis Today* 35(3), 319-337.
- Park, J.S., Hah, H.J., Koo, S.M. and Lee, Y.S. (2006) Effect of alcohol chain length on particle growth in a mixed solvent system. *Journal of Ceramic Processing Research* (1), 83-89.
- Penn, R.L. (2007) Resolving an elusive structure. *Science* 316(5832), 1704-1705.
- Pokhrel, D. and Viraraghavan, T. (2006) Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Research* 40(3), 549-552.
- Ponce-Castaneda, S., Martinez, J.R., Ruiz, F., Palomares-Sanchez, S. and Dominguez, O. (2002) Synthesis of Fe₂O₃ species embedded in a silica xerogel matrix: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 25(1), 29-36.

- Ponce-Castaneda, S., Martinez, J.R., Palomares-Sanchez, S., Ruiz, F., Ayala-Valenzuela, O. and Matutes-Aquino, J.A. (2003) Infrared spectroscopy analysis of oxyhydroxides as intermediate species in the formation of iron oxides-silica xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27(3), 247-254.
- Popov, V.V. and Gorbunov, A.I. (2006) Effect of organic acids on the hydrothermal crystallization of Fe(OH)(3). *Inorganic Materials* 42(7), 769-776.
- Popov, V.V. and Gorbunov, A.I. (2006) Hydrothermal crystallization of iron (III) hydroxide. *Neorg. Mater.* 42(3), 319-326.
- Rajeshkumar, S., Anilkumar, G.M., Ananthakumar, S. and Warriar, K.G.K. (1998) Role of drying techniques on the development of porosity in silica gels. *Journal of Porous Materials* (1), 59-63.
- Randall, S.R., Sherman, D.M. and Ragnarsdottir, K.V. (2001) Sorption of As(V) on green rust (Fe-4(II)Fe-2(III)(OH)(12)SO₄ center dot 3H(2)O) and lepidocrocite (gamma-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 65(7), 1015-1023.
- Rao, A.V. and Bhagat, S.D. (2004) Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step (acid-base) sol-gel process. *Solid State Sciences* 6(9), 945-952.
- Rao, A.P., Pajonk, G.M. and Rao, A.V. (2005) Effect of preparation conditions on the physical and hydrophobic properties of two step processed ambient pressure dried silica aerogels. *Journal of Materials Science* 40(13), 3481-3489.
- Richards, R. and Boennemann H. (2005) *Synthetic Approaches to Metallic Nanomaterials. Nanofabrication Towards Biomedical Applications.* Editors C.S. Kumar, J. Hormes and C. Leuschner, 2005, Wiley-VCH, Weinheim.
- Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Salhi, E. and von Gunten, U. (2006) Removal of bromide and iodide anions from drinking water by silver-activated carbon aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science* 300(1), 437-441.
- Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Salhi, E. and von Gunten, U. (2007) Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment. *Water Research* 41(5), 1031-1037.

- Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J. and von Gunten, U. (2007) Bromide and iodide removal from waters under dynamic conditions by Ag-doped aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science* 306(1), 183-186.
- Sarkar, S., Blaney, L.M., Gupta, A., Ghosh, D. and SenGupta, A.K. (2007) Use of ArsenX(np), a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent. *Reactive & Functional Polymers* 67(12), 1599-1611.
- Scarano, D., Zecchina, A, Bordiga, S. Geobaldo, F., (1993) *Journal of Chemical Society., Faraday trans.* 89, 4123.
- Shao, W.J., Li, X.M., Cao, Q.L., Luo, F., Li, J.M. and Du, Y.Y. (2008) Adsorption of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using metal(III)-loaded amberlite resins. *Hydrometallurgy* 91(1-4), 138-143.
- Sherman, D.M. and Randall, S.R. (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67(22), 4223-4230.
- Shih, M.C. (2005) An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* 172(1), 85-97.
- Shiomi, H., Kakimoto, C., Nakahira, A. and Takeda, S. (2000) Preparation of SnO₂ monolithic gel by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (1-3), 759-763.
- Singh, T.S. and Pant, K.K. (2004) Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology* 36(2), 139-147.
- Skoog D., Holler F. and Nieman T., (2001), *Principios de análisis instrumental*. Mc Graw Hill.
- Smirnov, B.M. (1987) Aerogels. *Soviet Physics Uspekhi* 30(5), 420-432.
- Smirnova, I., Mamic, J. and Arlt, W. (2003) Adsorption of drugs on silica aerogels. *Langmuir* 19(20), 8521-8525.
- Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Hernandez-Campos, D.J., Peng, C., Monroy-Fernandez, M.G. and Razo-Soto, I. (2006) Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Research* 40(2), 364-372.

- Skoog, D., Holler, F. and Nieman, T. (2001) *Principios de análisis instrumental* Mc Graw Hill.
- Sperlich, A., Werner, A., Genz, A., Amy, G., Worch, E. and Jekel, M. (2005) Breakthrough behavior of granular ferric hydroxide (GFH) fixed-bed adsorption filters: modeling and experimental approaches. *Water Research* 39(6), 1190-1198.
- Streat, M., Hellgardt, K. and Newton, N.L.R. (2008) Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment - Part 1. Preparation and physical characterization. *Process Safety and Environmental Protection* 86(B1), 1-9.
- Streat, M., Hellgardt, K. and Newton, N.L.R. (2008) Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment - Part 2. Adsorption studies. *Process Safety and Environmental Protection* 86(B1), 11-20.
- Streat, M., Hellgardt, K. and Newton, N.L.R. (2008) Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment - Part 3: Batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions. *Process Safety and Environmental Protection* 86(B1), 21-30.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry*. Wiley, EUA.
- Su, C.M. and Puls, R.W. (2008) Arsenate and arsenite sorption on magnetite: Relations to groundwater arsenic treatment using zerovalent iron and natural attenuation. *Water Air and Soil Pollution* 193(1-4), 65-78.
- Tan, B. and Rankin, S.E. (2006) Study of the effects of progressive changes in alkoxy silane structure on sol-gel reactivity. *Journal of Physical Chemistry B* (45), 22353-22364.
- Tavakoli, A., Sohrabi, M. and Kargari, A. (2007) A review of methods for synthesis of nanostructured metals with emphasis on iron compounds. *Chemical Papers* 61(3), 151-170.
- USEPA (2001) *Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring. National Primary Drinking Water Regulations. Final Rule, Federal Register, Volume 66, Number 14, p. 6975-7066.*
- USEPA (1999) *Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. (EPA 815-P-01-001, DRAFT, 1999)*
- Vaclavikova, M., Matik, M., Jakabsky, S. and Hredzak, S. (2005) Preparation and sorption properties of Fe-nanomaterials for removal of arsenic from

- waters. Book of abstract of NETO CCMS on clean products and processes, Norway: 13.
- Vaclavikova, M., Gallios, G.P., Hredzak, S. and Jakabsky, S. (2008) Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technologies and Environmental Policy* 10(1), 89-95.
- VanCantfort, O., Abid, A., Michaux, B., Heinrichs, B., Pirard, R., Pirard, J.P. and Lecloux, A.J. (1997) Synthesis and characterization of porous silica-alumina xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8(1-3), 125-130.
- Vatutsina, O.M., Soldatov, V.S., Sokolova, V.I., Johann, J., Bissen, M. and Weissenbacher, A. (2007) A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water. *Reactive & Functional Polymers* 67(3), 184-201.
- Vega-Baudrit, J., Sibaja-Ballesteros, M., Vazquez, P., Torregrosa-Macia, R. and Martin-Martinez, J.M. (2007) Properties of thermoplastic polyurethane adhesives containing nanosilicas with different specific surface area and silanol content. *International Journal of Adhesion and Adhesives* (6), 469-479.
- Walker, J.D. and Tannenbaum, R. (2006) Characterization of the sol-gel formation of iron(III) oxide/hydroxide nanonetworks from weak base molecules. *Chemistry of Materials* 18(20), 4793-4801.
- Wang, S. (2009) Ordered mesoporous materials for drug delivery. *Microporous and Mesoporous Materials* (1-2), 1-9.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment* 366(2-3), 701-721.
- Wang, C.B. and Zhang, W.X. (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology* 31(7), 2154-2156.
- Waychunas G. A., Rea B. A., Fuller C. C., and Davis J. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite. 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2251-2269.
- Wickramasinghe, S.R., Han, B.B., Zimbron, J., Shen, Z. and Karim, M.N. (2004) Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of

- groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination* 169(3), 231-244.
- World Health Organization (2001) Arsenic in drinking water. Fact sheet No. 210.
- Wu, W., He, Q.G. and Jiang, C.Z. (2008) Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters* 3(11), 397-415.
- Xi, Y., Zhang, L.Y. and Sasa, W. (1995) Pore-Size and Pore-Size Distribution Control of Porous Silica. *Sensors and Actuators B-Chemical* (1-3), 347-352.
- Yang, H.J., Song, H.J., Shin, H.J. and Choi, H.C. (2005) A rapid synthesis of iron phosphate nanoparticles via surface-mediated spontaneous reaction for the growth of high-yield, single-walled carbon nanotubes. *Langmuir* 21(20), 9098-9102.
- Yoldas B.E. (1986) Hydrolytic polycondensation of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and effect of reaction parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids* 83, 375-390.
- Zagorodni, A.A., Salazar-Alvarez, G. and Muhammed, M. (2008) Bar-shaped nanoparticles of iron(II) hydroxide. *Journal of Nanoparticle Research* 10(2), 377-381.
- Zaharescu, M., Crisan, M., Jitianu, A., Crisan, D., Meghea, A. and Rau, I. (2000) SiO_2 -iron oxide composites obtained by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19(1-3), 631-635.
- Zanto, E.J., Al-Muhtaseb, S.A. and Ritter, J.A. (2002) Sol-gel-derived carbon aerogels and xerogels: Design of experiments approach to materials synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41(13), 3151-3162.
- Zhang, Q.L., Lin, Y.C., Chen, X. and Gao, N.Y. (2007) A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 148(3), 671-678.
- Zhang, S.T., Wu, D.C., Wan, L., Tan, H.B. and Fu, R.W. (2006) Adsorption and antibacterial activity of silver-dispersed carbon aerogels. *Journal of Applied Polymer Science* 102(2), 1030-1037.

CAPITULO 8

Perspectivas

Los resultados reportados en el presente trabajo de investigación abren la puerta para continuar estudiando las potenciales aplicaciones con las que cuentan los xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro. Estos materiales podrían contar con varias aplicaciones en diferentes campos de estudio y ser utilizados como sensores, catalizadores, materiales magnéticos o materiales adsorbentes. En relación a utilizarlos como adsorbentes de contaminantes, presentes tanto en fase acuosa como en fase gaseosa, es necesario estudiar diferentes aspectos que derivarían en un mejor entendimiento de las propiedades fisicoquímicas de los xerogeles de sílice impregnados, con la finalidad de entender el alcance de esta aplicación. En primer lugar, es posible continuar con la investigación acerca de la remoción de arsénico presente en solución acuosa, debido a que la contaminación por arsénico es un grave problema que afecta seriamente a numerosos países en el mundo. Por lo que sería de gran utilidad estudiar el efecto que tiene el pH y la temperatura sobre la adsorción de arsénico. Lo anterior arrojaría información acerca de la relación que existe entre las fuerzas electrostáticas de atracción o repulsión y la formación de complejos de arsénico con las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro, así como determinaría si el tipo de reacción que se lleva a cabo durante la adsorción es exotérmica o endotérmica. Posteriormente, es necesario llevar a cabo estudios de cinética de adsorción de arsénico. Estos estudios serán útiles para determinar la caída de concentración de arsénico con respecto al tiempo. Además, es posible ajustar modelos matemáticos (empíricos, pseudo primer orden, segundo orden etc.) a los datos obtenidos con la finalidad de generalizar dicha cinética de adsorción y poder predecir el comportamiento de los xerogeles impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro al variar las condiciones de concentración, pH, temperatura, etc. Por otra parte, también es conveniente realizar estudios de cinética de adsorción de arsénico

cuando están presentes otros iones en solución, tales como nitritos, nitratos, fosfatos, sulfatos, cloruros, materia orgánica etc. Esto ayudaría a determinar el efecto de competencia y selectividad de otros iones sobre la capacidad de adsorción. Por otro lado, al contar con los datos de las isothermas de adsorción, así como los datos de cinética, competencia y selectividad, es posible realizar pruebas en sistemas dinámicos por medio de columnas de adsorción. Con los datos mencionados anteriormente se podría empacar los xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) en columnas de adsorción y es posible determinar la altura de empaque, la zona de transferencia de masa, el tiempo de contacto del lecho empacado (EBCT), el flujo al que se va pasar la solución para que la adsorción sea óptima. Finalmente, es necesario conocer si los xerogeles impregnados son capaces de regenerarse para ser utilizados en varios ciclos de adsorción, por lo que es factible llevar a cabo pruebas de desorción de arsénico.

Además de estas pruebas, es posible llevar a cabo estudios sobre adsorción de otro tipo de contaminantes (diferentes aniones: fluoruros, cromo; compuestos orgánicos, etc.) y evaluar el comportamiento de los materiales. Por otro lado, es factible realizar análisis económicos para determinar la viabilidad de los xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro al escalar todos los estudios a una planta piloto.

Con base en lo anterior las perspectivas mencionadas solo son una pequeña parte del sinnúmero de aplicaciones que pudieran llegar a tener este tipo de materiales, por ejemplo en la adsorción de arsénico en fase gas de procesos industriales en donde las concentraciones utilizadas de este contaminante son sumamente altas. El potencial en aplicaciones ambientales que tienen los xerogeles de sílice impregnados con nanopartículas de hierro es muy grande siendo posible que compita en efectividad y costo con otros materiales convencionales utilizados.

CAPITULO 9

Contribución Científica

La contribución científica de este trabajo de investigación doctoral se enumera a continuación:

- I. El trabajo fue presentado en el siguiente congreso internacional

2nd IWA Mexico Young Water Professional Conference
“High surface area hybrid Silica-FeOOH xerogels as adsorbent materials:
arsenic removal from water”
- II. Un artículo de investigación fue publicado en la siguiente revista indexada.

“Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol–gel
process”
Guillermo Andrade-Espinosa &
Vladimir Escobar-Barrios & Rene Rangel-Mendez
Colloid Polym Sci (2010) 288:1697–1704
- III. Un artículo de investigación esta en preparación para ser enviado a una revista indexada.

“Synthesis of Iron Doped Silica Xerogels as an Adsorbent for Arsenic
removal from Aqueous Solutions”
Guillermo Andrade-Espinosa &
Vladimir Escobar-Barrios & Rene Rangel-Mendez

APÉNDICE A

Síntesis de nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro

A1. Introducción

Los materiales nanométricos, con tamaño de partículas entre 1-100 nm, poseen propiedades inusuales comparados con los materiales cristalinos de tamaños mayores. Sus propiedades electrónicas, ópticas, químicas y magnéticas son investigadas por un gran número de áreas tecnológicas (Dante et al., 1999). La síntesis de nanopartículas, para su uso en aplicaciones tecnológicas, requiere de un estricto control de las características de partícula, especialmente composición química, estructura cristalina, tamaño y forma (Jolivet et al., 2008). En particular, las nanopartículas de óxidos e hidróxidos de metales de transición constituyen una de las más fascinantes clases de sólidos inorgánicos ya que exhiben una amplia variedad de estructuras, propiedades y fenómenos (Baruwati et al., 2006). Por ejemplo, estos materiales son ampliamente utilizados en la producción de pigmentos inorgánicos, catalizadores y sorbentes (Popov y Gorbunov, 2006). Un gran número de diversas técnicas han sido desarrolladas para sintetizar nanopartículas de hierro. El método mas utilizado consiste en la adición de una base a una solución acida que contiene una sal de hierro a temperatura ambiente. Esto a menudo da como resultado un sólido amorfo con una mal definida composición química (Jolivet et al., 2008). Otros métodos para la producción de nanopartículas de hierro incluyen la reducción de Fe^{3+} utilizando $\text{LiBEt}_3\text{H-THF}$ ó NaBH_4 , reducción de Fe^{2+} usando $\text{LiBH}_4\text{-THF}$ y la deposición química de vapor (Guo et al., 2001).

Uno de los principales retos es soportar las nanopartículas de hierro en matrices poliméricas ya que las interacciones entre este tipo de matrices y la morfología y fases de las nanopartículas no han sido completamente entendidas

(Ennas et al., 2008). Las matrices inorgánicas como soportes de nanopartículas pueden ser una efectiva forma de mantener las partículas de un tamaño y morfología uniforme (Ponce-Castañeda., et al 2002). La síntesis de xerogeles mediante el proceso sol-gel cuenta con ventajas en producir materiales compuestos que contengan una alta concentración de nanopartículas de hierro; el proceso facilita la buena y homogénea dispersión de estas nanopartículas dentro del xerogel de sílice.

Debido a lo anterior el objetivo de este trabajo fue sintetizar nanopartículas de hierro mediante métodos rápidos y sencillos en cuanto a equipos y reactivos para soportarlas en xerogeles de sílice e investigar su capacidad de adsorción de arsénico de soluciones acuosas.

A.2 Experimentación

A.2.1 Síntesis de nanopartículas de hierro

Las nanopartículas fueron sintetizadas mediante 4 diferentes métodos reportados en la literatura. Cada uno de los métodos y sus valores experimentales se mencionan a continuación.

Método 1: La impregnación de xerogeles mediante la adición de nanopartículas de hidróxidos de hierro se llevo a cabo durante la síntesis. Los xerogeles fueron sintetizados mediante el procedimiento sol-gel en dos pasos utilizando relaciones molares $H_2O/i-PrOH/TEOS$ de 10/4/1, HCl como catalizador ácido, AMEO como catalizador alcalino e i-PrOH como solvente. El procedimiento para la impregnación fue el siguiente: después de que se llevó a cabo la reacción de hidrólisis en la síntesis de xerogeles, se adicionaron el 100, 200, 300 % en peso de una solución que contenía las nanopartículas. Posteriormente se promovió la reacción de condensación y los geles obtenidos se envejecieron durante 96 h. Durante este periodo de tiempo se cambio el líquido residual por H_2O a pH 10 diariamente. Finalmente, los xerogeles se colocaron en una estufa a $60^\circ C$ durante 3 días.

La solución de nanopartículas se obtuvo de acuerdo al procedimiento descrito a continuación: a 10 mL de agua desionizada se adicionaron 0.1 mL de HCl 1N. Después, se agregaron 0.3 mL de FeCl_3 (10 mg de Fe/mL de H_2O). Posteriormente se adicionaron 0.2 mL de PO_4^{3-} (50 mg/mL). Finalmente, se adicionaron 0.35 mL de NaOH 1.2 N.

Metodo 2: Las nanopartículas fueron sintetizadas utilizando una solución de 0.3 M de NaBH_4 como agente reductor de Fe^{3+} (Ponce-Castañeda et al., 2002). El precursor usado en la síntesis de nanopartículas fue una solución 0.05 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bajo agitación constante y a temperatura ambiente, se adicionaron 25 mL de NaBH_4 gota a gota a 50 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obteniendo un precipitado de nanopartículas de hierro. La mezcla se mantuvo en agitación durante 2 h. Después, se retiró la solución remanente y le material fue lavado repetidas veces con isopropanol. Por ultimo, las nanopartículas fueron secadas en una estufa a 60°C durante 12 h.

Metodo 3: Mediante la hidrólisis termal del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se sintetizaron nanopartículas de hierro (Gonsalvez et al., 2001). Una solución de 0.37 M de cloruro férrico fue preparada disolviendo 2.5g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de agua deionizada. La solución de cloruro férrico fue sellada en un tubo de presión, el cual fue calentado a 60°C en una estufa durante 15 h. Al final del tiempo establecido se observó un precipitado en el fondo del tubo de presión. La solución remanente fue retirada y las nanopartículas se resuspendieron en isopropanol. Después la mezcla de isopropanol y nanopartículas fue centrifugada durante 30 min a 13000 rvm. Finalmente el líquido excedente se retiro y el material fue secado a 60°C durante 2 h.

Método 4: La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo mediante la precipitación de cloruro férrico por medio de la adición de una base. A 10 mL de una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 4% en peso se le adicionó una solución de NaOH y NaCl al 5% cada uno w/v hasta que el valor de pH fue de 4.5. El precipitado obtenido fue lavado repetidas veces con una solución de isopropanol/ H_2O 50/50 en peso. Finalmente, a la nanopartículas se les llevo a

cabo un tratamiento termal a 60° C durante 1 h (Cumbal et al., 2003; Cumbal y SenGupta, 2005).

A.2.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de arsénico mediante las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro

Para evaluar la capacidad de adsorción de arsénico de la nanopartículas en forma puntual se utilizó un adsorbedor de lote, siguiendo el procedimiento descrito a continuación: en viales de teflón de 20 mL se colocaron entre 0.01-0.02g de nanopartículas y 10 mL de una solución que contenía una concentración inicial de arsénico de 14 mg/L. Los reactores de lote fueron mantenidos a una temperatura constante de 25 °C mediante una incubadora. Las concentraciones de las soluciones de arsénico iniciales y finales fueron determinadas por un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer AAnalyst 400).

A.2.3 Síntesis de Xerogeles Impregnados con Nanopartículas de hidro(óxidos) de Hierro y Evaluación de Adsorción de Arsénico

Una vez que se determinó cuales tipos de nanopartículas son las más adecuadas para la remoción de arsénico se llevó a cabo la impregnación de xerogeles mediante el siguiente procedimiento: En viales de teflón de 25 mL, el precursor TEOS fue previamente diluido en i-PrOH. Posteriormente, se agregó agua desionizada gota a gota bajo agitación vigorosa. La mezcla se acidificó con HCl y los viales fueron cerrados y se sumergieron parcialmente en un baño de agua a una temperatura de 60° C durante 1 hora bajo agitación. Al término de este tiempo se añadieron 0.038g de nanopartículas suspendidas en 10 mL (50%

isopropanol y 50% H₂O), así como el catalizador básico. Los viales con las solución resultantes permanecieron dentro del baño de agua sin agitación hasta que se formó el gel. Los xerogeles resultantes se mantuvieron en reposo durante 24 horas. Después de esto las muestras se enjuagaron con una solución de i-PrOH para remover completamente agua y TEOS residuales. Finalmente, los viales se colocaron en la estufa a 60° C hasta que su peso se mantuviera constante.

Las pruebas de adsorción de arsénico mediante xerogeles impregnados se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la sección A.2.2 de este apéndice.

A.3 Resultados Y Discusión

Una de las razones para sintetizar nanopartículas de hierro y evaluar su capacidad de adsorción es investigar el grado de reactividad que estas puedan tener con el contaminante. Es decir, las nanopartículas pueden ser muy afines al adsorbato o pueden ser inertes en cuyo caso no serian capaces de retener al arsénico. Es importante conocer este parámetro ya que la capacidad de adsorción de los xerogeles impregnados dependerá en su mayoría del comportamiento de la sustancia activa con el contaminante, es decir de las nanopartículas. La Figura A1 muestra los resultados de la evaluación puntual de adsorción de arsénico mediante los distintos tipos de nanopartículas de hierro sintetizadas.

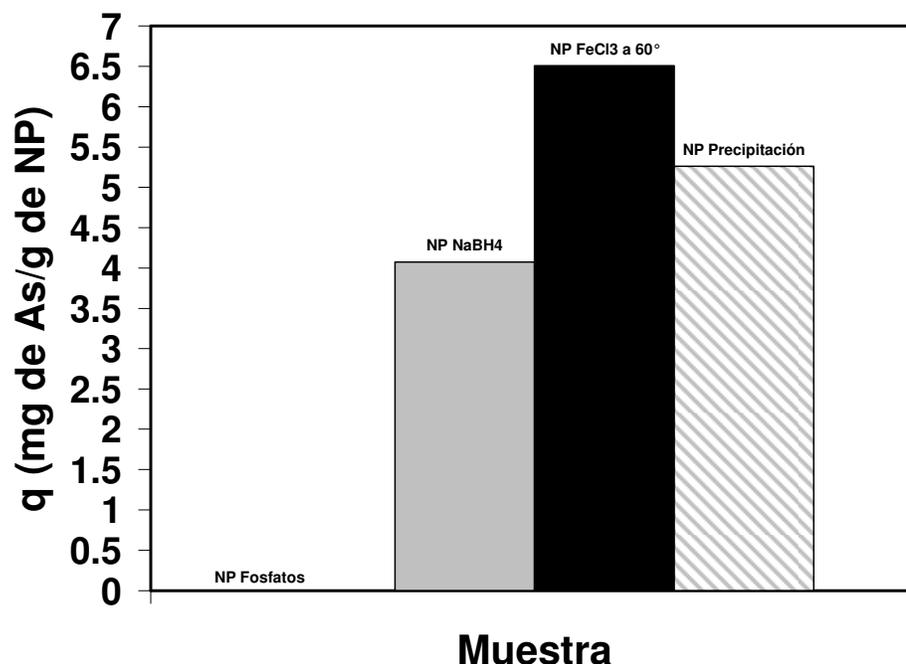


Figura A1. Adsorción de arsénico mediante distintas NP de hierro a una concentración inicial de 14 mg/L, pH 4 y 25°C.

En la figura A1 podemos observar que la capacidad de adsorción de las nanopartículas que fueron sintetizadas con fosfatos es cero. Este resultado sugiere que las nanopartículas son inertes debido a que existe una interferencia en la adsorción de arsénico por parte de los fosfatos agregados en la síntesis. Como se mencionó con anterioridad, para sintetizar nanopartículas de hidro(óxidos) metálicos controlando el tamaño y forma, existen varias técnicas desarrolladas. Estas incluyen las síntesis convencionales a base de soluciones, las cuales generalmente emplean precursores solubles, agentes reductores ó agentes que conservan una estructura definida (Yang et al., 2005). En base a esto, los fosfatos promueven la formación de nanopartículas de tamaño homogéneo ya que la solubilidad de los iones de Fe^{3+} es muy reducida en un medio acuoso cuando se forman las sales de fosfato de hierro. Es decir, Los fosfatos funcionan como agentes que no permiten que la estructura de la nanopartícula cambie cuando esta se forma. Sin embargo, aun cuando las

nanopartículas son de tamaño y forma homogénea (% diámetro 2.2 nm) existe una fuerte interacción entre los iones de fosfato con los del hierro evitando que estos últimos sean afines algún otro tipo de molécula. La Figura A2 muestra este comportamiento.

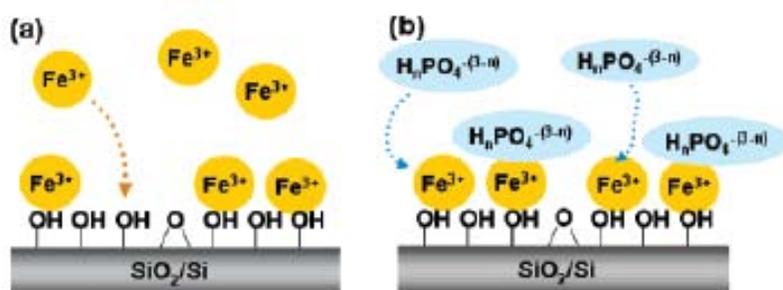
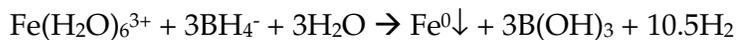


Figura A2. Visión esquemática de la formación de nanopartículas de fosfato de hierro (Yang et al., 2005).

La Figura A2 muestra la formación de nanopartículas de hierro sobre un sustrato de óxido de silicio. En la figura A2-(a) se observa el incremento en la concentración local de iones de Fe(III) causada por las interacciones electrostáticas entre los iones de Fe(III) y los grupos hidroxilo de la superficie. En la figura A2-(b) se puede observar la formación de nanopartículas insolubles de fosfato de hierro. Este último fenómeno sugiere que es difícil desplazar las moléculas de ácido fosfórico por otra molécula, ocasionando que la parte activa de las nanopartículas se inhiba siendo esta la razón por la que la capacidad de adsorción de dichas partículas sea cero.

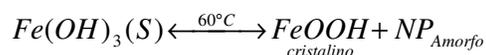
Por otro lado, la Figura A1 también muestra que la capacidad de adsorción de las nanopartículas sintetizadas con NaBH₄ es aproximadamente de 4 mg de As/g de NP. Las nanopartículas encargadas de llevar a cabo la adsorción en una mayor medida son nanopartículas de hierro con valencia cero. El NaBH₄ es un agente reductor muy eficiente mediante el cual los iones de Fe(III) son reducidos de acuerdo a la siguiente reacción (Glavee et al., 1995):



Las nanopartículas con valencia cero representan una de las últimas tecnologías innovadoras para la remediación ambiental, por ejemplo en la transformación de compuestos orgánicos halogenados (Wang et al., 1997). Además, se ha reportado que este tipo de nanopartículas poseen una interesante capacidad de sorción de As(V) y As(III), ya que funciona como una barrera reactiva permeable (Su y Puls, 2008). Es probable que atracciones electrostáticas y adsorción específica sean importantes mecanismos para la remoción de arsénico mediante este tipo de nanopartículas. Por otro lado, Fendorf et al., (1997) sugirieron que el As(V) forma esferas internas bidentadas (complejos superficiales) con especies de hierro de valencia cero. Es posible algunos de estos mecanismos se estén dando en la adsorción de arsénico mediante las nanopartículas de hierro sintetizadas con NaBH₄.

En la Figura A1 podemos observar que las nanopartículas que tuvieron la mayor capacidad de adsorción de As (6.5 mg/g) fueron las sintetizadas mediante el método hidrotermal, calentando FeCl₃ a 60° C dentro de un tubo de presión. Mediante este método es posible disminuir la solubilidad de casi todas las sustancias inorgánicas en el agua aumentando la temperatura y elevando la presión para obtener la cristalización subsecuente del material disuelto del fluido. Soluciones, vapores o fluidos a altas temperaturas y presiones pueden llevar al material a formar hidróxidos, óxidos, oxi-hidróxidos, y/o sales (Tavakoli et al., 2007). Ha sido reportado que mediante este método es posible obtener nanopartículas de hierro de la forma β-FeOOH (Gonsalves et al., 2001). Por lo que es posible que las nanopartículas sintetizadas mediante el método hidrotermal tengan la misma estructura y que la capacidad de adsorción sea mayor que la capacidad de las otras nanopartículas debido a que el As forma complejos de esfera interna que resultan de la esquina bidentada que comparten el tetraedro de AsO₄ y el octaedro adyacente FeO₆ (Randall et al., 2001).

Las nanopartículas que tuvieron la siguiente capacidad de adsorción fueron las que se precipitaron mediante la adición de una base. La figura A1 muestra que este tipo de nanopartículas tiene una capacidad de adsorción de $5.4 \text{ m}^2/\text{g}$. Ha sido reportado que los óxidos metálicos polivalentes, tales como el Fe(III) exhiben propiedades de sorción de ligandos a través de la formación de complejos de esfera interna. De ellos, los hidróxidos de hierro son inocuos, económicos, son fácilmente disponibles, y son químicamente estables en un amplio rango de pH. Estos tipos de hidróxidos cuentan con un alta afinidad tanto por el As(V) como por el As(III). El As(V) y el As(III) son selectivamente enlazados a la superficie del óxido a través de enlaces coordinados. Comparados con otras formas cristalinas de óxidos de hierro (III), los óxidos de hierro amorfo cuentan con la más alta área específica por unidad de masa. Ya que los sitios de adsorción se encuentran primordialmente en la superficie, los óxidos de hierro amorfos ofrecen la mayor capacidad de adsorción (Cumbal y SenGupta, 2005). En base a lo anterior, podemos mencionar que el método por precipitación mediante la adición de una base y posterior tratamiento térmico, forma dos tipos de hidróxidos de hierro, uno amorfo y uno cristalino. Lo anterior se puede observar en la siguiente ecuación:



La remoción de arsénico se da iniciando con un proceso de sorción a través de complejos de esfera interna, Posteriormente se lleva a cabo una parcial oxidación del As (III) mediante la forma cristalina de los hidróxidos de hierro y se libera As(V) gradualmente. Finalmente se da el proceso de sorción del As(V) sobre la forma amorfa de estos hidróxidos (Greenleaf et al., 2003).

Una vez que la capacidad de adsorción de las nanopartículas sintetizadas fue evaluada se tomo la decisión utilizar las dos con mayor capacidad para impregnar los xerogeles de sílice e investigar su adsorción de As. La Tabla A1 muestra los resultados obtenidos.

Tabla A1. Resultados de evaluación de remoción de As mediante xerogeles impregnados con nanopartículas de hierro.

Muestra	q (mg _{As} /g _{xis})	q (mg _{As} /g _{S. Activa})*	q Figura 2
Xerogeles _{FeCl₃ a 60°C}	0.17688	6.003	/
Xerogeles _{Precipitación}	0.2207	5.75	/
NP _{FeCl₃ a 60°C}	/	/	6.51
NP _{Precipitación}	/	/	5.26

*Capacidad de adsorción de la sustancia activa impregnada en el xerogel

Los resultados de la Tabla A1 indican que la capacidad de adsorción de los materiales impregnados es relativamente baja. Sin embargo, es importante mencionar que los xerogeles sin impregnar no son reactivos por lo que la capacidad de adsorción de estos es atribuible a la densidad de nanopartículas de hierro (sustancia activa) que se encuentra en la superficie del material. Por otra parte al hacer el cálculo de q (mg_{As}/g_{S. Activa}) y comparándolo con los resultados reportados en la Figura A1, podemos observar que no hay un cambio significativo entre las capacidades de adsorción de las nanopartículas impregnadas en el xerogel y las que no se impregnaron. Este último resultado sugiere que no existe una interacción química entre la matriz polimérica del xerogel y las nanopartículas en ningún momento en el que se llevan a cabo las reacciones de síntesis (hidrólisis y condensación). Cabe hacer mención que la dispersión de las nanopartículas fue totalmente homogénea, no se observaron aglomeraciones de estas en la superficie de la matriz y tampoco se observó un lavado de las NP. Esto indica que las nanopartículas quedaron atrapadas dentro de la red de grupos siloxano después de que se llevó a cabo la reacción de condensación y a su vez esta red sirvió como agente que preserva la estructura de las NP evitando su aglomeración y posterior crecimiento del cristal.

A.4 Conclusiones preliminares

En base a los resultados presentados hasta el momento se puede concluir lo siguiente: Las nanopartículas de hierro sintetizadas mediante el método hidrotermal tienen la mayor capacidad de adsorción de arsénico (6.51 mg/g) ya que a altas temperaturas y presiones pueden llevar al material a formar hidróxidos, óxidos, oxi-hidróxidos que son sumamente afines por los iones de As. Por otro lado, las nanopartículas impregnadas con fosfatos no tienen capacidad de adsorción debido a que la formación de la sal de fosfato de hierro inactiva la reactividad del hierro. No se observó una disminución significativa en la capacidad de adsorción de las nanopartículas antes y después de ser impregnadas en los xerogeles. No hay ninguna interacción química entre la matriz polimérica y las nanopartículas embebidas. Los resultados encontrados sugieren que es posible sintetizar xerogeles basados en nanopartículas inorgánicas para utilizarlos en la solución de problemas ambientales.