



S.E.P.

S.E.S.T.N.M.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE IONES FLUORURO CON TEPOJAL
ACONDICIONADO Y SU COMPOSITO QUITOSANO-TEPOJAL”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
AMBIENTAL.**

PRESENTA:

JORGE CRISTÓBAL COYOTE JIMÉNEZ

DIRECTOR:

DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE

CODIRECTOR:

DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE DEL 2017



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Metepec, Méx., 16/diciembre/2017

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-2044/2017

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. JORGE CRISTOBAL COYOTE JIMENEZ
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.**

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "**ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE IONES FLUORURO CON TEPOJAL ACONDICIONADO Y SU COMPOSITO QUITOSANO-CELULOSA**" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Educación, Integridad y Ciencia



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

JLGR/magj





"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Metepec, Méx., 16/diciembre/2017


DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-2056/2017

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "**ESTUDIO DE LA SORCIÓN DE IONES FLUORURO CON TEPOJAL ACONDICIONADO Y SU COMPOSITO QUITOSANO-CELULOSA**", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el C. JORGE CRISTOBAL COYOTE JIMENEZ, con número de control 0028M0812 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE


DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE
DIRECTORA DE TESIS


DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN
REVISORA


DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN


DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ
REVISORA DE TESIS



Dedicatoria.

A mi madre por todo su apoyo, consejos, y cariño que me ha brindado al realizar este trabajo y durante toda mi vida. A mis maestros les doy un agradecimiento especial, ya que con sus enseñanzas me han ayudado en la realización de este trabajo.

A mis compañeros de posgrado que de una u otra manera han sido impulsores, o que han contribuido, en la elaboración de mi trabajo. A todos ustedes muchas gracias.

Agradecimientos.

Al CONACYT que mediante el apoyo económico perteneciente al programa “Becas Nacionales CONACYT” me permitió cursar y llevar a buen término mis estudios de maestría.

Al Tecnológico Nacional de México, por darme la oportunidad y el apoyo otorgados a través del proyecto Estudio de la sorción de iones fluoruro de soluciones por dos piedras volcánicas porosas (Tezontle y Tepojal) y de cada una tres compositos; un inorgánico (con Fe (III) y dos orgánicos (con quitosano y algas). Clave ITTO-PTC-011 financiado por PRODEP.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por las facilidades otorgadas durante el desarrollo de la parte experimental de esta tesis.

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Toluca y al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA) del Instituto Tecnológico de Toluca por las facilidades otorgadas durante el desarrollo del trabajo experimental.

A mis directores de tesis integrado por los doctores: Dra. Rosa Elvira Zavala Arce y Dra. Ma. De la Luz Jiménez Núñez, les doy las gracias por el tiempo que dedicaron a la elaboración de mi tesis y a sus valiosas observaciones, orientación, comentarios y consejos.

A los integrantes de mi comité tutorial Dr. José Luis García Rivas, Dra. Beatriz García Gaitán y Dr. Manuel Borja Salín por sus aportaciones, consejos y observaciones

ÍNDICE.

ÍNDICE.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
INDICE DE TABLAS.....	7
RESUMEN.....	8
INTRODUCCION.....	10
1 FUNDAMENTOS.....	13
1.1 Fluoruro.....	13
1.2 Fluorosis.....	14
1.3 Sulfato de aluminio.....	15
1.4 Etilen glicol diglicidil éter.....	16
1.5 Sorción.....	17
1.6 Adsorbentes.....	18
1.6.1 Densidad.....	19
1.6.2 Porosidad.....	19
1.6.3 Área de la superficie del adsorbente.....	20
1.6.4 Distribución del tamaño de poro.....	21
1.6.5 Química de la superficie.....	22
1.7 Adsorbentes de interés.....	22
1.7.1 Tepojal.....	23
1.7.2 Quitosano.....	24
1.7.3 Composito TPJ-Al-Q.....	26
1.8 Criogel.....	27
1.9 Punto de carga cero.....	27

1.10	Cinética del proceso de adsorción.....	28
1.10.1	Modelos basados en reacción.	30
1.10.2	Modelos basados en la difusión.....	32
1.11	Equilibrio de adsorción	34
1.11.1	Tipos de isothermas.....	34
1.11.2	Ecuaciones de isothermas	36
1.11.3	Isoterma de adsorción de Freundlich.....	37
1.11.4	Isoterma de adsorción de Langmuir.....	38
1.11.5	Isoterma de adsorción de Sips.....	38
1.11.6	Estudios termodinámicos.	39
1.12	Análisis MEB-EDS.....	40
1.13	Análisis FTIR.	41
1.14	Determinación de la superficie por el método BET.....	42
1.15	Estado del arte.	47
2	PARTE EXPERIMENTAL.....	54
2.1	Materiales y químicos.....	54
2.2	Preparación y acondicionamiento del tepojal con $Al_2(SO_4)_3$	55
2.3	Preparación de la solución polimérica.	56
2.4	Síntesis de las perlas de criogel Q y Q-TPJ-Al.....	56
2.5	Porcentaje de humedad.....	57
2.6	Punto de carga cero.	58
2.7	Pruebas de caracterización.	58
2.7.1	Microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS).....	58
2.7.2	Determinación del área superficial específica (método BET).....	60
2.7.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.	60
2.8	Pruebas de sorción.....	61
2.8.1	pH óptimo de sorción.	61

2.8.2	Cinética de sorción.....	61
2.8.3	Isoterma de adsorción.....	62
2.9	Parámetros termodinámicos.....	62
3	RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	63
3.1	Acondicionamiento del tepojal.....	63
3.2	Preparación del polímero base.....	63
3.3	Síntesis del criogel Q-TPJ-Al 15%.....	64
3.4	Porcentaje de humedad.....	64
3.5	Punto de carga cero.....	65
3.6	Pruebas de caracterización.....	65
3.6.1	Microscopia electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva.....	65
3.6.2	Determinación del área superficial específica (método BET).....	70
3.6.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	71
3.7	Pruebas de adsorción.....	73
3.7.1	pH óptimo de adsorción.....	73
3.7.2	Cinética de adsorción.....	75
3.7.3	Isoterma de adsorción.....	82
3.8	Estudios termodinámicos.....	86
	Conclusiones.....	88
	FUENTES DE CONSULTA.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1	Minerales con alto contenido de fluoruros.....	13
Figura 1.2	Fluorosis dental severa.	14
Figura 1.3	Radiografía de huesos.	15
Figura 1.4	Formula molecular del EGDE.....	16
Figura 1.5	Teoría de adsorción.	17
Figura 1.6	adsorbentes sólidos porosos.....	18
Figura 1.7	Estructura porosa del tepojal.....	19
Figura 1.8	Porosidad de partícula.	20
Figura 1.9	Porosidad total.	20
Figura 1.10	Sección aumentada de un sólido poroso	21
Figura 1.11	Exposición de lava líquida a la atmósfera terrestre.	23
Figura 1.12	Exposición de lava líquida a la atmósfera terrestre.	23
Figura 1.13	Reacción química de desacetilación de la quitina.	25
Figura 1.14	Estructura química del quitosano.	26
Figura 1.15	Tipos de isotermas.	36
Figura 1.16	Microscopio electrónico de barrido.....	41
Figura 1.17	Espectrómetro FTIR.....	42
Figura 2.1	Metodología seguida en la experimentación.	54
Figura 2.2	Reactivos químicos.	55
Figura 2.3	Tamices con tamaño de malla 200-325.	55
Figura 2.4	Mezcla tepojal- $Al_2(SO_4)_3$	56
Figura 2.5	Disolución de quitosano.	56
Figura 2.6	Liofilización de criogeles Q-TPJ-Al 15%.....	57
Figura 2.7	Secado de criogeles Q-TPJ-Al 15%.....	57
Figura 2.8	Equipo para revestimiento metálico.	59
Figura 2.9	Microscopio electrónico de barrido.....	59
Figura 2.10	Instrumento para la medición del área superficial específica.	60
Figura 2.11	Espectrómetro IR por transformada de Fourier.	60
Figura 3.1	Tepojal. a) natural y b) acondicionado.	63
Figura 3.2	Criogeles. a) quitosano y b) Q-TPJ-Al 15%.....	64

Figura 3.3 Punto de carga cero del criogel Q-TPJ-AI 15%.....	65
Figura 3.4 Micrografía con aumento x40 del corte transversal en criogel de quitosano.	66
Figura 3.5 Micrografía de la sección transversal del criogel quitosano con acercamiento x500.	66
Figura 3.6 Sección transversal del criogel Q-TPJ-AI 15%.....	67
Figura 3.7 Aumento x500 de la sección transversal.....	67
Figura 3.8 Espectro de rayos X resultante del criogel de quitosano.....	68
Figura 3.9 EDS del criogel Q-TPJ-AI 15%.....	69
Figura 3.10 Espectro de infrarrojo del criogel de quitosano entrecruzado antes del proceso de adsorción.	71
Figura 3.11 Espectro de infrarrojo Bandas del tepojal acondicionado.....	72
Figura 3.12 Espectro de infrarrojo generado por el criogel Q-TPJ-AI 15%.....	72
Figura 3.13 espectros de infrarrojo de los criogeles de Q-TPJ-AI 15% a) sin sorber y b) sorbido.	73
Figura 3.14 pH óptimo de adsorción Q vs. Q-TPJ-AI 15%.	75
Figura 3.15 Cinéticas de adsorción a tres temperaturas del criogel Q-TPJ-AI 15%..	75
Figura 3.16 Datos cinéticos del criogel Q-TPJ-AI 15% ajustados al modelo de pseudo primer orden, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.	76
Figura 3.17 Datos cinéticos del criogel Q-TPJ-AI 15% ajustados al modelo de pseudo segundo orden, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.	77
Figura 3.18 Ajuste de los datos cinéticos al modelo de Elovich, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.	78
Figura 3.19 Ajuste de los datos cinéticos al modelo difusión de película líquida, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.	79
Figura 3.20 Datos cinéticos ajustados del criogel Q-TPJ-AI 15% al modelo difusión intrapartícula, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.....	80
Figura 3.21 Isotermas de adsorción a tres temperaturas del criogel Q-TPJ-AI 15%. 82	
Figura 3.22 Datos de isoterma a 10°C, 25°C y 50°C ajustados al modelo Langmuir.83	
Figura 3.23 Ajuste de datos a la isoterma de Freundlich para el criogel Q-TPJ-AI 15%.	84

Figura 3.24 Ajuste de los datos en el equilibrio al modelo de Sips a 10°C, 25°C Y 50°C.	85
Figura 3.25 Diagrama Van't Hoff de $\ln K_D$ vs. $1/T$	87

INDICE DE TABLAS.

Tabla 3-1 Porcentajes de humedad.	64
Tabla 3-2 Porcentajes en peso y atómico del quitosano.	68
Tabla 3-3 Porcentajes peso/átomo de elementos en el criogel Q-TPJ-AI 15%.	69
Tabla 3-4 Valores de las propiedades físicas obtenidas por el método BET.	70
Tabla 3-5 pH óptimo de sorción para el criogel quitosano.	74
Tabla 3-6 pH óptimo de sorción para el criogel Q-TPJ-AI 15%.	74
Tabla 3-7 Parámetros de los ajustes al modelo de pseudo primer orden.	77
Tabla 3-8 Parámetros de los ajustes al modelo de pseudo segundo orden.	78
Tabla 3-9 Parámetros de los ajustes al modelo matemático de Elovich.	79
Tabla 3-10 Parámetros de los ajustes al modelo de la difusión de película.	80
Tabla 3-13 Coeficientes de correlación y parámetros obtenidos de los ajustes al modelo de Langmuir.	83
Tabla 3-14 Valores de los coeficientes de correlación y constantes de Freundlich... ..	84
Tabla 3-15 Coeficientes de correlación y constantes del ajuste a los modelos de Sips.	86
Tabla 3-17 Parámetros termodinámicos en el equilibrio para la adsorción de iones fluoruro con el criogel Q-TPJ-AI 15%.	87

RESUMEN.

Una de las grandes problemáticas de la sociedad actual es el contar con un suministro de agua potable libre de contaminantes potencialmente perjudiciales para la salud del ser humano. Los compuestos que contienen flúor en su estructura y en función de su concentración en los mantos freáticos pueden ocasionar fluorosis de dientes y huesos. En la eliminación de los contaminantes inorgánicos se ha empleado la técnica de la adsorción por demostrar que es una alternativa confiable, económica, funcional y adaptable a una multitud de circunstancias ambientales.

El quitosano por ser un copolímero amino polisacárido que contiene grupos funcionales susceptibles de protonación ha demostrado ser un sorbente multifuncional para una variedad de sustancias contaminantes en ambientes acuosos. Del mismo modo el tepojal por su génesis ígneo en su composición se encuentran óxidos metálicos con propiedades adsorbentes que pueden ser mejoradas mediante procesos de acondicionamiento químico.

La síntesis de un composito a base de quitosano y tepojal, en forma de criogel, sintetizado en este trabajo, ofrece un material con propiedades sorbentes capaces de remover los iones fluoruro a valores comparables o mejores que otros materiales reportados.

Para tener una idea concreta de las características físicas y químicas del criogel de quitosano y tepojal, el composito se sometió a una serie de pruebas como son microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de rayos X dispersivos de energía, determinación del área superficial específica, pruebas de adsorción y espectrofotometría FTIR.

El composito Q-TPJ-AI tras ser sometido a las diferentes pruebas de sorción reveló una capacidad de sorción de 9.08 mg/g de iones fluoruro en medio acuoso con un pH 6, además de una estabilidad estructural estable en soluciones acuosas ácidas. Los datos cinéticos mostraron un mejor ajuste al modelo de pseudo primer orden lo cual indica que el sistema de sorción está gobernado por un proceso cinético de adsorción en la fase líquido-sólido cuya reacción se da por fisisorción. En los estudios de equilibrio se observó que al aumentar la temperatura la capacidad de sorción del

sorbente Q-TPJ-Al disminuye. Se encontró que el modelo de Sips es el que mejor describe el comportamiento de los datos experimentales. Finalmente, los parámetros cinéticos mostraron que es un proceso no espontáneo y exotérmico.

Estas características permiten emplear este compuesto en el tratamiento de aguas para consumo humano.

INTRODUCCION.

El agua natural contiene material disuelto, sólidos suspendidos y gases disueltos. Algunos materiales disueltos contribuyen a conservar la salud del ser humano. El fluoruro es un elemento natural de la corteza terrestre que se encuentra como mineral de origen magmático como lo son la fluorita, fluorapatita, biotita, criolita y topacio.

Los distintos tipos de reacciones geoquímicas determinadas por las condiciones ambientales junto con la hidrogeología, disolución de minerales, emisiones de volcanes, aerosoles marinos, combustión de carbono mineral y las descargas industriales (producción de acero y aluminio, fabricación de vidrio y semiconductores y galvanizado), son responsables de la presencia de los fluoruros en el agua subterránea.

Los mecanismos a través de los cuales el fluoruro llega al agua del subsuelo son por disolución natural o a través de infiltraciones. En general la concentración de fluoruro en el agua subterránea es mayor comparada con la concentración en el agua superficial, debido a un mayor tiempo de contacto del agua subterránea con el lecho de roca. El fluoruro utiliza los mismos mecanismos que usan los nutrientes y elementos naturales para ingresar al organismo, es decir, inhalación o ingestión (alimentos y agua).

Alrededor del 80% del fluoruro ingerido es excretado por el cuerpo a través de la orina y el 20% restante es absorbido por los tejidos del cuerpo. En la actualidad diversas regiones alrededor del mundo, incluyendo nuestro país, ven afectada la salud de sus poblaciones por el aumento en la concentración de iones fluoruro de los mantos acuíferos que emplean como fuentes de agua potable.

El fluoruro disuelto en el agua a una concentración de 0.5 a 1.5 mg/L es benéfico para nuestro organismo puesto que se previene la caries dental, sin embargo, cuando se rebasa el valor máximo permisible de concentración las células que forman los dientes son dañadas (fluorosis dental) y también se puede llegar a tal extremo que los tejidos óseos (fluorosis esquelética) sean afectados (3-6 mgF⁻/L agua potable) llegando a ser incapacitante el daño (>10 mgF⁻/L).

Los trastornos derivados de la fluorosis provocan una disminución de la capacidad en el desempeño de las actividades diarias de los adultos y a una disminución de la capacidad intelectual en la población infantil situaciones que ocasionan una problemática social, económica y ambiental.

Aquellas localidades en donde solo se dispone de agua subterránea es una práctica común la implementación procesos para la remoción del fluoruro. De los métodos empleados para la eliminación del fluoruro como precipitación, intercambio de iones, electrodiálisis, ósmosis inversa y adsorción. Solo la adsorción es la más adecuada para este propósito por su simplicidad y la disponibilidad de una extensa variedad de adsorbentes (Ortiz Pérez, 2015).

Dado que no hay tratamiento médico que permita sanar los efectos causados por la fluorosis en la actualidad, este método de adsorción es una poderosa herramienta que ayuda en la prevención y reducción de este problema en las áreas endémicas con la consecuente mejora de los aspectos socioeconómicos y de salud.

Dentro de los materiales adsorbentes que actualmente se emplean son aquellos de bajo costo, sin embargo, estos tienen ciertas desventajas como mantenimiento, baja capacidad, difíciles procedimientos mecánicos y químicos, poca disponibilidad, regeneración complicada, etc. Por estas razones ha surgido la necesidad de encontrar adsorbentes que sean económicos pero que no presenten tantas complicaciones al ser aplicados a los procesos de adsorción.

La investigación que se desarrolla en este trabajo centra su atención en la remoción de iones fluoruro mediante el desarrollo, estudio y aplicación de un proceso de sorción que hace uso de un material adsorbente sintetizado a partir de quitosano (Q) y tepojal acondicionado con aluminio (TPJ-Al).

El tepojal presenta una alta porosidad, peso ligero y normalmente flota sobre el agua o se hunde lentamente. El tepojal en su composición presenta de un 60-70 por ciento en peso de sílice (cuarzo). El quitosano es un derivado de la quitina que se obtiene de caparzones de crustáceos y de las paredes celulares de hongos es un adsorbente de bajo costo que se puede regenerar y que exhibe una elevada capacidad de adsorción.

La extensión en que se puede aplicar el quitosano se ve limitada puesto que presenta una fácil aglomeración, escasa fuerza mecánica y solubilidad en ácidos diluidos. Mediante la modificación del quitosano a través de su entrecruzamiento se logran mejorar sus limitaciones.

La finalidad del trabajo de investigación es estudiar la capacidad de sorción de iones fluoruro en soluciones acuosas que presenta el composito tepojal-aluminio-quitosano (TPJ-Al-Q). Para tal finalidad el documento se divide por capítulos donde el primero trata sobre los fundamentos básicos relacionados con el proceso de adsorción por lotes. El capítulo dos aborda la metodología y los materiales empleados en los experimentos para la preparación, síntesis y pruebas de sorción del adsorbente Q-TPJ-Al. En el capítulo tres se muestran los resultados obtenidos de las diferentes pruebas realizadas como porcentaje de humedad, pH óptimo, cinética e isoterma de adsorción junto a una discusión de estos resultados. Por último, en el capítulo cuatro se presenta una conclusión sobre el rendimiento del proceso de sorción empleando los compositos señalados anteriormente.

1 FUNDAMENTOS.

1.1 Fluoruro.

El flúor forma enlaces iónicos al combinarse con los elementos metálicos mediante la ganancia de electrones formando compuestos iónicos. Ciertos materiales que contienen flúor al contacto con soluciones acuosas se solubilizan formando iones de los átomos que los componen. El flúor pertenece a la familia de los halógenos de la tabla periódica siendo el más electronegativo y su forma iónica se denomina fluoruro.

Los fluoruros se encuentran en rocas, suelo, plantas acuáticas comestibles, agua de mar, tejidos óseos, sangre e incluso en el aire (Lennon *et al.*, 2004). Algunos de los minerales que contienen fluoruro son la fluorita, CaF_2 ; criolita, Na_3AlF_6 y fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (figura 1.1).



Figura 1.1 Minerales con alto contenido de fluoruros.

El ácido fluorhídrico, HF, presenta una combinación reversible y presenta un proceso de difusión simple cuando se ingiere, absorbiéndose por el tracto gastrointestinal y distribuyéndose entre los compartimientos de líquidos extra e intracelulares. Además, la cantidad de sales de calcio, magnesio y aluminio disminuyen con la absorción de fluoruro. La afinidad del fluoruro por el calcio lo fija a los tejidos calcificados como el fosfato de calcio de los huesos (Krishna y Kiran, 2013).

Existe mayor fijación en los huesos jóvenes (vascularidad y tasa de crecimiento) y áreas con mayor porosidad, crecimiento y actividad (pelvis y las vértebras). El inicio y progreso de la caries dental es inhibida e incluso revertida por la acción del fluoruro.

También estimula la formación de hueso empleándose como tratamiento de la osteoporosis (*Dietary Reference Intakes for Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride*, 1997).

Durante el desarrollo pre eruptivo de los dientes la ingestión de fluoruro produce un efecto cariostático debido a que las células productoras del esmalte de los dientes lo utilizan para formar un compuesto de fluorhidroxiapatita que es menos soluble en ácido que la hidroxiapatita (Bronckers *et al.*, 2009).

Este efecto cariostático también se da cuando el fluoruro se encuentra en los fluidos orales como la saliva al provocar que la placa bacteriana produzca menos ácido y se aumente la velocidad de remineralización del esmalte en los cambios ácido-génicos, es decir, cuando la flora bacteriana normal de la cavidad bucal por medio de su metabolismo transforma los azúcares en ácidos (America, 2002).

1.2 Fluorosis.

La fluorosis es una enfermedad debilitante que es causada por ingerir agua, alimentos o inhalar aire contaminado con un alto contenido de iones fluoruro. Al ingerir fluoruro en forma crónica y en exceso se afecta el esmalte dental y los huesos.

La fluorosis dental es un efecto dosis respuesta durante el desarrollo preeruptivo de los dientes produciendo un efecto moteado de dientes por la hipomineralización del esmalte dental como se presenta en la figura 1.2 (Dunitz, Sr, Sr, Kf, & Healthcare, 2008).



Figura 1.2 Fluorosis dental severa.

La fluorosis se presenta en áreas tropicales y subtropicales relacionándose con malnutrición y deficiencia de calcio.

Las personas de áreas endémicas desarrollan fluorosis de huesos siendo lisiadas por la enfermedad, debido al incremento en la masa ósea, rigidez o dolor de articulaciones, osteoesclerosis de la pelvis y vértebras e inmovilidad. Esta condición se puede verificar a través de estudios radiológicos (figura 1.3) (Krishna *et al.*, 2013).

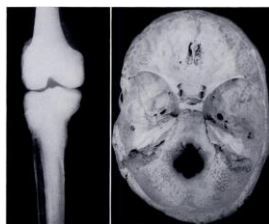


Figura 1.3 Radiografía de huesos.

La demanda de agua potable se incrementa con el crecimiento continuo de la población mundial y este fenómeno está íntimamente relacionado con los daños a la salud ocasionados por la ingestión de agua contaminada con iones fluoruro. El nivel de fluoruro en agua potable establecido como seguro por la norma NOM-127-SSA1-1994 para el consumo humano es de 1.5 mg/L.

Las principales formas de exposición al fluoruro incluyen el agua potable con una concentración de 8 mg/L de fluoruro o mayor (A. Grandjean, 2004). El consumo del fluoruro en la cantidad adecuada en los suministros de agua proporciona una protección contra el desarrollo de caries dental sin ocasionar un manchado de los dientes (Malakootian *et al.*, 2011).

1.3 Sulfato de aluminio.

El sulfato de aluminio se encuentra en forma de cristales blancos que se caracterizan por ser ignífugos y solubles en agua. Este compuesto químico tiene un uso común en la industria con aplicaciones en la producción de pulpa y papel, además de la purificación de agua. El catión Al^{3+} es una especie altamente cargada capaz de reaccionar con las partículas negativas presentes en soluciones acuosas formando precipitados de sólidos iónicos.

El sulfato de aluminio también es conocido como alumbre y se produce a partir de la reacción entre hidróxido de aluminio y ácido sulfúrico para formar un sólido que se tritura para poder venderse.

Entre los usos que se dan al sulfato de aluminio podemos encontrar mejoramiento del papel, tratamiento de aguas y aguas residuales, impermeabilizante, acelerador y clarificador. Debido a su elevada carga el ion aluminio es un excelente coagulante de la materia coloidal. En solución los iones Al^{3+} se hidratan formando especies con elevadas cargas positivas (Donaldson, 1998).

Las cargas positivas del Al^{3+} se emplean para acondicionar la superficie del tepojal natural a través de la deposición por fuerzas de atracción electrostáticas entre estos iones y los sitios superficiales del tepojal con carga negativa (Heibati *et al.*, 2016).

1.4 Etilen glicol diglicidil éter.

El etilen glicol diglicidil éter (EGDE) es un compuesto que permite el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que contengan grupos amino favoreciendo la estabilización de la estructura creada. Es un compuesto homobifuncional (figura 1.4) que presenta grupos epóxido en los extremos de su estructura molecular que son capaces de reaccionar con grupos amino.

Estas notables características hacen que el EGDE sea el entrecruzante perfecto para el entrecruzamiento de los grupos funcionales hidroxilo y amino presentes en las unidades de glucosamina constituyentes del polímero de quitosano.

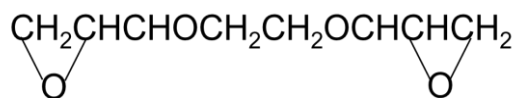


Figura 1.4 Formula molecular del EGDE.

El EGDE tiene ciertas ventajas al ser utilizado como entrecruzante como su facilidad para reaccionar con los grupos amino en solución por ser altamente hidrosoluble, su bajo precio y sencillo de conseguir. Los grupos epoxi, conocidos como grupos oxirano, poseen un átomo de oxígeno que se enlaza a dos átomos de carbono.

Estos grupos epóxido tienen la peculiaridad de poder polimerizar en presencia de un polímero complejo polifuncional que actúa como comonomero (“Bifunctional Crosslinking Reagents (Molecular Biology),” n.d.; Xiuling Lu *et al.*, 2006).

1.5 Sorción

La sorción permite eliminar las sustancias (solutos) de fases fluidas (líquidos o gases) sobre superficies sólidas. Es un proceso de transferencia de fase desde una fase fluida hacia la superficie de una fase líquida o sólida.

Logrando el enriquecimiento de la superficie de un líquido o sólido con las especies químicas presentes de una fase fluida. El área superficial es el parámetro de calidad del adsorbente (Yang, 2003).

Las moléculas o iones se eliminan de las soluciones acuosas mediante sorción sobre superficies sólidas. Adsorbente, adsorbato, fase adsorbida, superficie, fase líquida, fase sólida, adsorción y desorción son términos básicos usados en la teoría de adsorción (figura 1.5). El adsorbente es el material sólido cuya superficie sirve para realizar el proceso de sorción. El adsorbato está constituido por las especies que serán adsorbidas.

Es posible liberar las especies adsorbidas sobre la superficie y devolverlas a la fase líquida modificando las propiedades de la fase líquida (“Adsorption and its Types | Chemistry Learning,” 2010).

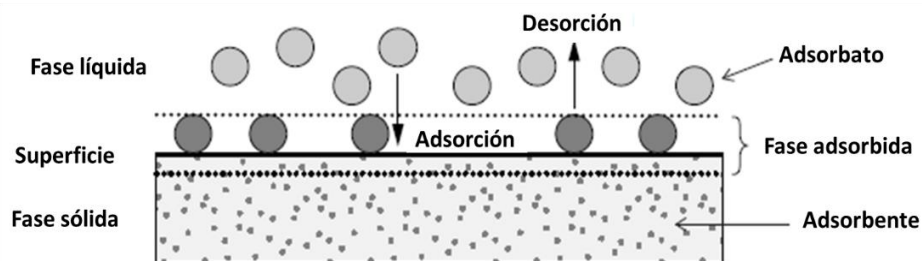


Figura 1.5 Teoría de adsorción.

1.6 Adsorbentes

La elección del material adsorbente influye sobre la eficiencia del proceso de sorción. Los sorbentes sólidos con una extensa área superficial y una estabilidad térmica duradera son buenos candidatos para procesos de sorción cíclicos. Para el tratamiento de agua se usan adsorbentes que pueden ser de origen natural o derivados de la producción industrial y/o proceso de activación.

Entre los sorbentes de origen natural más comunes encontramos minerales de arcilla, zeolitas naturales, óxidos o biopolímeros. También existen los adsorbentes de ingeniería que se clasifican como adsorbentes carbónicos, poliméricos, oxidantes y tamices moleculares de zeolita presentados en la figura 1.6 (Keshavarzi, 2014).



Figura 1.6 Adsorbentes sólidos porosos.

Los adsorbentes presentan superficies sólidas porosas que poseen la propiedad de sorción. En la sorción se dan los fenómenos de adsorción y desorción. Es en este contexto que la sorción al ser un proceso de transferencia de fase permite eliminar sustancias presentes en soluciones acuosa.

Las superficies sólidas de los adsorbentes se caracterizan por presentar sitios activos ricos en energía distribuidos en forma heterogénea y estos sitios son poseedores de propiedades electrónicas y espaciales específicas capaces de interactuar con los solutos que se encuentran en la fase acuosa adyacente.

Para poder caracterizar cualquier material adsorbente se estudian ciertas propiedades como son la densidad, porosidad, área de superficie externa, área de superficie interna, distribución del tamaño de poro y química de superficie (Yang, 2003).

1.6.1 Densidad

Una de las características principales de los adsorbentes es su estructura sólida porosa. dicha característica es responsable de la existencia de materiales adsorbentes con diferentes densidades que están basadas en un volumen específico del sólido poroso de referencia (figura 1.7). Existen diferentes densidades de un mismo adsorbente que se clasifican como densidad de material, densidad de partícula y densidad total.

La densidad de material es la densidad real del material sólido también conocida como densidad estructural. La densidad de partículas es el cociente de la masa de adsorbente y el volumen de adsorbente. La densidad total o densidad del lecho es el cociente entre la masa de adsorbente y el volumen del reactor total lleno con líquido y sólido (Eckhard Worch, 2012).



Figura 1.7 Estructura porosa del tepojal.

1.6.2 Porosidad

El término porosidad se utiliza para especificar la fracción de espacio vacío en el volumen total. La porosidad, dependiendo del volumen total considerado, puede ser porosidad de partícula o porosidad total. La porosidad de partícula proporciona la fracción de volumen vacío de la partícula adsorbente (figura 1.8).

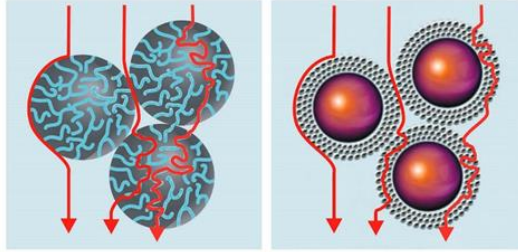


Figura 1.8 Porosidad de partícula.

La porosidad total (figura 1.9) determina el cociente del volumen vacío lleno de líquido entre el volumen de partículas adsorbentes y el volumen del reactor.

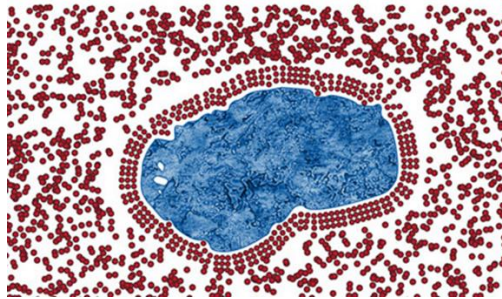


Figura 1.9 Porosidad total.

La porosidad total se usa para expresar diferentes cocientes volumen/volumen o solido/volumen, los cuales son característicos para las condiciones dadas dentro de un adsorbente y por lo tanto a menudo se presentan dentro de las ecuaciones de diseño del sistema adsorbente (Yang, 2003).

1.6.3 Área de la superficie del adsorbente

La capacidad de sorción del adsorbente es debida a la influencia que tiene el área superficial sobre la tasa de transferencia de masa. En los adsorbentes poroso se dan dos tipos de transferencias de masa la externa y la interna. El área de superficie externa está delimitada por la superficie del material sólido que está en contacto con la fase líquida donde se encuentran las partículas de adsorbato. La tasa de transferencia de masa en la sorción es influenciada en gran medida por el área de superficie externa. La transferencia de masa externa es la transferencia de masa que se da a través de la capa de frontera hidrodinámica en torno de la partícula adsorbente.

En términos generales en los adsorbentes porosos, las áreas de superficie internas son mucho mayores que las áreas de superficie externas. El área de superficie interna es aquella superficie formada por las paredes internas de la matriz porosa del material adsorbente. Por esta razón el área de superficie interna es responsable de la capacidad de sorción total.

Sin embargo, para predecir la capacidad de sorción del adsorbente es necesario conocer el número de propiedades del adsorbente y el adsorbato que están relacionadas y que influyen en la fuerza de sorción. Los procesos de difusión intrapartícula son los responsables de la transferencia de masa interna (Eckhard Worch, 2012).

1.6.4 Distribución del tamaño de poro

Los adsorbentes que generalmente se utilizan en el tratamiento de aguas poseen una gran cantidad de poros con diferentes formas y tamaños, por lo tanto, estos tienen grandes áreas superficiales internas. Pudiéndose distinguir tres tipos de poros: macroporos, mesoporos y microporos (figura 1.10).

La transferencia de masa en el interior del adsorbente depende de los macroporos y mesoporos. El tamaño del área de superficie interna y la capacidad del adsorbente, están condicionados al volumen de microporo.

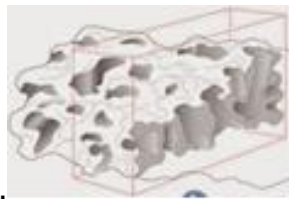


Figura 1.10 Sección aumentada de un sólido poroso

Esta característica tiene una estrecha relación con la cinética de sorción y el equilibrio de sorción (Yang, 2003).

1.6.5 Química de la superficie

La química que presenta la superficie del adsorbente que se pretende utilizar puede ser un factor influyente en la interacción adsorbato/adsorbente. Este fenómeno de interacción se da durante la sorción de iones sobre adsorbentes que contienen grupos funcionales ionizables, óxidos, óxidos de aluminio y óxidos de hierro, aunque también se presenta en ciertos casos de sorción sobre carbón activado.

Los adsorbentes que contienen óxidos poseen estructuras cristalinas donde los iones metálicos con carga positiva y los iones oxígeno e hidróxido, ambos de carga negativa, se organizan de tal forma que las diferentes cargas se cancelan entre sí. En la superficie de esta estructura regular se presentan perturbaciones, pero las cargas originadas con la perturbación son compensadas con otros iones.

En el caso de una solución las cargas negativas de los iones oxígeno de la superficie se neutralizan con los protones y las cargas positivas de los iones metálicos de la superficie se neutralizan con iones hidróxido. Es así como la superficie de los adsorbentes con óxidos se cubre con grupos hidróxido. Estos grupos sufren protonación y desprotonación, en función del valor que presenta el pH de la solución (Eckhard Worch, 2012).

1.7 Adsorbentes de interés

El corazón del sistema de sorción, constituido por el material adsorbente, es la parte más importante para el proceso que se pretende desarrollar. Entre los adsorbentes que por sus características químicas, físicas, económicas y funcionales ofrecen enormes ventajas en la investigación sobre la eliminación de iones fluoruro en solución se encuentran el tepojal y el quitosano.

Estos adsorbentes tienen la peculiaridad de lograr una mayor capacidad de sorción al mejorarlos y/o combinarlos en la manera correcta para formar un compuesto (Turan *et al.*, 2014).

1.7.1 Tepojal

El tepojal, también conocido como caltete o pumita, es una roca ígnea volcánica que presenta una estructura porosa. Esta roca se forma durante las erupciones volcánicas explosivas, como lo ilustra la figura 1.11, cuando la lava en forma líquida es expuesta al aire como una espuma que contiene agregados de burbujas de gas.

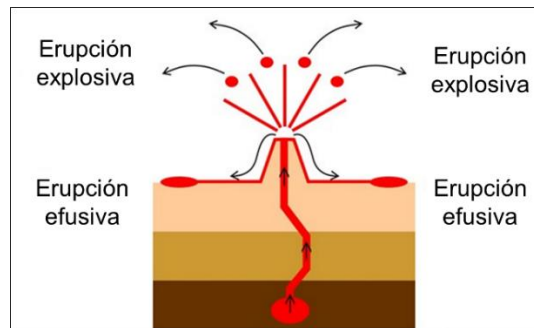


Figura 1.11 Exposición de lava líquida a la atmósfera terrestre.

Los espacios de los poros, también llamados vesículas, en el tepojal indican cómo se formó. Las vesículas son burbujas de gas atrapadas en la roca durante el rápido enfriamiento del magma espumoso enriquecido con gas. El material se enfría tan rápidamente que los átomos en la masa fundida no son capaces de organizarse como una estructura cristalina. Por lo tanto, el tepojal es un vidrio volcánico amorfo conocido como un "mineraloide."

Un mineraloide no presenta una composición química homogénea por lo que no es un mineral determinado y es considerado una sustancia amorfa (Porticello, 2012).



Figura 1.12 Exposición de lava líquida a la atmósfera terrestre.

La roca volcánica mostrada en la figura 1.12 es de naturaleza vítrea, con baja densidad y muy porosa, de color blanco o gris. El magma se transforma en un silicato natural complejo de aluminio amorfo cuya composición química promedio presenta SiO₂ 61.5%, Al₂O₃ 15.49%, CaO 5.9%, MgO 2.65%, Fe₂O₃ 8.4%, K₂O 1.65%, pérdida de ignición 1.59%. Un mayor contenido de sílice incrementa la dureza del material y lo hace más resistente al ataque químico ya que las cadenas silíceas más grandes unen con mayor firmeza los iones alcalinos sodio y potasio.

Durante el proceso de formación volcánico la viscosidad del magma incrementa súbitamente evitando la evaporación completa del agua que luego se combina con la sílice molecularmente en forma de grupos OH⁻. Al aplicar calor al tepojal se logra remover el agua combinada lo que provoca la modificación fisicoquímica del tepojal. Por lo general, el tepojal está libre de materia orgánica y llega a contener restos de sílice soluble.

La composición estructural del tepojal permite que iones y moléculas se muevan y depositen con facilidad sobre sus superficies interna y externa. La superficie rugosa y estructura porosa del tepojal proporcionan varios posibles sitios de adhesión para contaminantes (Klug *et al.*, 2002).

1.7.2 Quitosano

Cuando la quitina experimenta una desacetilación superior al 50% se obtiene un compuesto soluble en medio ácido acuoso denominado quitosano. Este fenómeno ocurre por la protonación de los grupos amino encontrados en la posición C-2 de la unidad repetitiva constitucional D-glucosamina del quitosano o en otras palabras se forma un polielectrolito.

Por esta razón es que el quitosano se clasifica como el único polímero catiónico pseudo natural que puede usarse como floculante en la recuperación de proteínas o también se usa para la descontaminación. Su solubilidad lo hace adecuado para usarlo para la elaboración de soluciones, geles, películas y fibras (Ioelovich, 2017). En estado sólido este polímero es semicristalino y presenta diversos polimorfos.

Las propiedades de una solución de quitosano dependen del promedio de desacetilación, la distribución de los grupos acetilo en la cadena principal y del peso molecular. La quitina en su estado sólido tiene un carácter semicristalino que al ser desacetilada genera una estructura irregular.

El grado de ionización del quitosano depende del pH y pK del ácido donde se disuelve y también de la concentración iónica. El quitosano con baja desacetilación se solubiliza con un 0.5 de ionización α que para el HCl es un pH de 4.5 a 5. Cuando el quitosano se encuentra con un exceso de ácido se puede producir su clorhidrato.

El acetato y clorhidrato de quitosano aislados son solubles en agua produciendo una acidez con un pK_0 de 6 ± 0.1 que al extrapolarse da una protonación α de cero indicando que por debajo del pH 6 el quitosano es soluble. Para disolver al quitosano se necesita la misma concentración de protones como concentración de grupos amino estén presentes. La solubilidad depende del grado de desacetilación, la concentración iónica, el pH, la naturaleza del ácido, la distribución de los grupos acetilo sobre la cadena principal, condiciones de aislamiento y secado.

A nivel microestructura interna el quitosano presenta enlaces hidrogeno entre los grupos hidroxilo de las cadenas internas. Una re-acetilación por encima del 60% logra que una quitina completamente des acetilada sea insoluble en medio acido. A un 50% de re-acetilación y un pH neutral puede solubilizar el quitosano (Barra *et al.*, 2012).

El quitosano se clasifica como un amino polisacárido lineal constituido por cadenas de β -(1-4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina que se encuentran organizadas de una manera aleatoria, obtenido por N-desacetilación de la quitina (figura 1.13). La quitina es el mayor componente de los exoesqueletos de los crustáceos y las paredes celulares de algunos hongos y algas.

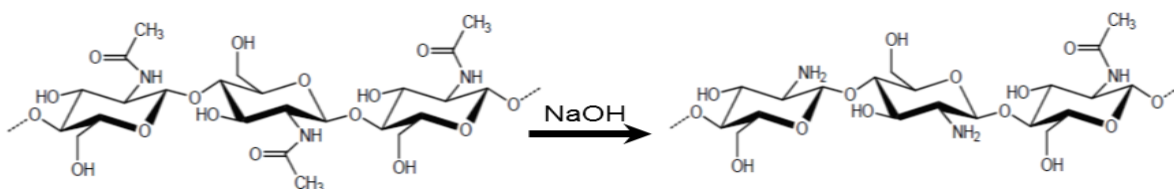


Figura 1.13 Reacción química de desacetilación de la quitina.

Entre las áreas de aplicación del polímero quitosano está el campo biotecnológico. El quitosano es sobresaliente por ser biodegradable, biocompatible y poseer una estructura y propiedades muy importantes. La estructura del quitosano presenta un grupo amino que presenta una carga positiva parcial, esto hace que sea soluble en medios ácidos o en soluciones neutras (figura 1.14). Es por esto por lo que se le denomina bioadhesivo.

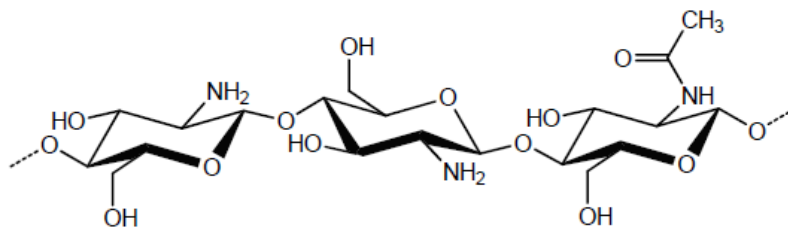


Figura 1.14 Estructura química del quitosano.

El quitosano tiende a formar un gel o aglomerado en medio acuoso y sus grupos amino se consideran sus principales sitios activos en la absorción de metales o no metales dependiendo del pH de la solución a tratar. La capacidad de sorción del quitosano se incrementa cuando se esparce ampliamente sobre soportes físicos, logrando así, una mayor accesibilidad a los sitios activos donde se unen los iones (Rinaudo, 2006).

1.7.3 Composito TPJ-AI-Q.

El composito constituido por tepojal, aluminio y quitosano (TPJ-AI-Q) combina todas las características físicas y de sorción que presentan en forma individual cada uno de los materiales que lo integran (Turan *et al.*, 2014). El tepojal que está compuesto en gran medida por hematita, cuarzo, illita y mica tiene una enorme cantidad de poros respecto a la cantidad de poros que posee el quitosano.

Cuando el quitosano recubre la superficie del tepojal se agregan nuevas características de sorción. El tepojal modificado con aluminio presenta en su superficie una estructura formada por cristales de sílice, además de presentar micro grietas (Heibati *et al.*, 2016).

1.8 Criogel.

Los criogeles son geles supermacroporoso interconectados que se producen a temperaturas bajo cero. A este proceso se le denomina criogelación y consta de los siguientes pasos:

- Separación de la fase con la formación de cristales de hielo.
- Entrecruzamiento y polimerización.
- Descongelamiento de los cristales de hielo para formar la red del criogel porosa interconectada.

Básicamente el criogel es resultado del tratamiento criogénico de precursores de bajo y alto peso molecular capaces de transformarse en gel (J Kunal A. *et al.*, 2016).

En este proceso de formación la solución precursora de soluto se dispersa en un solvente acuoso y se congela a una temperatura bajo cero. Con el tiempo el solvente se congela formando dos fases la fase congelada y la microfase líquida no congelada.

Las partículas de soluto permanecen en la microfase líquida no congelada comenzando a interactuar para formar el polímero. Después de terminar el entrecruzamiento se descongela el criogel formándose el sistema de red porosa interconectada con poros alrededor de las paredes del polímero (Henderson *et al.*, 2013).

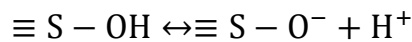
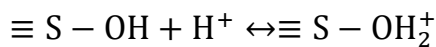
1.9 Punto de carga cero.

Desde el punto de vista de la fisicoquímica el término punto de carga cero (PCC) se relaciona con el fenómeno del proceso de sorción que describe el momento cuando la densidad de carga eléctrica superficial interna y externa es cero, es decir el número de sitios positivos y negativos es igual. Para determinar el punto de carga cero de un material adsorbente en estudio se relaciona con el pH de un electrolito.

Esto es el valor de pH en el cual la carga eléctrica sobre la superficie de un adsorbente es cero cuando está en contacto con un electrolito. La descripción del PCC a partir del valor del pH se aplica solo a sistemas donde los iones que determinan el potencial son H^+ y OH^- (Eckhard Worch, 2012).

En diferentes soluciones de electrolitos la carga del protón de las partículas depende de la concentración del electrolito excepto en el PCC. Las cargas negativas y positivas de la estructura interna del material adsorbente están organizados de forma tal que se equilibran entre sí.

En la superficie del adsorbente su estructura es susceptible de ser alterada por las cargas de los iones presentes en solución. Los grupos funcionales OH de la superficie del adsorbente pueden experimentar protonación o desprotonación dependiendo del pH de la solución. Las ecuaciones que describen la protonación o desprotonación son:



Con $\equiv S$ representando la superficie del adsorbente. La información que nos proporcionan las ecuaciones anteriores indica que cuando disminuye el valor del pH en la solución la superficie del adsorbente adquiere una carga positiva y la carga se vuelve negativa al aumentar el pH.

Sin embargo existe un valor de pH en el cual las cargas de la superficie son iguales y su suma produce una carga neta superficial igual a cero valor conocido como punto de carga cero, pH_{PCC} . (Railsback, 2006a) El pH_{PCC} es un parámetro del adsorbente que permite conocer como influye el pH en el proceso de adsorción de las especies cargadas. Las fuerzas que influyen en la adsorción de las especies cargadas sobre superficies cargadas principalmente son de atracción o repulsión electrostáticas (Railsback, 2006b).

1.10 Cinética del proceso de adsorción

Los modelos cinéticos de adsorción se pueden dividir en modelos basados en reacción y modelos basados en difusión. Los elementos que forman parte del modelo cinético son las ecuaciones de transferencia de masa, relaciones de equilibrio y el balance de material para el sistema dado.

El cálculo de los datos cinéticos experimentales requiere el conocimiento del valor de la capacidad de sorción para un sistema dado a los diferentes tiempos establecidos para poder generar la curva cinética experimental. Los valores de las capacidades de sorción en función del tiempo se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) * V_L}{m_a} \quad 1.1$$

q_t : capacidad de sorción en la fase sólida.

C_i : concentración inicial de sorbato.

C_t : concentración de sorbato al tiempo t.

V_L : volumen de solución.

m_a : masa de sorbente.

La cinética de adsorción es una función del equilibrio de adsorción por lo que es necesario conocer los parámetros de equilibrio para aplicar los modelos cinéticos. Además, asume que la competición de múltiples componentes tiene influencia en el equilibrio sin afectar la transferencia de masa. La caracterización de la cinética de sorción de iones es uno de los factores más importantes en el diseño del sistema de adsorción siendo el tiempo de permanencia y las dimensiones del reactor controlados por la cinética del sistema (Qiu *et al.*, 2009).

Las cinéticas de la sorción de iones en lotes se caracterizan por una disminución inicial predominantemente cuantitativa y rápida de la concentración de los iones en fase líquida seguido por una segunda disminución que es más lenta e importante.

En la sorción de iones están involucradas varias etapas:

- Transporte de la totalidad de iones de la fase en solución.
- Transporte en la capa que involucra la difusión de los iones a través la capa límite hidrodinámica alrededor de la superficie del adsorbente.
- La difusión intrapartículas a través de la fase sólida del material adsorbente.
- La reacción química de unión con los sitios reactivos.

En los experimentos en lote la totalidad del transporte externo usualmente es rápido debido al flujo mezclado y advectivo. La reacción química también es demasiado rápida para controlar la tasa de sorción. La etapa que determina la tasa en la mayoría de los casos es establecida por la difusión en la película externa o la difusión intrapartículas (Largitte y Pasquier, 2016). Los modelos cinéticos con diferentes grados de complejidad pueden desarrollarse de acuerdo con el objetivo específico de los modelos.

Si el propósito del modelado es tener una ecuación matemática que se parezca a los datos experimentales, los modelos empíricos (pseudo primer orden, pseudo segundo orden, Elovich) no toman en cuenta los efectos de la transferencia de masa que pueden ser considerados.

El desarrollo de un modelo apropiado considera un método que involucra la cinética de interfaces. De esta manera se han propuesto diversas expresiones que se relacionan con el concepto de reacción química producida en la superficie, así como su orden.

También se han aplicado formulas compactas simples que están asociadas con la etapa cinética de reacción superficial que controla la velocidad de adsorción. Diferentes ecuaciones de velocidad se prueban en paralelo y mediante procedimientos de ajuste apropiados se encuentra cual es la que describe mejor los datos obtenidos (Azizian, 2004).

1.10.1 Modelos basados en reacción.

1.10.1.1 Modelo cinético de pseudo segundo orden.

En este modelo cinético la velocidad del proceso directo de adsorción/desorción de naturaleza química controla la cinética de sorción global. El modelo asume que la velocidad en la reacción de intercambio iónico superficial gobierna la cinética de adsorción y además el orden de la cinética es de dos respecto al número de sitios de adsorción disponibles.

La ecuación diferencial de este modelo está dada por:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad 1.2$$

Al integrar la ecuación 1.3 entre los límites $q(t = 0) = 0$ se obtiene

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad 1.3$$

k_2 : constante

El procedimiento para el análisis de los datos cinéticos obtenidos mediante la ecuación 1.4 consiste en graficar $t/q(t)$ contra t que es una relación lineal. Los parámetros q_e y k_2 se obtienen a partir de la pendiente e intercepción de $t/q(t)$ contra t (Largitte y Pasquier, 2016).

1.10.1.2 Ecuación de la cinética de pseudo primer orden.

Esta ecuación cinética empírica expresa la velocidad de sorción en los sistemas de fase líquida de la siguiente manera:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad 1.4$$

k_1 : factor de escalamiento temporal.

En la ecuación anterior la velocidad de adsorción global depende de la velocidad de transferencia directa de soluto solución-fase adsorbida. Integrando la ecuación cinética 1.18 para los valores de frontera $q(t = 0) = 0$ se tiene:

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln q_e - k_1 t \quad 1.5$$

Los parámetros k_1 y q_e se calculan mediante el procedimiento de regresión lineal ya mencionado. El valor de k_1 puede depender o no de las condiciones de operación y este valor puede ser o no una función de la concentración inicial de soluto.

Esta ecuación describe con menor exactitud los datos cinéticos en comparación con la ecuación de pseudo segundo orden. La ecuación de pseudo primer orden supone que el proceso de sorción global es una función de la velocidad del proceso de adsorción/desorción interviniendo una reacción física a nivel de superficie. Otra suposición para este caso es que la cinética de sorción es una función de la velocidad del transporte difusional de soluto (Asgari *et al.*, 2012).

1.10.1.3 Ecuación de Elovich.

Esta ecuación de velocidad describe la cinética de adsorción para un sistema solido-gas. Recientemente se ha empleado para describir la sorción de contaminantes en ambientes acuosos. La expresión matemática de este modelo es:

$$q(t) = \frac{1}{B} \ln(1 + ABt) \quad 1.6$$

A : constante.

B : constante.

La grafica que se obtiene al trazar q como una función de $\ln(1 + ABt)$ es de tipo lineal. Siempre que los valores de AB sean correctamente elegidos se obtendrá una línea recta al graficar los datos experimentales. Esta ecuación muestra un comportamiento no físico cuando los tiempos de adsorción son largos o $q(t \rightarrow \infty) = \infty$. Por esta razón, la ecuación de Elovich solo se aplica a los tiempos iniciales del proceso de adsorción cuando el sistema de adsorción está muy lejos de alcanzar el equilibrio. Las interpretaciones teóricas para esta ecuación asumen que la superficie del adsorbente es fuertemente heterogénea (Achmad *et al.*, 2012).

1.10.2 Modelos basados en la difusión.

El proceso de sorción en los sistemas solido/liquido está caracterizado por los fenómenos de difusión de película, difusión intrapartícula y acción de masas. La acción de masas se da por adsorción física siendo un proceso tan rápido que los procesos que realmente controlan la cinética de adsorción en este sistema son las difusiones de película e intrapartícula siendo uno de estos la etapa de velocidad limitante (Azizian, 2004).

1.10.2.1 Modelo para difusión de película líquida.

Este modelo de difusión está gobernado por la ley de la velocidad de fuerza impulsora lineal la cual establece que dentro de los sistemas de adsorción líquido/sólido la velocidad con que se acumula el soluto sobre la fase sólida iguala a la velocidad de transferencia del soluto a través de la película líquida. La ecuación de velocidad de la transferencia de masa por difusión de película se escribe como:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -R^1 t \quad 1.7$$

Que también se puede expresar como:

$$R^1 = \frac{3D_e^1}{r_0 \Delta r_0} \quad 1.8$$

R^1 : constante de la difusión de película líquida.

D_e^1 : coeficiente de la difusión de película líquida.

r_0 : radio de las partículas de adsorbente.

Δr_0 : espesor de la película líquida.

k' : constante del equilibrio de adsorción.

Si la velocidad de difusión de película es la etapa limitante entonces la gráfica de $\ln(1 - q_e/q_t)$ vs. t produce una línea recta cuya pendiente es $-R^1$ permitiendo calcular el valor del coeficiente de la difusión de película líquida corregido (Viswanathan y Meenakshi, 2010).

1.10.2.2 Modelo de difusión intrapartícula.

El modelo que pertenece a esta clase de difusión es el modelo Weber-Morris. De sus observaciones sobre la adsorción Weber y Morris en muchos casos notaron que la remoción de soluto varía proporcionalmente con t^2 . La representación de esta relación queda como sigue:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad 1.9$$

k_{int} : constante de la velocidad de difusión intrapartícula.

El caso en el cual la difusión intrapartícula es el paso limitante se obtiene una línea recta al trazar la gráfica de $q_t \sim t^{1/2}$ cuya pendiente es k_{int} . Si la recta pasa por el origen entonces la difusión intrapartícula es la única etapa de velocidad limitante (Simonin y Bouté, 2016).

1.11 Equilibrio de adsorción

Conocer los datos del equilibrio de adsorción permite valorar el proceso de adsorción y diseñar el adsorbente. El análisis de los datos de equilibrio permite caracterizar la capacidad de sorción de los contaminantes en solución, seleccionar un adsorbente adecuado y diseñar adsorbentes en lote.

El punto de equilibrio se relaciona con la fuerza de las interacciones adsorbato/adsorbente. Los factores que afectan al punto de equilibrio son las propiedades del adsorbato, del adsorbente y la solución acuosa (temperatura, pH y adsorbatos competidores) (Chen, 2015).

El estado de equilibrio de la adsorción está definido por la concentración del adsorbato, cantidad adsorbida y temperatura. La relación de equilibrio se puede expresar como una isoterma de adsorción si se mantiene constante la temperatura. Así, los datos obtenidos, después de establecer la dependencia de la cantidad adsorbida con la concentración de equilibrio a temperatura constante, describen una ecuación de isoterma.

Los datos de equilibrio usados en modelos de adsorción complejos requieren que una ecuación matemática de isoterma se ajuste a ellos. Las ecuaciones de isotermas se clasifican por la cantidad de parámetros que las componen, estos parámetros se determinan con los datos experimentales (Eckhard Worch, 2012).

1.11.1 Tipos de isotermas.

Brunauer clasificó a las isotermas de adsorción física en cinco tipos. Las isotermas del tipo II y III teóricamente aplicables a sólidos no porosos, en la práctica aplicada a materiales porosos.

Las isothermas del tipo IV y V (modificaciones II y III) se aplican solo a materiales porosos. Existe un sexto tipo de isoterma que se encuentra en esta clasificación de acuerdo con la IUPAC (Chen, 2015).

La isoterma de adsorción tipo I presenta una gráfica que describe la adsorción que se limita solo a algunas capas moleculares o la presencia de monocapa que puede ser interpretada empleando la isoterma de adsorción concebida por Langmuir.

La condición se da en la quimisorción observándose una aproximación asintótica hacia la cantidad limitante indicando la total ocupación de los sitios del área superficial.

La fisisorción para esta isoterma se observa en los polvos microporosos cuyo tamaño de poro no sobrepasa algunos diámetros moleculares del adsorbato. La fisisorción indica que los poros son de tipo microporoso y que la superficie expuesta reside casi exclusivamente en el interior de los microporos. Después de ser ocupada la superficie interna de los microporos no queda superficie libre para continuar con el proceso de adsorción.

En el caso de la isoterma tipo II se presenta una enorme desviación de la isoterma de Langmuir con una región plana que corresponde a la formación de la monocapa. Este tipo de isothermas generalmente se presentan en polvos no porosos o en no polvos cuyos poros son más grandes que los microporos. El punto de inflexión en esta isoterma se ubica cerca de la terminación de la primera monocapa pero una segunda y más capas se completan hasta que en la saturación el número de capas es infinito. Como en la isoterma tipo II del mismo modo se presenta en la isoterma tipo III la formación de la monocapa seguida por una multicapa.

Estas isothermas la adsorción se da porque los calores de adsorción son menores a los calores de licuefacción del adsorbato. También se presenta una adsorción adicional al existir una interacción entre el adsorbato y la capa adsorbida que es más fuerte que la interacción con la superficie adsorbente.

Las isothermas tipo IV se producen en los adsorbentes porosos que poseen un radio de poro entre los 15 a 1000 Å.

El incremento en la pendiente se debe al incremento en la adsorción de adsorbato cuando se están llenando los poros. El punto de inflexión en estas isothermas se presenta cercano a la finalización de la primer monocapa.

La formación de las isothermas tipo V ocurre cuando existen potenciales de interacción adsorbente-adsorbato pequeños como en las isothermas tipo III. Sin embargo, los poros asociados a estas isothermas presentan un rango similar al de las isothermas tipo IV.

La isoterma tipo VI es relativamente rara de encontrar. La agudeza de sus escalones depende del sistema usado y de la temperatura. Este tipo de isoterma se da en el caso de una adsorción en multicapas por etapas sobre una superficie no porosa uniforme. La altura de cada etapa representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida (Belhachemi y Addoun, 2011; Chen, 2015).

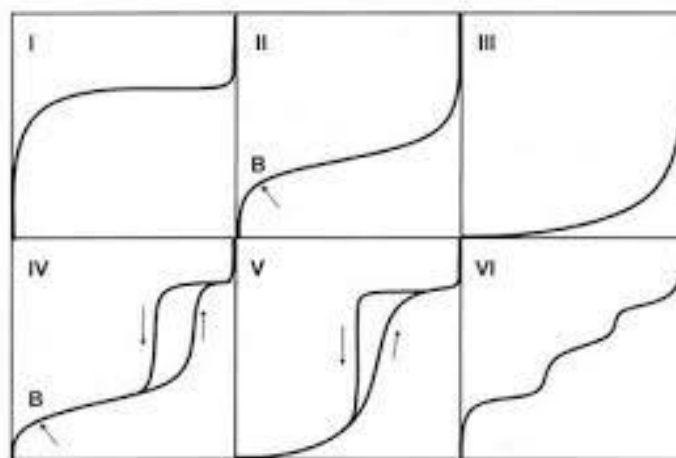


Figura 1.15 Tipos de isothermas.

1.11.2 Ecuaciones de isothermas

Es necesario probar las diferentes ecuaciones de isothermas para poder aplicarlas a un cierto caso. Las ecuaciones de isothermas se derivan de observaciones teóricas o empíricas. Lo más importante es encontrar una ecuación matemática que describa los datos de isoterma en forma sencilla. Las ecuaciones de isoterma pueden ser usadas cambiando la presión de equilibrio por la concentración de equilibrio (Chen, 2015).

Las ecuaciones de isoterma se clasifican por el número de parámetros encontrados a partir de los datos experimentales. Siempre se debe buscar que la cantidad de parámetros sean la menor cantidad posible.

Los datos de sorción de sistemas con un solo ion normalmente se representan por ciertos modelos simples los cuales son totalmente empíricos, o derivados de modelos teóricos desarrollados sobre sistemas diferentes en base a suposiciones que son bastante simples, hablamos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

Estas isothermas son ampliamente aplicadas puesto que son simples, dan una descripción aceptable del comportamiento experimental en un amplio rango de condiciones de operación fijadas y son caracterizadas por un número limitado de parámetros ajustables (Jeppu y Clement, 2012).

1.11.3 Isotherma de adsorción de Freundlich.

La relación de Freundlich es un método empírico empleado en procesos de adsorción para sistemas de un solo soluto con un rango fijo de concentración donde intervienen adsorbentes con superficies heterogéneas. Esta isoterma representa la variación isotérmica de adsorción de una cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa adsorbente con la concentración.

Ecuación no lineal del modelo de isoterma Freundlich.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad 1.10$$

Ecuación lineal del modelo de isoterma Freundlich

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 1.11$$

Para calcular los valores de K_f y n se grafica $\log q_e$ vs $\log C_e$ y se determinan su pendiente e intercepción (Dada, A.O *et al.*, 2012).

1.11.4 Isotherma de adsorción de Langmuir.

La ecuación de Langmuir en general se emplea con los adsorbentes químicos individuales relacionándose con adsorción física (monocapa) con un rango bajo de concentración. La ecuación no lineal del modelo de isoterma de Langmuir se presenta como:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad 1.12$$

q_m : capacidad máxima del adsorbente

b : constante de Langmuir

Ecuación lineal del modelo de isoterma de Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{b q_e} \quad 1.13$$

Para calcular los valores de q_m y b se grafica $\log q_e$ vs $\log C_e$ y se determinan su pendiente e intercepción (Altig, 2018).

1.11.5 Isotherma de adsorción de Sips.

La ecuación de Sips también es conocida como la isoterma de Langmuir-Freundlich por lo que este modelo puede describir el comportamiento de adsorción del tipo Langmuir y del tipo Freundlich. Este modelo también sirve para modelar los efectos de la sorción dependientes del pH. La forma general de la ecuación de Sips es como sigue:

$$q = \frac{q_m (K_a C_e)^n}{(K_a C_e)^n + 1} \quad 1.14$$

q : cantidad adsorbida de soluto sobre la masa de adsorbente en el equilibrio.

$q_m = N_t$: capacidad de adsorción del sistema

N_t : numero total de sitios de enlace disponibles por gramo de adsorbente.

C_e : concentración de soluto en la fase acuosa en el equilibrio.

K_a : constante de la afinidad de adsorción.

n : índice de heterogeneidad.

El valor de n para los materiales homogéneos es de 1 y menor a uno para los materiales heterogéneos. De este modo cuando se emplea $n = 1$ la isoterma de Sips queda como:

$$q = q_m \frac{K_a C_e}{K_a C_e + 1} \quad 1.15$$

Remplazando q_m por K_{max} , el valor de la capacidad de adsorción dependiente del pH, la ecuación 1.27 será idéntica a la isoterma de Langmuir. Por otro lado, cuando K_a o C_e tienden a un valor bajo el denominador de la ecuación 1.26 se aproxima a uno y la isoterma de Sips se reduce a la expresión tipo Freundlich (Jeppu y Clement, 2012).

1.11.6 Estudios termodinámicos.

Este estudio consiste en el cálculo de los siguientes parámetros termodinámicos

- ΔG° : cambio en la energía libre de Gibbs.
- ΔH° : cambio en la entalpia.
- ΔS° : cambio en la entropía.

Los parámetros termodinámicos se pueden calcular mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_D) \quad 1.16$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad 1.17$$

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad 1.18$$

$$K_D = \frac{C_Z}{C_S} \quad 1.19$$

C_S : concentración en el equilibrio de soluto adsorbido.

C_Z : concentración en el equilibrio de soluto en solución.

K_D : constante de equilibrio (ecuación de Langmuir).

T : temperatura de la solución (K).

R : constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

El valor de ΔG° permite determinar el grado de espontaneidad que presenta el proceso de adsorción. Así tenemos que para un valor más negativo de ΔG° el proceso es más favorable energéticamente o más espontáneo por lo que no requiere de una fuente de energía externa. Si los valores de ΔH° y ΔS° son negativos entonces se trata de un proceso de adsorción exotérmico con una disminución de la aleatoriedad en la interface sólido-solución.

Un valor positivo del ΔH° indica que la adsorción es de naturaleza endotérmica por lo que al aumentar la temperatura del sistema se favorece la adsorción. Un valor positivo de ΔS° indica que el sistema de adsorción experimenta un aumento en el grado de desorden en la interface sólido/líquido (Jing He *et al.*, 2010).

1.12 Análisis MEB-EDS.

El análisis realizado mediante esta técnica permite observar y caracterizar la morfología externa de materiales orgánicos e inorgánicos heterogéneos a escalas que llegan a los nanómetros o micrómetros a través de la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie. El principio bajo el cual opera este tipo de análisis se basa en hacer incidir un rayo de electrones con barridos sobre la muestra problema. La superficie bombardeada genera tres tipos de señales eléctricas los electrones retro dispersados, los electrones secundarios y los electrones Auger (Wilkinson y Hirsch, 1997).

Además, la desexcitación de los átomos produce fotones cuya emisión se encuentra en el rango entre los rayos X y la luz visible permitiendo el análisis químico cualitativo-cuantitativo de la muestra, es decir, el tipo y cantidad de cada elemento presente en la muestra.

La longitud de onda asociada a los electrones acelerados emitidos por el microscopio electrónico es menor a 1 Å permitiendo realizar a través de lentes especiales imágenes de los electrones difractados con resoluciones a nivel atómico.

Los electrones secundarios emitidos por la superficie bombardeada son de baja energía alrededor de <50 eV pudiéndose emplear en la formación de imágenes de la muestra analizad previa metalización de la muestra (Sorrivas de Lozano, 2014).

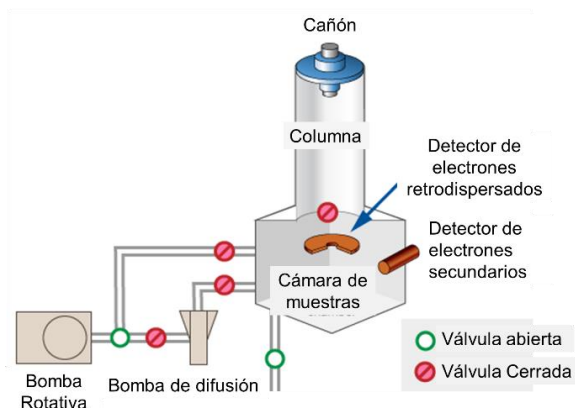


Figura 1.16 Microscopio electrónico de barrido.

1.13 Análisis FTIR.

Para realizar las determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos y establecer los grupos funcionales de compuestos orgánicos e inorgánicos que permiten deducir sus estructuras moleculares se emplea la espectrometría del infrarrojo. La región del infrarrojo abarca la región del espectro electromagnético que está comprendida entre los 12800 a 10 cm^{-1} . La región del infrarrojo está dividida en IR cercano, IR medio e IR lejano.

La región del IR medio es la de mayor interés analítico puesto que la mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos absorben la radiación electromagnética de estas longitudes de onda produciendo bandas espectrales derivadas del alargamiento vibracional y flexión intermolecular. La región del IR medio presenta a su vez dos regiones una que se encuentra entre 4000 y 1300 cm^{-1} (grupos funcionales) y otra entre los 1300 y 670 cm^{-1} (región dactilar) (Bardakçi, 2009).

El tamaño del pico de absorción que se genera en la región de los grupos funcionales solo depende del tipo de grupo funcional que interviene en la absorción. Por otro lado, en la región dactilar las posiciones de los picos generados dependen de la estructura molecular. Para que la vibración molecular pueda generar una banda espectral de absorción la frecuencia de la radiación que incide sobre la molécula debe ser igual a la frecuencia vibracional que se va a producir. Además, la vibración generada debe hacer que el momento dipolar cambie (Silva et al., 2012).

La absorción de radiación IR se presenta en aquellas moléculas que experimentan pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados de vibración o rotación. En la región del IR medio solo se da el estado vibracional ya que la poca energía que poseen los fotones generados en esta región solo alcanza a flexionar o estirar los enlaces moleculares provocando la vibración que favorece el cambio en la posición relativa de los átomos de la molécula.

Los instrumentos que realizan el análisis IR por transformada de Fourier se denominan espectrómetros por transformada de Fourier. Estos instrumentos son capaces de realizar un análisis simultáneo de toda la banda espectral a partir de medidas interferométricas. Para lo cual emplean un interferómetro de tipo Michelson asociado a un microprocesador para calcular el espectro en formas numérica (Piqué y Vázquez, 2012).

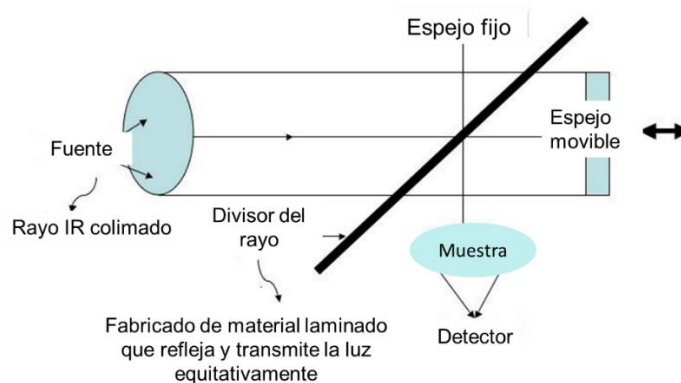


Figura 1.17 Espectrómetro FTIR.

1.14 Determinación de la superficie por el método BET.

La teoría BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller) es una extensión de la teoría Langmuir y explica la adsorción física de moléculas de gas sobre las superficies externa e interna de un material poroso, esto permite medir la extensión del área superficial específica de un material. Así, de la teoría de Langmuir que explica la adsorción molecular en monocapa, el concepto se extiende a la adsorción en multicapa. El material poroso está rodeado por un determinado gas, en equilibrio a cierta temperatura (T) y presión de vapor relativa (p/p_0). La cantidad de gas adsorbida depende de la presión de vapor relativa y es proporcional a la superficie interna y externa total del adsorbente (Universidad Nacional de la Plata, 2012).

En este contexto se ubica la isoterma de adsorción que es una representación de la conexión que guardan la presión de vapor relativa y la cantidad de gas adsorbida a temperatura constante. Brunauer clasificó a las isotermas de adsorción física en cinco tipos. Las isotermas del tipo II y III teóricamente aplicables a sólidos no porosos, en la práctica aplicada a materiales porosos. Las isotermas del tipo IV y V (modificaciones II y III) se aplican solo a materiales porosos.

Las modificaciones a presiones de vapor relativamente elevadas dependen en las restricciones que experimenta la adsorción debidas al ancho de los poros. Para los materiales que presentan un elevado volumen de los grandes poros la restricción no es importante. Para rangos de baja presión no existe una distinción práctica entre las isotermas II y IV (o III y V) (Zielinski y Kettle, 2013).

La ecuación para el cálculo de la superficie específica mediante los datos de adsorción es:

$$S = \frac{X_m}{M} N A_m \quad 1.20$$

X_m : masa de adsorbato (monocapa cubriendo una masa unitaria de adsorbente)

M : peso molecular del adsorbato

A_m : área de la monocapa ocupada por una molécula de adsorbato

N : número de Avogadro

El término X_m es el más difícil de determinar, pero mediante la teoría BET se puede calcular a partir de las isotermas tipo II y IV (aplicables a muchos materiales). Las hipótesis que fundamentan a la teoría BET son:

- La superficie del material está constituida por muchos sitios diferentes de adsorción equivalentes (superficie homogénea).
- Muchas moléculas diferentes se absorben en un sitio cualquiera bajo determinada presión de vapor, acomodándose unas encima de otras formando capas.

- El calor de adsorción y la constante de condensación para las capas que están por encima de la primera capa son las mismas e iguales a la del líquido en conjunto.
- En la etapa de saturación el número de capas se vuelve infinito (valido solo a materiales no porosos).
- No puede evaporarse una molécula envuelta por otra molécula.
- Moléculas ubicadas en sitios diferentes no interaccionan horizontalmente.
- En el equilibrio dinámico para una capa dada la cantidad de moléculas en evaporación es igual a la cantidad de moléculas que se condensan en la capa ubicada debajo (constante de condensación=constante de evaporación).

El método arroja la ecuación siguiente:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{C(p/p_0)}{(1-p/p_0)(1+(C-1)p/p_0)} \quad 1.21$$

X: masa adsorbida bajo una presión de vapor relativa p/p_0 .

p: presión de vapor real.

p_0 : presión de vapor en la saturación.

C: constante

Reordenando la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{p}{(p_0-p)} \frac{1}{X} = \frac{1}{X_m C} + \frac{(C-1)}{X_m C} \frac{p}{p_0} \quad 1.22$$

C: tiempo de vida relativa de las moléculas en estado condensado para la primera capa y subsecuentes.

Para la última capa el valor del tiempo de vida se aproxima al valor de las moléculas en la totalidad del líquido. El valor de C ayuda a determinar en qué medida el calor de adsorción de la primera capa (E_1) supera al calor latente de condensación de la totalidad del adsorbato (L).

$$E_1 - L \cong RT \ln C \quad 1.23$$

R: constante de gas ideal.

T: temperatura absoluta.

Un valor de C elevado indica un elevado calor de adsorción en la primera capa, y la isoterma de sorción de acuerdo con la ecuación

$$\frac{p}{(p_0-p)} \frac{1}{X} = \frac{1}{X_m C} + \frac{(C-1)}{X_m C} \frac{p}{p_0} \quad 1.24$$

será del tipo II o III.

Las isotermas tipo III se obtienen de valores $C < 2$. Para valores de $C \geq 2$ la isoterma presenta un punto de inflexión. Este punto se ubica cerca del punto donde $X/X_m=1$ (primer monocapa completa). Tanto para $C=9$ y $C \rightarrow \infty$ el punto de inflexión se presenta en $X/X_m=1$. El punto de inflexión para $C > 9$ se presenta en cubiertas con un 16% más grande que la cubierta de la monocapa BET. Para $2 \leq C < 9$ el punto de inflexión se encuentra bajo la cubierta de la monocapa (FUJITA, 1963).

Cuando $X/X_m=1$ la primer capa ciertas veces no se ha completado, puesto que la adsorción dentro de la segunda o capas más arriba se presenta antes que la primera se da completa. La diferencia entre $X/X_m=1$ y la finalización de la primera monocapa es más reducida mientras más marcada sea la distinción entre las adsorciones de la primera capa y las siguientes capas, es decir un valor más grande de C.

Esta explicación es el fundamento de la teoría del punto B. Cuando se tiene un valor alto de C la isoterma experimental casi siempre presenta una parte lineal relativamente prolongada. El punto de comienzo de la parte lineal es el punto B. La adsorción en el punto B es posible casi igualarlo a la capacidad de la monocapa X_m . por el contrario, para valores reducidos de C la adsorción en la primera y segunda capas se da simultáneamente con el punto B difícil de distinguir y la capacidad de la monocapa tiene un resultado inexacto (Particle Analytical, 2014).

Un material poroso en teoría exhibe una isoterma de tipo IV o V. Este tipo de isotermas presentan histéresis (conservar una propiedad, al cesar el estímulo generador) entre la adsorción y la desorción.

Esta condición depende de la aparición de condensación capilar en el interior de los poros que son lo suficientemente pequeños para que el adsorbato forme meniscos curvados de radio pequeño tal que afecte a la presión de vapor.

La parte de una isoterma que se utiliza para calcular la superficie específica, desde la presión cero hasta el punto donde la primera monocapa está completa (cerca del punto de inflexión) no presenta histéresis entre la adsorción y la desorción.

Así, se puede aplicar el mismo procedimiento para calcular la superficie específica a partir de las isotermas tipo IV y tipo II. La ecuación 1.32 establece una línea recta si $p/(X(p_0 - p))$ se grafica como una función de p/p_0 . Si la pendiente de la línea es s y la intercepción es i , se tiene

$$X_m = \frac{1}{s+i} \quad 1.25$$

$$C = \frac{s}{i} + 1 \quad 1.26$$

Sustituyendo estos términos en la ecuación básica se obtiene:

$$S = \left(\frac{1}{s+i}\right) \left(\frac{NA_m}{M}\right) \quad 1.27$$

El valor de A_m se calcula a partir de la densidad del adsorbato de la ecuación:

$$A_m = 1.091 \left(\frac{M}{\rho N}\right)^{2/3} \quad 1.28$$

suponiendo un empaquetamiento compacto de las moléculas de adsorbato (Vandecasteele, 1992).

1.15 Estado del arte.

Sepehr *et al.*, en el año 2013 trabajaron en la remoción de iones fluoruro con ayuda del tepojal natural (TPJ) y otros dos tepojales acondicionados con cloruro de magnesio (TPJ-MgCl₂) y peróxido de hidrogeno (TPJ-H₂O₂). A un valor de pH 6 lograron la mejor capacidad de adsorción, logrando un 65.4% con el TPJ, 68.4% con TPJ-MgCl₂ y un 70.8% con TPJ-H₂O₂. El ion SO²⁻⁴ ejerció la mayor interferencia en la remoción de iones fluoruro en el siguiente orden TPJ-H₂O₂, TPJ-MgCl₂ y TPJ. La cinética de adsorción con el mejor ajuste de los datos cinéticos experimentales fue la de pseudo segundo orden. El TPJ-H₂O₂ consiguió una capacidad de adsorción máxima calculada de la isoterma de Langmuir de 11.765 mg/g.

El coeficiente de correlación fue mayor para el modelo de isoterma de Freundlich. Las energías de activación, E_a, para el TPJ-H₂O₂, TPJ-MgCl₂ y TPJ fueron 2.46 kJ/mol, 4.46 kJ/mol y 6.69 kJ/mol respectivamente. A 30°C obtuvieron valores negativos de ΔG° mostrando que la adsorción de los iones fluoruro es posible siendo mayor en el TPJ-MgCl₂. Tanto ΔS° como ΔH° presentaron valores positivos indicando que el proceso de adsorción es endotérmico y tiende a la aleatoriedad. El valor positivo de ΔH° del sistema de adsorción determina que las fuerzas físicas en gran medida gobiernan el proceso.

En el año 2009 el investigador Viswanathan *et al.* sintetizaron perlas de quitosano protonadas (PQP) y sin protonar (PQ) que emplearon en la eliminación de iones fluoruro presentes en soluciones acuosas. El tiempo que ambos materiales tardaron en alcanzar la saturación fue de 30 minutos a una temperatura de 30°C. Las capacidades de adsorción que lograron con las perlas fueron de 0.052 mgF⁻/g para PQ y de 1.664 mgF⁻/g con PQP a un pH neutral. La dosis de adsorbente con la que consiguieron el porcentaje máximo de remoción fue de 0.25 g. Encontraron que al aumentar la concentración de los aniones competidores Cl⁻, SO²⁻⁴, NO⁻³ y HCO⁻³ disminuye la capacidad de remoción de los iones fluoruro, pero sin afectarla de una manera considerable. Con respecto al ajuste que realizaron sobre sus datos de isotermas el mejor fue con el modelo de isoterma Freundlich ya que tuvo el coeficiente de correlación más alto.

Para el sistema PQP el parámetro termodinámico ΔG° que calcularon tuvo un valor negativo demostrando la espontaneidad del proceso de adsorción. Además, los valores positivos de ΔS° que obtuvieron mostraron que los F- al interior de las perlas presentaron un aumento en su grado de desorden. Por otro lado, los valores positivos de ΔH° y E_a indicaron que el proceso de sorción es de naturaleza endotérmica. La probabilidad de adhesión, S^* , indica un comportamiento lineal entre sorbato y adsorbente a causa de un mecanismo de fisorción-quimisorción combinado. Los datos experimentales de la cinética de sorción que los investigadores obtuvieron se ajustaron bien a los modelos lineal y no lineal de pseudo segundo orden. El comportamiento de sorción siguió el patrón de difusión intrapartícula ya que presentó el valor R^2 más alto.

El investigador Nasserri junto con sus colaboradores en el año 2012 realizaron experimentos con tepojal (TPJ-Al) y zeolita (Z-Al) revestidas con aluminio para la remoción de arsénico, As(V). Lograron la remoción más elevada de As(V) a un pH 7 empleando 10 g/L de adsorbente y una solución de As(V) con una concentración inicial de 2000 $\mu\text{g/L}$. La Z-Al resultó ser más efectiva que el TPJ-Al en la eliminación del As(V) logrando un 96% de eficiencia contra solo un 71% del TPJ-Al. El mejor ajuste de los datos cinéticos experimentales lo consiguieron con el modelo cinético de pseudo segundo orden que presentó para TPJ-Al de $R^2=0.98$, $K_2=0.0128$ y de $R^2=0.99$, $K_2=0.0136$ para Z-Al. Cuando emplearon el modelo de isoterma Freundlich obtuvieron los coeficientes de correlación con los valores más altos mostrando el mejor ajuste para ambos materiales., siendo para el Z-Al de $R^2=0.99$ y para el TPJ-Al de $R^2=0.98$.

Turan *et al.*, en el 2014 desarrollaron la síntesis de un compuesto a base de quitosano y tepojal para la sorción de As(V) en solución acuosa. Para sus experimentos emplearon una concentración inicial de As(V) de 100 $\mu\text{g/L}$, una dosis de adsorbente en el rango de 200 mg, pH de 7, un volumen de muestra de 20 mL y un tiempo de reacción de 4 horas. A una temperatura de 25°C lograron el porcentaje de sorción más alto con 93%. El proceso de sorción presentó un valor de $\Delta G^\circ=-17.9$, $\Delta H^\circ=-19.7$ y ΔS° . Los valores obtenidos de los parámetros termodinámicos indican que el proceso de sorción es espontáneo y de naturaleza exotérmica.

En el año 2011 Malakootian *et al.*, realizaron experimentos de sorción empleando tepojal (TPJ) en la remoción de iones fluoruro presentes en una solución acuosa. Establecieron como condiciones óptimas de sorción un pH=7, una concentración inicial de 7 mgF⁻/L con 20 g/L de TPJ y 180 min de tiempo de contacto. Con estas condiciones lograron una eficiencia de remoción del 64.14%. Los datos experimentales obtenidos de las isotermas presentaron el mejor ajuste con el modelo de Freundlich al tener un R²=0.97. El modelo cinético al que mejor se ajustaron los datos cinéticos experimentales fue el de pseudo segundo orden al arrojar una R²=0.99.

La investigación realizada por Mahvi *et al.* en el año 2011 se enfocó sobre la sorción de iones fluoruro en solución empleando como adsorbente la piedra tepojal (TPJ). Emplearon como condiciones óptimas un pH=3, 2 g/L de TPJ, una concentración inicial de 2 mgF⁻/L, un tiempo de contacto de 20 minutos y 24°C. Los datos experimentales de los estudios cinéticos se ajustaron bien al modelo cinético de pseudo segundo orden con R²>0.99. También efectuaron estudios sobre el efecto que produjeron los aniones competidores Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ y PO₄³⁻ con una concentración de 0.1 M. El ion PO₄³⁻ fue el que produjo una reducción más marcada de la remoción de iones fluoruro por el TPJ. El modelo de isoterma al que mejor se ajustaron los datos de isoterma experimentales fue el de Freundlich al obtener un coeficiente de correlación R²>0.995, con 1/n=0.34 y n=2.95 indicando condiciones favorables de sorción. El ajuste al modelo de Freundlich indica una sorción de iones fluoruro en multicapas con una heterogeneidad del TPJ.

Junto con sus colaboradores Jagtap en el año 2008 desarrollaron una investigación sobre un adsorbente basado en quitosano modificado con isopropóxido de titanio para la eliminación de iones fluoruro en agua. Los experimentos los realizaron en un proceso por lotes. Emplearon 50 mL de una solución de iones fluoruro con una concentración deseada a la cual le agregaron un peso conocido de adsorbente manteniendo agitación por 24 horas a una temperatura de 30°C. Para efectuar el experimento de sorción usaron una solución de iones fluoruro con una concentración inicial de 5.2 mg/L, un tiempo de contacto de 24 horas, una carga de Titanio del 15% p/p, un pH=7.03 y 1 g/L de adsorbente.

Lograron reducir la concentración de iones fluoruro desde 5 mg/L hasta 1.27 mg/L. También estudiaron el efecto de la interferencia de los aniones Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y HCO_3^- . Encontrando que el CO_3^{2-} y HCO_3^- ocasionaron la remoción casi nula de los iones fluoruro. Al ajustar los datos experimentales en el equilibrio encontraron que el mejor ajuste lo conseguían con el modelo de Langmuir puesto que $R^2=0.98$, $q_{\text{max}}=7.20$ mg/g y $K=0.7863$. Además, emplearon algunos modelos cinéticos para determinar la velocidad del proceso de adsorción y la etapa controlante de la velocidad de sorción. Así, en primer término, emplearon el modelo cinético de pseudo primer orden para el ajuste de sus datos cinéticos experimentales. Encontraron los valores $K_{\text{AD}}=0.0343$, 0.040 y 0.051 m^{-1} con concentraciones de iones fluoruro iniciales de 5.1, 10 y 15.1 mg/L respectivamente. También ajustaron los datos de la cinética al modelo de difusión intrapartícula y determinaron los valores de $K_p=0.931$, 0.679 y 0.317 para las concentraciones de iones fluoruro iniciales de 5.1, 10 y 15.1 mg/L respectivamente. La parte lineal de la curva de este modelo no pasa por el origen por lo que la etapa que controla la velocidad es una combinación de adsorción superficial y difusión intrapartícula. De los resultados del cálculo de los parámetros termodinámicos obtenidos se tuvo un valor negativo de ΔG° y un valor positivo de ΔS° que corresponden a un proceso de adsorción espontáneo. Por otro lado, ΔH° tiene un valor positivo correspondiente a una reacción endotérmica.

Tran *et al.* en el año 2013 desarrollaron un material de adsorción basado en la combinación de quitosano, Q, y celulosa, C, el compuesto [Q+C], con el fin de remover la microcistina presente en el agua. Una sustancia altamente tóxica producida por las cianobacterias. Usaron como solvente el cloruro de butil metil imidazolio, [BMIm⁺Cl⁻], para disolver ambos polímeros (Q y C) sustancia que es totalmente reciclable. El compuesto presenta la estabilidad mecánica superior de la celulosa y la excelente capacidad de adsorción del quitosano sobre la microcistina. Determinaron que un mayor contenido de quitosano aumenta la adsorción de microcistina, sin embargo, también aumenta el hinchamiento del compuesto debilitando la estructura del compuesto. Es así, como establecieron que las proporciones óptimas de los materiales son de un 67% y un 23% para el quitosano y la celulosa respectivamente. También encontraron que 1g de su compuesto [Q+C] logra adsorber hasta 96 mg de microcistina.

Otra característica importante de su composito es que el material puede desorber la microcistina para ser usado nuevamente sin menoscabar su capacidad de adsorción.

En el año 2015 el investigador Heibati *et al.* realizaron experimentos sobre la capacidad de adsorción del tepojal natural (TPJ) y el tepojal revestido con aluminio (TPJ-Al) en la remoción de bromuro de etidio, BrEt. Encontraron que las condiciones óptimas para el proceso de adsorción con ambos materiales fueron de 210 minutos para el tiempo de contacto, pH de 8, dosis de adsorbente 8 g/L y una concentración inicial de 30 mg/L. Los datos experimentales obtenidos en el equilibrio se ajustaron al modelo de isoterma Freundlich al obtener una $R^2=0.99$ (TPJ y TPJ-Al) con $n=1.005$ (TPJ-Al) y $n=1.027$ (TPJ). En el caso de los experimentos sobre la velocidad de adsorción los resultados obtenidos presentaron un buen ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden considerando lo altos valores de los coeficientes de correlación para el TPJ con $R^2=0.995$ (30 mg_{BrEt}/L), $R^2=0.982$ (100 mg_{BrEt}/L) y para el TPJ-Al con $R^2=0.998$ (30 mg_{BrEt}/L) y $R^2=0.997$ (100 mg_{BrEt}/L). Las capacidades máximas de adsorción, q_m , alcanzadas por los materiales fueron de 58.82 mg/g con el TPJ y de 76.92 mg/g con el TPJ-Al. Las etapas que controlaron la velocidad de adsorción fueron la difusión intrapartícula y la transferencia de masa externa. Consideraciones que se dedujeron de las dos líneas obtenidas al graficar q_t vs. $t^{1/2}$. Además, las constantes de velocidad que se obtuvieron en el modelo de difusión intrapartícula presentan valores altos indicando rápidas velocidades de difusión y la línea inicial no pasa por el origen.

El desarrollo e investigación de un tepojal acondicionado (TPJ-S) con el surfactante catiónico bromuro de hexadeciltrimetil amonio [HDTMA] para eliminar iones fluoruro en agua potable lo llevo a cabo Asgari *et al.* en el año 2012. El análisis de los espectros de difracción de rayos X mostraron que el mayor componente del tepojal natural es el SiO₂ seguido de Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃, CaO, Na₂O y MgO. Mediante el método BET determinaron los siguientes valores correspondientes al tepojal no modificado área superficial específica 13.77 m², volumen total de poro 0.0052 cm³/g y diámetro medio del poro 15.297 nm. El tepojal modificado arrojó los siguientes resultados área superficial específica 11.79 m², volumen total de poro 0.0041 cm³/g y diámetro medio del poro 23.2 nm.

Con respecto al efecto que produce la carga de HDTMA en el tepojal en la adsorción observaron que para 0.5-3 mmol/L el 55-98% del surfactante fue adsorbido por el tepojal. Con 2 mmol/L de HDTMA se logró la carga óptima para remover el 92.5% de iones fluoruro en solución CO un tiempo de contacto de 20 minutos. Los datos experimentales de la carga optima de HDTMA en el tepojal se ajustaron a la isoterma de Langmuir. Por otra parte, de los experimentos para conocer el efecto del pH de la solución en el rango 3-10 encontraron que a un pH de 6 lograron la mayor remoción de iones fluoruro estableciendo este valor de pH como el pH óptimo de adsorción. En el caso del efecto que produce la dosis de TPJ-S en la adsorción experimentaron con un rango de 0.15 a 2. g/L. Encontraron que a una dosis de 0.5 g/L de TPJ-S con 30 minutos de contacto logran remover hasta un 97% de iones fluoruro estableciendo esta dosis como la óptima. El ajuste de los datos cinéticos lo hicieron con mejores resultados con el modelo cinético de pseudo segundo orden con un tiempo de contacto de 30 minutos donde alcanzaron el equilibrio. El coeficiente de correlación que obtuvieron de este ajuste fue de 0.999. Además, calcularon el error relativo promedio (ERP=6.47%) junto con la desviación estándar normalizada (DEN=7.67%) a partir del modelo cinético de pseudo segundo orden hallando que son los más bajos respaldando el mejor ajuste de los datos cinéticos. La capacidad de adsorción que calcularon a partir de este modelo cinético fue de 19.3 mgF⁻/g siendo muy cercano al obtenido experimentalmente de 19.15 mgF⁻/g. Con respecto al ajuste que realizaron de los datos experimentales de isotermas determinaron que el mejor ajuste fue con el modelo de isoterma de Langmuir con R²= 0.999. El resultado se respaldó con los estudios desviación estándar porcentual de Marquardt (DEPM=4.11%) y la función error hibrida (FEH=3.5%) mostrando ser los más bajos. Con el fin de explicar y confirmar el mecanismo de adsorción determinaron los valores de los parámetros termodinámicos. El valor de ΔG° fue negativo indicando un proceso de adsorción espontaneo. Con respecto a ΔH° el parámetro mostro un valor positivo característico de una adsorción endotérmica. Por último, el cálculo de ΔS° arrojó un valor positivo propio de un aumento en la aleatoriedad en la interface del TPJ-S. también calcularon la probabilidad de adhesión con un resultado muy cercano a cero, indicativo de que el proceso de adsorción se lleva a cabo a través de un mecanismo de quimisorción.

En el año 2005 el investigador Akbal. F. empleo tepojal pretratado con el bromuro de hexadecil trimetil amonio [HDTMA] y con el cloruro de bencil dimetil tetradecil amonio [BDTDA], dos tipos de surfactantes catiónicos, con el fin de eliminar fenol y 4-cloro fenol presentes en solución acuosa. También determinaron la composición química del tepojal empleado con ayuda del método de espectrometría de la fluorescencia de rayos X. A partir de los resultados que obtuvieron observaron que la mayoría de los componentes del tepojal natural eran óxidos de Si, Ca, Al, K, Na, Mg, Cr, S, Zn, P, Fe y Mn. Al investigar el efecto de la concentración inicial del fenol y el 4-clorofenol sobre la cantidad adsorbida por el TPJ-HDTMA y el TPJ-BDTDA hallaron que al incrementar la concentración del fenol y el 4-clorofenol se incrementa la fuerza impulsora de la transferencia de masa que a su vez aumenta la velocidad de difusión. Dentro de los experimentos de isotermas de adsorción pudieron comprobar que el tepojal que no modificaron lograba un nivel muy bajo en la remoción de fenol y 4-cloro fenol. Al continuar con el ajuste de los datos de isotermas experimentales determinaron que el modelo de isoterma Freundlich consiguió la mejor descripción de las relaciones de equilibrio. Así, para el TPJ-HDTMA los parámetros de isoterma correspondientes son de $K_{\text{fenol}}=0.0269$, $n_{\text{fenol}}=0.9792$, $R^2_{\text{fenol}}=0.9953$, $K_{\text{f 4-clorofenol}}=0.05269$, $n_{\text{4-clorofenol}}=0.5355$, $R^2_{\text{4-clorofenol}}=0.9962$. El ajuste al modelo Freundlich de los datos experimentales en el equilibrio obtenidos con el TPJ-BDTDA obtuvieron los siguientes parámetros con los valores siguientes $K_{\text{fenol}}=0.0399$, $n_{\text{fenol}}=0.07297$, $R^2_{\text{fenol}}=0.09928$, $K_{\text{f 4-clorofenol}}=0.4852$, $n_{\text{4-clorofenol}}=0.4454$, $R^2_{\text{4-clorofenol}}=0.9966$. Los distintos valores de n sugieren que se da una quimisorción a nivel de la superficie de los materiales adsorbentes TPJ-BDTDA y TPJ-HDTMA. Al realizar un análisis de remoción entre el fenol y el 4-clorofenol concluyeron que tanto el TPJ-HDTMA como el TPJ-BDTDA adsorbieron una mayor cantidad del 4-clorofenol debido a su baja solubilidad en agua (hidrofóbico) lo que aumento las interacciones hidrofóbicas entre adsorbente y adsorbato. También compararon la capacidad de adsorción del TPJ-HDTMA y el TPJ-BDTDA respecto al fenol y el 4-clorofenol concluyendo que el TPJ-HDTMA presenta la mayor capacidad de adsorción al poseer un surfactante con la cadena principal más larga con respecto al BDTDA.

2 PARTE EXPERIMENTAL

La metodología empleada para el desarrollo experimental de la sorción de iones fluoruro en solución por medio del composito Q-TPJ-AI 15% se muestra en la figura 2.1.

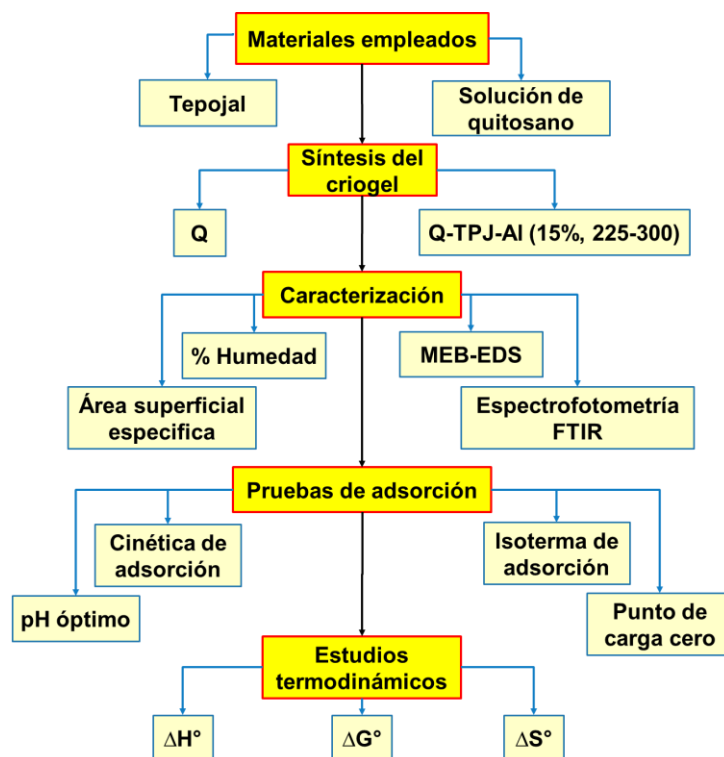


Figura 2.1 Metodología seguida en la experimentación.

2.1 Materiales y químicos.

En la figura 2.2 se muestran alguno de los reactivos de grado analítico empleados en la experimentación. El quitosano empleado en los experimentos tiene un peso molecular medio con un 81.98% de desacetilación de la marca América Alimentos. El tepojal se obtuvo de la región de Calimaya perteneciente al Estado de México. Como entrecruzante se utilizó etilenglicol diglicidil éter al 50% de la marca Tokyo Chemical Industry.

Para la preparación de las soluciones se empleó ácido acético glacial J.T. Baker, fluoruro de sodio marca Meyer, sulfato de aluminio J. T. Baker, hidróxido de sodio marca Macron, cloruro de sodio J. T. Baker y agua desionizada.

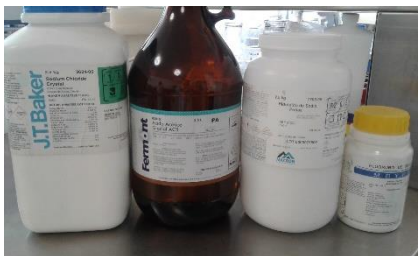


Figura 2.2 Reactivos químicos.

2.2 Preparación y acondicionamiento del tepojal con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

El tepojal se trituró empleando un mortero de porcelana para luego hacerlo pasar entre los tamices con un tamaño de malla de 200-325, mostrados en la figura 2.3, obteniendo un diámetro de partícula entre 0.074 y 0.044 mm.



Figura 2.3 Tamices con tamaño de malla 200-325.

A continuación, el material obtenido se agregó a una solución de sulfato de aluminio con una concentración 0.5 M dejándose esta mezcla en contacto durante 24 horas aproximadamente a 21 °C permitiendo una agitación orbital suave, mostrado en la figura 2.4.

Al término de este periodo de tiempo se sometió al tepojal ya acondicionado a una serie de lavados usando agua desionizada para este propósito y posteriormente fue secado a una temperatura de 100°C por un lapso de 24 horas. El pH del proceso de acondicionamiento fue de 4.0. Una vez seco se dejó enfriar y se almacenó en un recipiente con cierre hermético.



Figura 2.4 Mezcla tepojal- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

2.3 Preparación de la solución polimérica.

La preparación se llevó a cabo disolviendo quitosano en polvo en una solución de ácido acético 0.4 M con la ayuda de un agitador con una velocidad de 200 rpm a temperatura ambiente hasta su completa disolución. En la figura 2.5 se muestra la solución de quitosano ya preparada. A continuación, la mezcla se sometió a un proceso de entrecruzamiento mediante la adición de etilenglicol diglicidil éter bajo una atmósfera de nitrógeno por 6 horas a 25°C.



Figura 2.5 Disolución de quitosano.

2.4 Síntesis de las perlas de criogel Q y Q-TPJ-Al.

El método utilizado aquí es el descrito por García-González, *et al.*, en 2014 con una pequeña variación. El tepojal acondicionado con aluminio se adicionó a la solución de quitosano entrecruzado manteniendo la solución con una agitación constante de 200 rpm a temperatura ambiente. La cantidad de tepojal acondicionado agregado a la solución de Q fue de 0.87g que representa el 15% del total.

El proceso de obtención de las perlas se llevó a cabo en dos etapas. En primer lugar, la congelación (figura 2.5) de las pequeñas gotas de la solución de Q y Q-TPJ-Al, respectivamente por inmersión en aire líquido. En la segunda etapa se realizó el secado del material mediante el equipo de liofilización Heto DRYWINNER propiedad del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares cuyas condiciones de operación fueron de -70°C y 0.020 mbar por 48 horas.



Figura 2.6 Liofilización de criogeles Q-TPJ-AI 15%.

Los criogeles Q-TPJ-AI al 15% secos se agregaron a un matraz se lavaron con agua desionizada por periodos de 30 minutos 3 o 4 veces con agitación magnética a 100 rpm y temperatura ambiente.

2.5 Porcentaje de humedad.

El porcentaje de humedad se determinó tanto para los criogeles del composito Q-TPJ-AI al 15% como para los criogeles de Q. Para este cálculo primero se pesaron los materiales sintetizados húmedos y posteriormente se llevaron al desecador (figura 2.7) a condiciones de vacío dejándose durante 48 horas, al término de este periodo de tiempo se volvieron a pesar los materiales y se regresaron al desecador para que permaneciera por otras 24 horas.



Figura 2.7 Secado de criogeles Q-TPJ-AI 15%.

Finalizado este tiempo se volvieron a pesar, observándose que no hubiera variación en la medición del peso. Los registros de ambos pesos, húmedo y seco se utilizaron para ser sustituidos en la siguiente ecuación para el cálculo del porcentaje de humedad.

$$\%H = \frac{(Wh - Ws)}{Wh} * 100 \quad 2.1$$

Los resultados obtenidos sirvieron para calcular el peso en masa seca de material sintetizado a utilizar en las distintas pruebas de adsorción.

2.6 Punto de carga cero.

Para llevar a cabo la determinación del punto de carga cero del criogel Q-TPJ-AI 15% se realizó el experimento por triplicado empleando soluciones de NaCl 0.1 M con el pH ajustado en el rango de 2 a 11. Para cada una de las pruebas se empleó 0.5 g del criogel sintetizado que se adicionó a cada una de las soluciones de NaCl con los distintos valores de pH.

El tiempo de contacto entre los criogeles y las soluciones fue de 24 horas manteniéndose en agitación orbital a 200 rpm a 30°C. Al término del periodo de tiempo se filtraron las soluciones y se les midió el pH final. Para llegar a la determinación del punto de carga cero es necesario conocer el cambio de pH experimentado por cada una de las pruebas realizadas. El cambio en el pH se calculó con la siguiente ecuación:

$$\Delta pH = pH_f - pH_i \quad 2.2$$

Con los valores obtenidos se trazó la gráfica de pH_i vs. ΔpH para poder identificar el punto de intersección que corresponde a $\Delta pH=0$ donde se ubica el punto de carga cero.

2.7 Pruebas de caracterización.

2.7.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS).

Se seleccionaron perlas del criogel Q-TPJ-AI 15% para ser analizadas mediante MEB-EDS. Con el fin de obtener la suficiente información de la morfología que presenta la superficie de los criogeles sintetizados. Estos se analizaron secos y se seccionaron transversalmente para poder acceder a su morfología interna.

Las muestras debido a sus características orgánicas no conductoras fueron sometidas a un tratamiento de recubrimiento con oro



Figura 2.8 Equipo para revestimiento metálico.

El instrumento utilizado para el recubrimiento fue un DENTON VACUUM SPUTTER COATER, mostrado en la figura 2.8, también propiedad del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Las muestras se colocaron sobre una cinta adhesiva conductora doble faz de carbón y se introdujeron en la cámara del equipo a una presión de 250 mtorr y una corriente de 30 mA durante 120 segundos.

Posteriormente son llevadas a la cámara de muestras del microscopio electrónico de barrido de la serie JSM-6610LV (figura 2.9) para su observación y análisis cualitativo-cuantitativo mediante el sistema de espectrometría de la dispersión electrónica que tiene acoplado.

Como condiciones de trabajo para la obtención de las micrografías del microscopio electrónico de barrido se estableció una distancia de trabajo de 10mm, aperturas de las lentes electrónicas finales x30-x1000, diámetro del haz de electrones SS40 y un voltaje de aceleración 20kV para poder obtener imágenes de electrones secundarios.



Figura 2.9 Microscopio electrónico de barrido

2.7.2 Determinación del área superficial específica (método BET).

Para conocer el área superficial específica del criogel Q-TPJ-AI se usó el equipo Belsorp max de la marca Bel Japan inc., junto con una unidad de degasificación que son propiedad del Instituto Tecnológico de Toluca (figura 2.10). La temperatura para este propósito se estableció en los 200°C. Para realizar el análisis se requirieron una balanza analítica, celdas de cristal, un embudo para filtración de vidrio cuello largo, guantes de látex y nitrógeno líquido.



Figura 2.10 Instrumento para la medición del área superficial específica.

2.7.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Los espectros de los materiales se obtuvieron con el Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, con dispositivo ATR constituido por diamante marca Agilent. Modelo Varian 640-IR mostrado en la figura 2.11.



Figura 2.11 Espectrómetro IR por transformada de Fourier.

El análisis se realizó en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , en modo de análisis de transmitancia. Se llevaron a cabo 32 escaneos y una resolución de 4.0 cm^{-1} .

2.8 Pruebas de sorción.

Las pruebas de sorción abarcan al pH óptimo de sorción, cinéticas e isotermas de sorción. A continuación, se describe cada una de ellas.

2.8.1 pH óptimo de sorción.

En esta etapa del proceso de sorción se determinó el comportamiento de adsorción del material adsorbente que se sintetizó previamente a diferentes valores de pH con el fin de determinar el valor de pH que permitiera la máxima capacidad de adsorción.

Para todas las pruebas programadas con el material sorbente sintetizado se establecieron las condiciones de operación del sistema de sorción por lotes con un pH en un rango de 3 a 7, temperatura de 30°C, velocidad de agitación de 200 rpm, presión atmosférica, volumen de solución problema de 5 mL con una concentración de 5 mg/L de iones fluoruro, 0.002 g de material adsorbente en masa seca, un tiempo de contacto de 48 horas y por triplicado.

Al término del tiempo de contacto se filtraron las muestras, además se midió el pH final de la solución y se tomó de cada prueba una alícuota que se combinó con una solución de TISAB II para poder medir la concentración final de iones fluoruro con ayuda de un electrodo de ion selectivo.

2.8.2 Cinética de sorción.

El valor de pH con el que se trabajó en estos ensayos fue seleccionado del pH óptimo de adsorción. La cinética de adsorción se determinó por triplicado para las temperaturas de 10°C, 25°C y 50°C. Los tiempos de contacto seleccionados fueron de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240, 360, 480, 960 y 1440 minutos.

Además, se utilizaron 0.002 g de masa seca del criogel por 5 mL de una solución de iones fluoruro con una concentración inicial de 5mg/L y se mantuvieron las muestras en agitación a 200 rpm. Al finalizar cada uno de los tiempos establecidos se filtraron las soluciones para separar el material adsorbente de la solución y facilitar la medición de la concentración de iones fluoruro residual.

Con el resultado de la concentración de iones fluoruro final se procedió a determinar la capacidad de adsorción aplicando la ecuación 1.1 para cada uno de los tiempos de contacto de la cinética. Con ayuda del programa de análisis y gráficos OriginPro 8.1 se ajustaron los datos obtenidos de la cinética a los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden, Elovich, modelo para difusión de película líquida y modelo de difusión intrapartícula expresados por las ecuaciones 1.5, 1.3, 1.6, 1.7 y 1.9 respectivamente.

2.8.3 Isoterma de adsorción.

Con el fin de conocer el comportamiento en el equilibrio del sistema de adsorción se ejecutaron un conjunto de experimentos que se hicieron por triplicado. Se prepararon utilizando 5 mL de una solución de iones fluoruro con las siguientes concentraciones de iones fluoruro 1, 5, 8, 10, 20, 50, 80, 100, 200, 400, 500, 600, 800 y 1000 mg/L y se les agregó 0.002g de masa seca del criogel Q-TPJ-AI 15%.

Se fijaron tres series de experimentos cada uno con una temperatura diferente siendo estas de 10, 25 y 50°C, un pH de las soluciones de fluoruro de 6, un tiempo de contacto de 8 horas y una velocidad de agitación de 200 rpm. Finalizado el tiempo de reacción en el sistema de adsorción las pruebas se filtraron y de la solución filtrada se midieron las concentraciones finales de iones fluoruro con la técnica de ion selectivo.

Los datos obtenidos de los resultados de adsorción son ajustados a los modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Sips, ecuaciones 1.12, 1.10 y 1.13 respectivamente.

2.9 Parámetros termodinámicos.

Este tipo de estudios son necesarios para explicar y confirmar el mecanismo por el cual se da la sorción de iones fluoruro en nuestro sistema experimental. En este estudio están considerados los parámetros termodinámicos siguientes el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG° , el cambio de entalpia estándar, ΔH° , y el cambio de entropía estándar, ΔS° . El cálculo de los valores de estos parámetros se llevó a cabo mediante el empleo de las ecuaciones termodinámicas 1.15 a 1.18 mencionadas anteriormente.

3 Resultados y conclusiones.

3.1 Acondicionamiento del tepojal.

Una revisión visual del tepojal acondicionado con aluminio revela que las características físicas macroscópicas no se ven modificadas por el proceso de acondicionamiento.

El tepojal acondicionado presenta un aspecto exactamente igual a simple vista que el tepojal natural en su color, textura y tamizado, como se muestra en la figura 3.1. Además, no se ve afectada la rapidez con que se mezcla y disgrega en la solución de quitosano.



Figura 3.1 Tepojal. a) natural y b) acondicionado.

3.2 Preparación del polímero base.

En esta etapa del proceso de síntesis se disuelve con mayor facilidad el polvo de quitosano en la solución de ácido acético cuando el polvo se agrega en pequeñas cantidades, pero continuamente y la solución se mantiene bajo los efectos de una agitación constante a temperatura ambiente.

Por otro lado, la mejor estabilidad de la estructura entrecruzada, sin agregar una cantidad excesiva de entrecruzante, se logra añadiendo un 2% p/p de etilenglicol diglicidil éter a la solución de quitosano. Con esta cantidad de entrecruzante se logra que la perla de criogel alcance un notable hinchamiento sin llegar a fragmentarse o disolverse al entrar en contacto con soluciones ácidas permitiendo su ulterior uso sin problemas.

3.3 Síntesis del criogel Q-TPJ-AI 15%.

Al hacer una revisión visual y comparar los criogeles de Q-TPJ-AI 15% y quitosano no se aprecian diferencias significativas en su textura, aspecto y color (figura 3.2). Ambos criogeles son de color blanco y de estructura porosa blanda con una superficie tersa y lisa al tacto. Su baja densidad permite que floten al ser depositados en el agua, pero transcurrido algún tiempo comienzan a absorber agua y se hinchan.

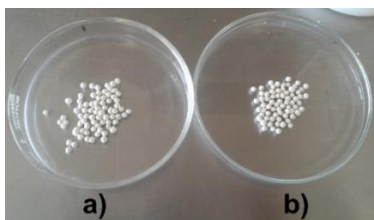


Figura 3.2 Criogeles. a) quitosano y b) Q-TPJ-AI 15%.

3.4 Porcentaje de humedad.

Los resultados de los porcentajes de humedad para el quitosano y Q-TPJ-AI 15% se presentan a continuación en la tabla 3-1.

Tabla 3-1 Porcentajes de humedad.

TIPO DE MUESTRA	PESO PROMEDIO INICIAL (3 perlas)	PESO PROMEDIO FINAL (3 perlas)	%H
QUITOSANO	0.09	0.0009	98.95
Q-TPJ-AI 15%	0.15	0.0017	98.83

A partir de los porcentajes de humedad se aprecia que se da una mínima disminución en el porcentaje de humedad del criogel Q-TPJ-AI 15% en comparación con el criogel de quitosano indicando una reducción en su capacidad de hinchamiento con la consecuente reducción de tamaño de poro por la disminución del volumen de la perla de criogel. Sin embargo, esta disminución del porcentaje de humedad no necesariamente afecta a su rendimiento en la adsorción de adsorbato al suponer que el compuesto presenta un mayor número de sitios activos proporcionados por el tepojal acondicionado que fue incorporado físicamente a la estructura polimérica del quitosano.

3.5 Punto de carga cero.

Se obtuvo la gráfica de pH_i vs. ΔpH que se muestra en la figura 3.3 donde el punto de carga cero para el criogel Q-TPJ-Al 15% corresponde a un pH de 6.4. Este valor de pH corresponde al punto de carga cero en donde la superficie tiene una carga neutral neta.

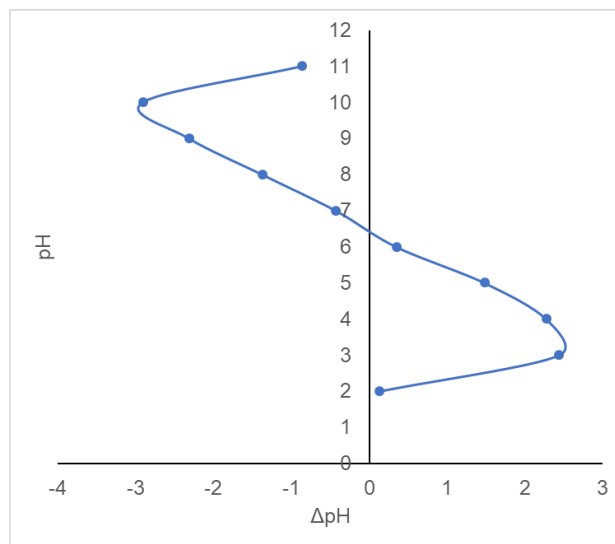


Figura 3.3 Punto de carga cero del criogel Q-TPJ-Al 15%.

De esta manera se puede asumir que por debajo de un pH 6.4 iones hidrógeno ocupan la superficie del criogel Q-TPJ-Al 15% dando como resultado una superficie con carga positiva. Al posicionar el valor de pH por encima de 6.4 los iones hidrógeno abandonan la superficie del adsorbente e ingresan a la solución con un pH alcalino produciendo una superficie negativamente cargada. El punto de carga cero del criogel de quitosano ya no se determinó.

3.6 Pruebas de caracterización.

3.6.1 Microscopia electrónica de barrido con espectrometría de energía dispersiva.

En primer lugar, se muestran las micrografías de los criogeles de quitosano a los cuales se les realizó un corte transversal que permitiera observar su estructura interna mediante acercamientos diferentes del objetivo.

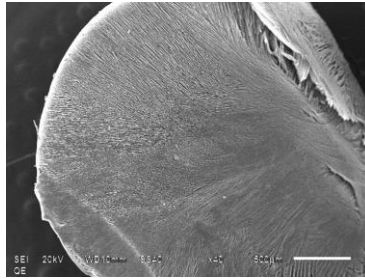


Figura 3.4 Micrografía con aumento x40 del corte transversal en criogel Q.

La figura 3.4 muestra la micrografía con un aumento x40 de la parte interior del criogel de quitosano. Se puede observar que esta zona del criogel está formada por una estructura laminar porosa uniforme a todo largo y ancho de la sección transversal, aunque el corte efectuado sobre el material lo hace parecer distinto.

Al realizar una ampliación de x500 a la micrografía anterior se obtiene una imagen, como la mostrada en la figura 3.5, donde se puede observar como las láminas adyacentes en la estructura interna del quitosano están unidas por una red de paredes pertenecientes a los poros que se encuentran distribuidas uniformemente en esta zona.

Sin embargo, existen algunos sitios donde esta continuidad estructural se pierde ocasionando una deformación en la estructura original perteneciente al poro. Este efecto se manifiesta en forma de poros de mayor tamaño que se producen posiblemente durante la manipulación de la muestra.

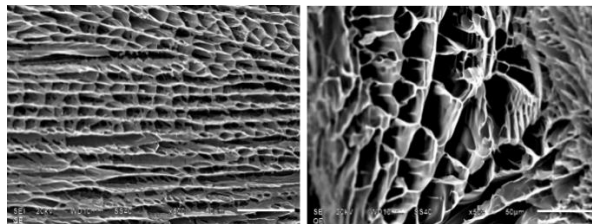


Figura 3.5 Micrografía de la sección transversal del criogel quitosano con acercamiento x500.

Por otro lado, los poros en el criogel de quitosano presentan una gran profundidad.

La figura 3.6 es la micrografía a x30 de la estructura interna de la perla del criogel Q-TPJ-AI 15% que presenta una morfología que está formada por una estructura laminar porosa uniforme a todo lo largo y ancho de la sección transversal.

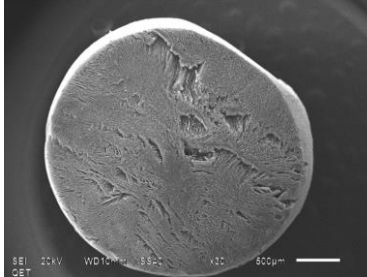


Figura 3.6 Sección transversal del criogel Q-TPJ-AI 15%.

Al realizar un aumento de x500 a esta sección transversal, como se muestra en la figura 3.7, se revela la matriz porosa del Q-TPJ-AI 15% que en comparación con la del criogel de quitosano es muy similar.

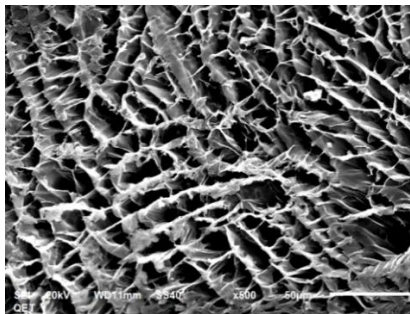


Figura 3.7 Aumento x500 de la sección transversal del criogel Q-TPJ-AI 15%.

También se aprecian partículas que probablemente son del tepojal acondicionado que está incorporado en las paredes y bordes de la matriz porosa del criogel.

Los resultados de los porcentajes en peso y atómico de cada elemento obtenidos mediante el análisis EDS efectuado al criogel de quitosano mostraron de acuerdo con la tabla 3-2 que el C, N y oxígeno son los elementos más abundantes tanto en peso como en términos de átomos.

Tabla 3-2 Porcentajes en peso y atómico del quitosano.

Elemento	%Peso	%Atómico
C K	45.72	52.53
N K	6.51	6.41
O K	47.44	40.92
S K	0.00	0.00
Cl K	0.34	0.13
Total	100.00	

En el espectro de rayos X (figura 3.8) generado a partir del área transversal del criogel de quitosano escaneada por el microscopio electrónico de barrido se observa que se generó a partir de la capa electrónica K. Se observa que el elemento carbono es el elemento que presenta la mayor cantidad de rayos X recibidos y procesados por el detector al posicionarse como espectro más alto. Por otro lado, el cloro es el menor de estos espectros debiendo su presencia a posibles impurezas en el quitosano comercial.

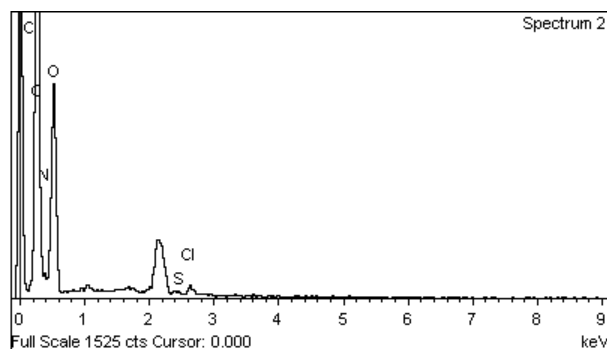


Figura 3.8 Espectro de rayos X resultante del criogel de quitosano.

En el caso del criogel Q-TPJ-Al 15% su análisis EDS cualitativo-cuantitativo arroja resultados mostrados en la tabla 3-3 que permiten determinar la magnitud en el cambio que experimenta su composición químico-estructural por la presencia del tepojal acondicionado. La comparación de estos resultados con los del criogel de quitosano permite identificar los cambios que se están buscando mediante la síntesis del compuesto. De este modo, se identifican como nuevos elementos constituyentes al Na, Al, Si, Ca y Fe.

La presencia del aluminio es un buen pronóstico químico estructural para la nueva composición del composito sintetizado. El porcentaje en peso del aluminio se presenta en una proporción muy parecida a la del sodio y ligeramente por debajo del calcio, fierro y silicio.

Tabla 3-3 Porcentajes peso/átomo de elementos en el criogel Q-TPJ-Al 15%.

Elemento	%Peso	% Atómico
C K	48.9	57.08
N K	6.89	6.74
O K	40.36	34.55
Na K	0.36	0.22
Al K	0.38	0.19
Si K	1.00	0.49
S K	0.00	0.00
Cl K	0.45	0.17
Ca K	0.71	0.29
Fe K	0.96	0.28
Total	100	

El análisis EDS que se practicó al criogel Q-TPJ-Al 15%, mostrado en la figura 3.9, se pueden apreciar las bandas espectrales de los rayos X de algunos de los nuevos elementos. De nueva cuenta, el carbono sobresale sobre los demás elementos constituyentes, aunque ahora aparece la banda espectral correspondiente al aluminio debido muy probablemente al acondicionamiento de que fue objeto el tepojal natural.

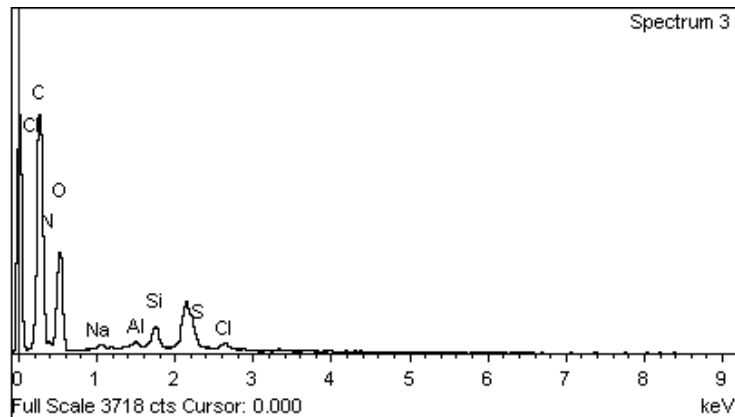


Figura 3.9 EDS del criogel Q-TPJ-Al 15%.

3.6.2 Determinación del área superficial específica (método BET).

En la tabla 3-4 se muestran los resultados obtenidos por el método BET para los sorbentes TPJ, TPJ-AI, Q y Q-TPJ-AI.

Tabla 3-4 Valores de las propiedades físicas obtenidas por el método BET.

	TPJ	TPJ-AI	Q	Q-TPJ-AI
$a_s, \text{BET} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	3.59	2.83	6.95	6.41
Volumen de poro total $[\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$	0.0058	0.0048	0.0118	0.0087
Diámetro de poro promedio [nm]	6.46	6.74	6.78	5.45

Al revisar los resultados obtenidos del análisis realizado por el equipo sobre la medición del área superficial, correspondientes a las cuatro muestras de materiales empleados en la síntesis del composito Q-TPJ-AI 15%, se puede apreciar que se dan ciertos cambios en las características físicas de los materiales base del composito sintetizado.

En el caso de TPJ no acondicionado se da una disminución tanto en su área superficial específica como en su volumen de poro total cuando es sometido al proceso de acondicionamiento con la sal de aluminio. Esta situación también se repite en el criogel de quitosano después de ser combinado con el TPJ-AI 15%.

La disminución tanto en el área de superficie específica como en el volumen de poro total probablemente se deba a la obstrucción de canales y poros en el TPJ por el aluminio agregado.

En el caso del diámetro de poro promedio aumenta en el tepojal posiblemente porque se bloquean los poros de diámetro pequeño durante el acondicionamiento. La situación para el quitosano es diferente esto seguramente se debe a una distribución homogénea del tepojal acondicionado sobre toda la estructura porosa del quitosano.

3.6.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

Se realizó el análisis por espectrofotometría de IR por transformada de Fourier a los criogel Q y Q-TPJ-Al 15% antes y después del proceso de adsorción. En la figura 3.10 se muestran las bandas de IR del criogel quitosano.

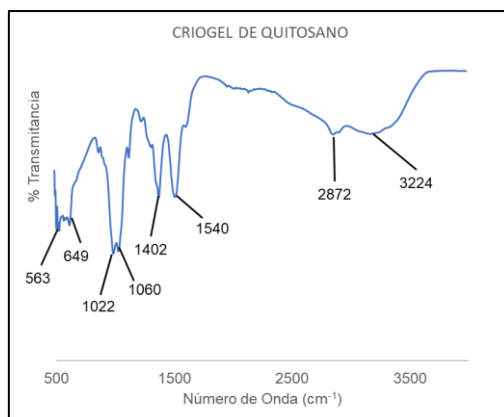


Figura 3.10 Espectro de infrarrojo del criogel de quitosano entrecruzado antes del proceso de adsorción.

Las bandas IR en el rango de 3750 a 3000 cm^{-1} que aparecen en el espectro del quitosano se deben a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH que se traslapan con la vibración de estiramiento del grupo NH. La banda que se encuentra en el número de onda en 2920 cm^{-1} se debe a la vibración del enlace C-H en el grupo funcional $-\text{CH}_2$ a 2875 cm^{-1} y en el grupo funcional $-\text{CH}_3$ a 2875 cm^{-1} .

Las vibraciones que producen los enlaces del carbonilo, 1545 cm^{-1} , en el grupo funcional amida se dan en el rango que va de 1680 a 1480 cm^{-1} rango en el cual también aparecen espectros de absorción de las vibraciones de los grupos amino protonados, 1406 cm^{-1} .

Las bandas de absorción generadas en el rango de 1160 a 1000 cm^{-1} provienen de las vibraciones de CO de un puente de oxígeno formado por desacetilación del quitosano. En el rango que va de 1080 a 1025 cm^{-1} del espectro IR se forman bandas de absorción por las vibraciones del COH, COC, CH₂OH del anillo. Por último, la banda formada alrededor de los 890 cm^{-1} es producida por la agitación de la estructura sacárida del quitosano.

En la figura 3.11 se presenta el espectro IR del tepojal acondicionado con aluminio en dicha figura se puede observar en el rango de número de onda que abarca de 1055 a 785 cm^{-1} existen bandas de absorción debidas a la vibración de estiramiento de los enlaces Si-O-Si y a la vibración de flexión de los enlaces Si-O.

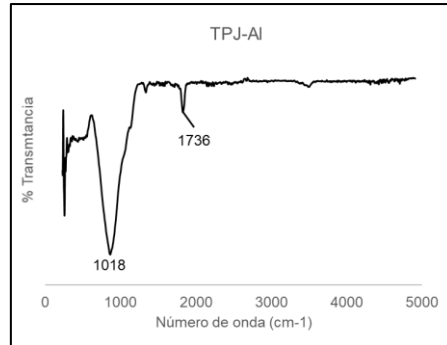


Figura 3.11 Espectro de infrarrojo Bandas del tepojal acondicionado.

El pico que se observa en 1736 cm^{-1} se debe probablemente a la vibración de flexión del enlace H-O-H de las moléculas de agua adsorbidas. Los espectros IR de los criogeles quitosano y Q-TPJ-AI 15% casi son idénticos únicamente con una pequeñísima variación en las longitudes de los picos conservándose intacto el espectro IR de absorción del quitosano entrecruzado. La figura 3.12 muestra lo mencionado. Las bandas del quitosano entre 1020-1070 cm^{-1} debidas a COH, COC y CH₂OH se superponen a la banda que genera el tepojal acondicionado en 1029 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-Si como se observa en el rango de número de onda 1020-1070 cm^{-1} del espectro de absorción IR generado por el criogel Q-TPJ-AI 15%.

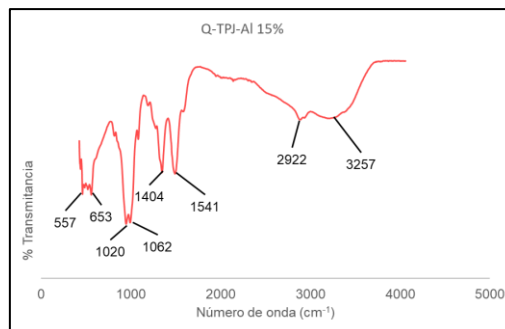


Figura 3.12 Espectro de infrarrojo generado por el criogel Q-TPJ-AI 15%.

En el caso de los criogeles de Q-TPJ-AI 15% sin sorber y sorbido utilizados en el proceso de sorción las bandas de absorción que generan cambian en algunos sectores del espectro IR original como se puede apreciar en la figura 3.13.

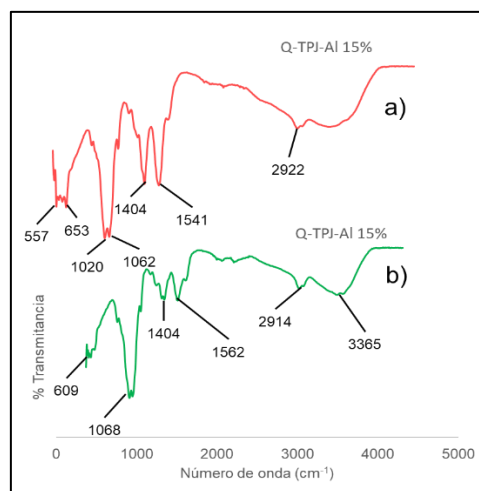


Figura 3.13 Espectros de infrarrojo de los criogeles de Q-TPJ-AI 15% a) sin sorber y b) sorbido.

Las bandas espectrales también sufren un desplazamiento hacia arriba sobre el eje del % de transmitancia experimentando un encogimiento pudiéndose observar como un espectro se posiciona por encima del otro, pero sin un cambio notable respecto al número de ondas.

Ambos espectros sufren la desaparición de los picos ubicados en 1404 cm^{-1} y 1541 cm^{-1} correspondientes a los grupos funcionales de los grupos amino protonados y a los enlaces carbonilo respectivamente (Silva et al., 2012).

3.7 Pruebas de adsorción.

3.7.1 pH óptimo de adsorción.

Para esta prueba se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en las tablas 3-5 y 3-6 para los criogeles de quitosano y Q-TPJ-AI 15% respectivamente en función del pH inicial en un rango de 3 a 7. Para el caso del criogel de quitosano en la tabla 3-5 la menor concentración final de iones fluoruro se logra a un pH de 3 con un valor de 3.51 mg/L . En los valores de pH siguientes la concentración final de adsorbato se encuentra en el rango de $4.09\text{-}4.29\text{ mg/L}$.

Tabla 3-5 pH óptimo de sorción para el criogel quitosano.

QUITOSANO			
[F ⁻] _{inicial}	pH _{inicial}	[F ⁻] _{final}	q _t
5	3	3.51	3.73
5	4	4.24	1.89
5	5	4.23	1.94
5	6	4.09	2.27
5	7	4.29	1.77

El proceso de adsorción exhibe una variación al emplear el criogel de Q-TPJ-AI 15% puesto que el cambio que experimenta la concentración final de iones fluoruro es más evidente en aquellos valores de pH correspondientes a 3 y 7, mostrados en la tabla 3-6. En el pH de 3 se obtiene la concentración final de adsorbato más baja.

Tabla 3-6 pH óptimo de sorción para el criogel Q-TPJ-AI 15%.

Q-TPJ-AI 15%		
pH _{inicial}	[F ⁻] _{final}	q _t
3	1.27	9.83
4	1.67	8.83
5	1.60	9.00
6	1.57	9.08
7	2.07	7.83

En el caso del Q-TPJ-AI 15% el comportamiento del sistema de adsorción tiende a dejar como una concentración final de fluoruros en solución entre 2 mg/L y 1.3 mg/L. Existe un incremento en la adsorción a un pH de 3 probablemente debido al cambio en la carga eléctrica superficial de grupos funcionales susceptibles de ser protonados. La carga adquirida por grupos amino en un pH de 7 en la estructura del quitosano no es tan favorable como en el pH de 3 provocando una disminución en la cantidad de fluoruros adsorbidos.

Sin embargo, de las gráficas mostradas en la figura 3 para el caso concreto del criogel Q-TPJ-AI 15% al evaluar el valor final de la concentración del soluto en solución a un pH de 6 permite considerarlo como un buen resultado al compararlo con la tendencia que presentan de los demás datos de su gráfica y en específico al compararlo con el valor obtenido en el pH de 3, por lo que se eligió este valor como al que se realizarían los posteriores estudios de adsorción.

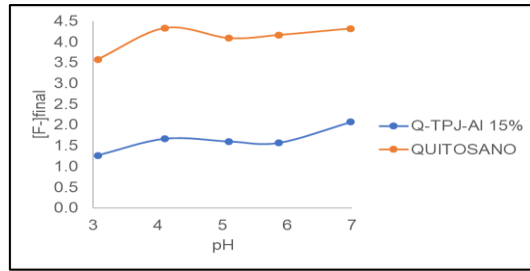


Figura 3.14 pH óptimo de adsorción Q vs. Q-TPJ-AI 15%.

3.7.2 Cinética de adsorción.

Los resultados de las mediciones efectuadas sobre las soluciones filtradas de cada una de las pruebas al término del proceso de adsorción permitieron conocer las concentraciones de iones fluoruro finales a diferentes tiempos y tres temperaturas diferentes. A partir de estas concentraciones finales se calcularon las capacidades de adsorción finales correspondientes. Los resultados de estas pruebas se presentan en la figura 3.15. El término q_t representa los miligramos de iones fluoruro removidos por gramo de criogel Q-TPJ-AI 15% al tiempo t .

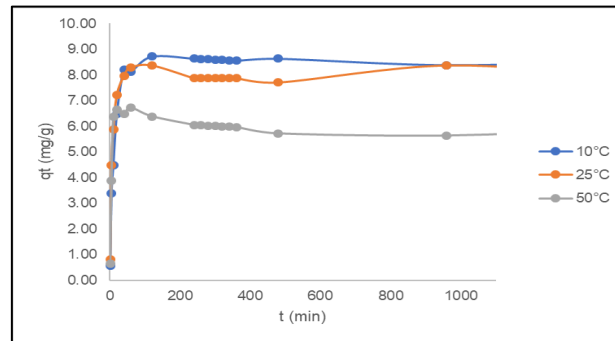


Figura 3.15 Cinéticas de adsorción a tres temperaturas del criogel Q-TPJ-AI 15%.

Al analizar el comportamiento de las tres cinéticas en función de la temperatura se observa que la velocidad de adsorción del sistema es afectada por el incremento de la temperatura. Así, el aumento de temperatura hace disminuir la capacidad de adsorción. Todas las cinéticas tienden al equilibrio por encima de los 480 minutos (8 horas) aunque consiguen diferentes capacidades de adsorción. Las capacidades máximas de adsorción logradas son 8.63 mg/g, 7.72 mg/g y 5.72 mg/g, a 10, 25 y 50 °C respectivamente.

Al comparar estos resultados obtenidos con los resultados sobre la remoción de iones fluoruro en solución logrados por otros investigadores y mencionados en la literatura se puede comparar el desempeño logrado por el compuesto Q-TPJ-AI 15%.

Mahvi y colaboradores en 2012 lograron remover 13.51 mg/g por cada 2g/L de tepojal, Dongre et al., en 2012 eliminaron 3.27 m/g empleando g/L de quitosano-circonio (IV), Sepehr et al., empleando tepojal acondicionado con H_2O_2 consiguieron la remoción de 11.765 mg/g y Li et al., en 2016 empleando 0.15 g/L eliminaron 13.10 mg/g.

Con los resultados anteriores se puede comprobar un mayor rendimiento de cada gramo del compuesto Q-TPJ-AI 15% por cada mg de iones fluoruro removidos de las soluciones acuosas.

3.7.2.1 Ajustes a modelos cinéticos.

I. Pseudo primer orden.

Los ajustes de los datos cinéticos a las tres temperaturas para este modelo se muestran a continuación en la figura 3.16.

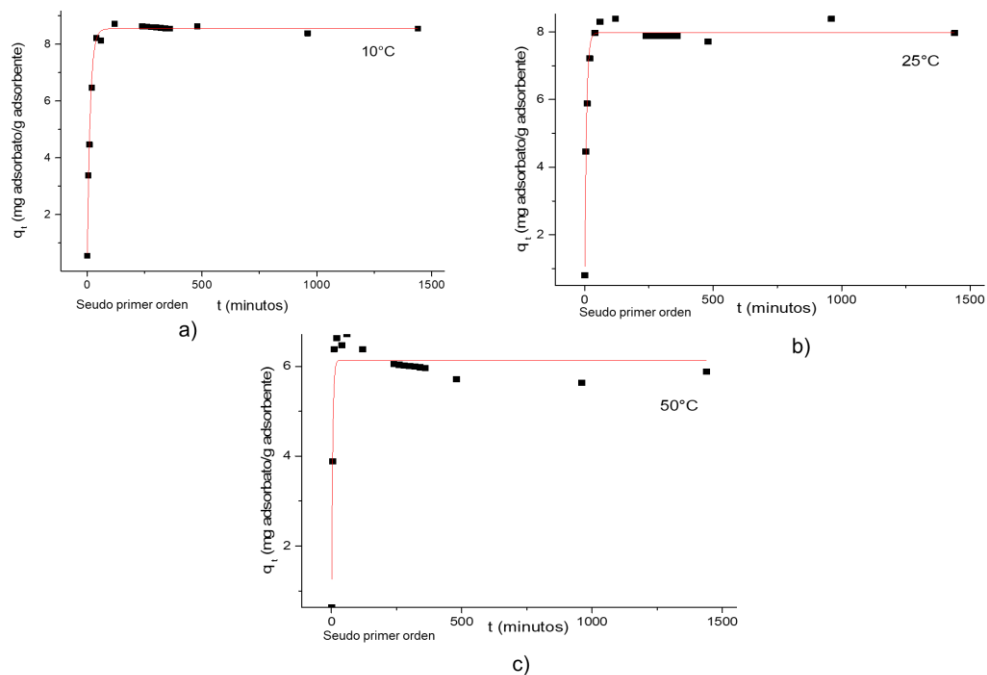


Figura 3.16 Datos cinéticos del criogel Q-TPJ-AI 15% ajustados al modelo de pseudo primer orden, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.

En la tabla 3-7 se presentan los valores de los parámetros obtenidos del ajuste al modelo de pseudo primer orden.

Tabla 3-7 Parámetros de los ajustes al modelo de pseudo primer orden.

Seudo primer orden								
10°C			25°C			50°C		
K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
0.078	8.548	0.992	0.143	7.976	0.984	0.229	6.142	0.919

Los valores experimentales de q_e en general concuerdan con los valores calculados a partir del modelo de pseudo primer orden. En el caso de los coeficientes de correlación se observa que indican un buen ajuste a las temperaturas de 10°C y 25°C, sin embargo, a una temperatura de 50°C el valor de R^2 disminuye haciendo que el ajuste no sea adecuado (Azizian, 2004; Largitte & Pasquier, 2016b; Qiu et al., 2009).

II. Pseudo segundo orden.

En la figura 3.17 se exhiben los ajustes de los datos experimentales de las cinéticas de sorción al modelo cinético de pseudo segundo orden.

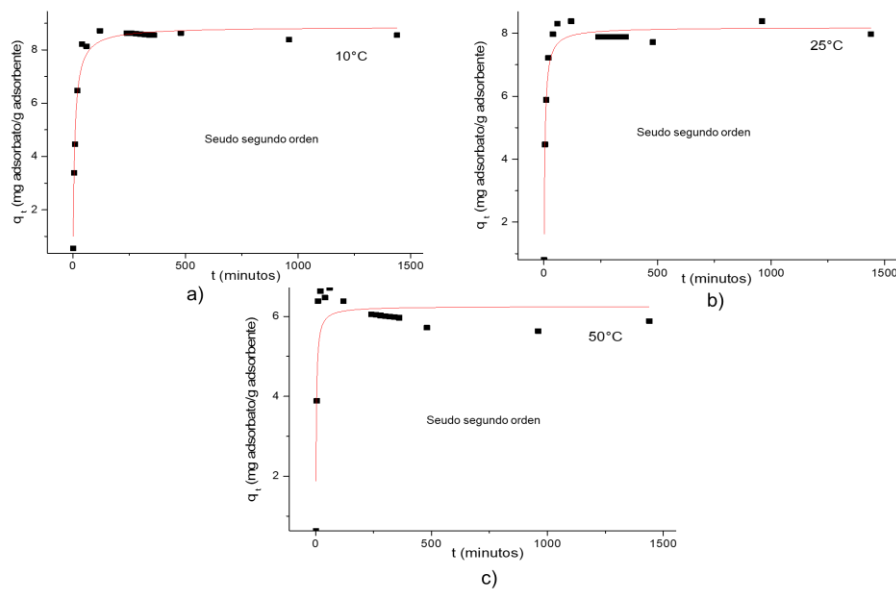


Figura 3.17 Datos cinéticos del criogel Q-TPJ-Al 15% ajustados al modelo de pseudo segundo orden, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.

La tabla 3-8 contiene los valores de cada uno de los parámetros y coeficientes de correlación derivados del ajuste de datos cinéticos experimentales al modelo de pseudo segundo orden.

Tabla 3-8 Parámetros de los ajustes al modelo de pseudo segundo orden.

Seudo segundo orden								
10°C			25°C			50°C		
K_2 (g/(mg·min))	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/(mg·min))	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/(mg·min))	q_e (mg/g)	R^2
0.014	8.866	0.982	0.030	8.188	0.962	0.069	6.252	0.808

La capacidad de sorción máxima teórica calculada a partir del modelo de pseudo segundo orden se aproximan bastante a los valores experimentales. El coeficiente de correlación indica un buen ajuste solo a una temperatura de 10°C y en las demás temperaturas disminuye.

III. Elovich.

Los datos cinéticos ajustados al modelo de Elovich se enseñan en la figura 3.18.

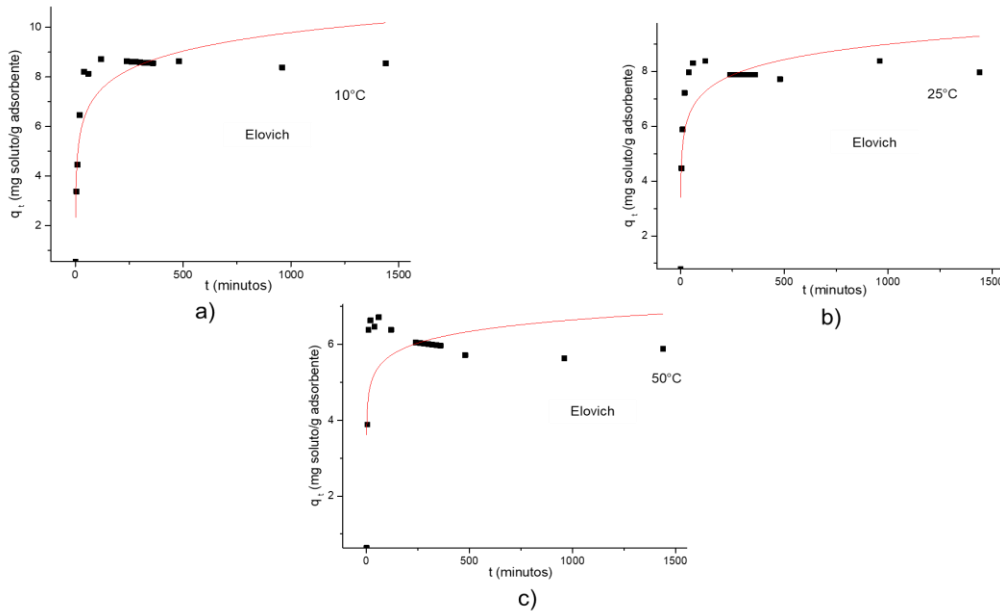


Figura 3.18 Ajuste de los datos cinéticos al modelo de Elovich, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.

Los resultados de cada una de las constantes de la ecuación de Elovich obtenidas del ajuste de los datos experimentales a este modelo junto con los correspondientes coeficientes de correlación para cada temperatura se presentan en la tabla 3-9.

Tabla 3-9 Parámetros de los ajustes al modelo matemático de Elovich.

Elovich								
10°C			25°C			50°C		
A (mg/g·s)	B (g/mg)	R ²	A (mg/g·s)	B (g/mg)	R ²	A (mg/g·s)	B (g/mg)	R ²
9.303	0.925	0.815	53.935	1.235	0.692	1636.394	2.277	0.363

A partir de los valores mostrados en la tabla 3-9 se puede observar que los coeficientes de correlación presentan valores bajos indicando que los datos cinéticos experimentales no se ajustan a este modelo cinético en particular desechándose la posible implicación de una quimisorción de fases sobre una superficie heterogénea del sorbente. Al aumentar la temperatura aumentan tanto la velocidad de adsorción A como la superficie de sorción B (Largitte & Pasquier, 2016b; Plazinski, Rudzinski, & Plazinska, 2009; Qiu et al., 2009).

IV. Difusión de película líquida.

Las gráficas de los datos del criogel Q-TPJ-AI 15% ajustados a este modelo se muestran en la figura 3.19.

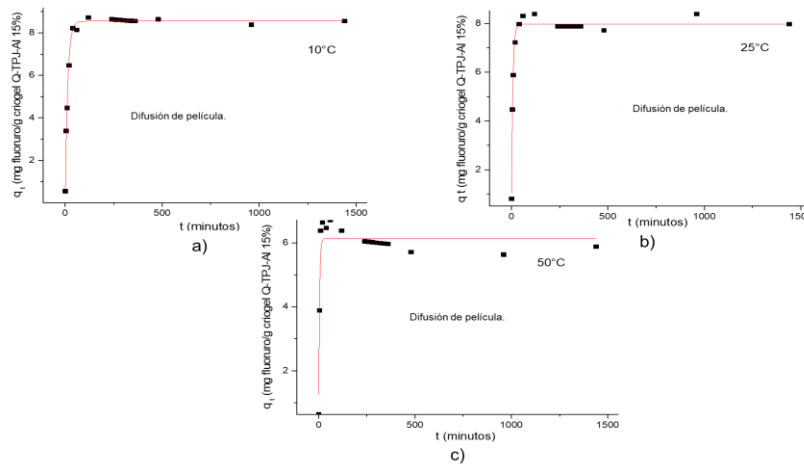


Figura 3.19 Ajuste de los datos cinéticos al modelo difusión de película líquida, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.

Los resultados de cada una de las constantes correspondientes a la ecuación de difusión de película obtenidas del ajuste de los datos experimentales a este modelo junto con los coeficientes de correlación obtenidos para cada una de las temperaturas se presentan en la tabla 3-10.

Tabla 3-10 Parámetros de los ajustes al modelo de la difusión de película.

Difusión de película líquida								
10°C			25°C			50°C		
R (1/min)	q _e (mg/g)	R ²	R (1/min)	q _e (mg/g)	R ²	R (1/min)	q _e (mg/g)	R ²
0.078	8.548	0.992	0.143	7.976	0.984	0.229	6.142	0.919

La capacidad de sorción máxima teórica calculada a partir del modelo de difusión de película líquida se aproxima bastante a la calculada experimentalmente. Los coeficientes de correlación están cercanos a la unidad por lo que los datos cinéticos de la experimentación se ajustan bastante bien al modelo indicando que la difusión de película es la etapa limitante del proceso de sorción (Qiu et al., 2009; Tarawou & Young, 2015).

V. Difusión intrapartícula.

En este modelo propuesto por Weber y Morris se trazaron las gráficas de q_t vs. t^{0.5} para las temperaturas 10°C, 25°C y 50°C. Estas graficas se presentan en la figura 3.20.

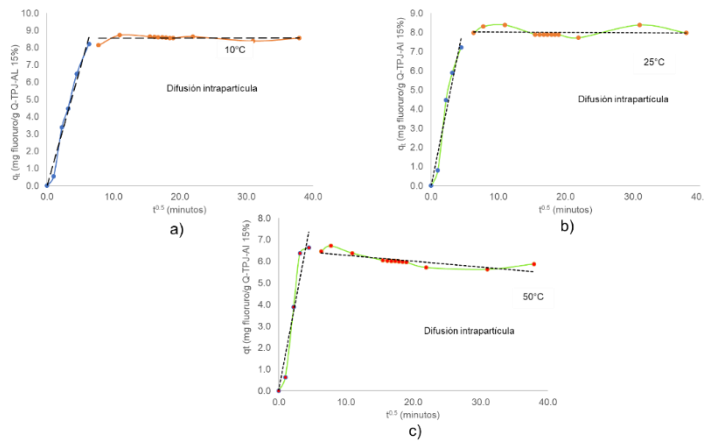


Figura 3.20 Datos cinéticos ajustados del criogel Q-TPJ-AI 15% al modelo difusión intrapartícula, a) 10°C, b) 25°C y c) 50°C.

Del ajuste del modelo anterior se calcularon a las diferentes temperaturas los siguientes parámetros cuyos resultados se muestran en la tabla 3-10.

Tabla 3-10 Parámetros y coeficientes de correlación de los ajustes al modelo de la difusión intrapartícula.

Difusión intrapartícula			
Parámetro	10°C	25°C	50°C
K_{1int}	1.357	1.713	1.644
K_{2int}	0.001	-0.002	-0.027
R_1^2	0.979	0.959	0.923
R_2^2	0.004	0.005	0.624

De los diagramas mostrados en la figura 3.20 se puede observar que los diagramas son multi-lineales a las diferentes temperaturas. Sin embargo, solo los coeficientes de correlación correspondientes a la línea inicial en cada una de las gráficas indican un ajuste aceptable y para la segunda línea en las gráficas el coeficiente de correlación cae bruscamente indicando que el ajuste no es posible. Lo mismo sucede con las constantes de velocidad de difusión intrapartícula.

Los coeficientes de correlación más cercanos a la unidad son los que pertenecen a los modelos de pseudo primer orden y de difusión en película líquida. De esta manera, estos dos modelos cinéticos son los que mejor representan al sistema de sorción. Conforme al modelo de pseudo primer orden el proceso de sorción global está controlado por la velocidad de las reacciones químicas de adsorción/desorción que se dan a nivel de superficie dentro del proceso. Al mismo tiempo, la difusión de película es la etapa que limita la velocidad de adsorción.

De los ajustes se observa que el modelo de pseudo segundo orden tiene un coeficiente de correlación que sigue a los presentados por los modelos de difusión en película y de pseudo primer orden. Lo anterior hace suponer que la tercera etapa limitante es la sorción química que involucra fuerzas de valencia por medio de la compartición o intercambio de electrones (Cheung, Chan, Porter, & McKay, 2001; Simonin & Bouté, 2016; Tarawou & Young, 2015).

3.7.3 Isotherma de adsorción.

Las isothermas de adsorción se estudiaron a través del empleo de los modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Sips con ayuda del programa OriginPro 2016 permitiendo determinar los valores de los parámetros para cada isoterma. En la figura 3.21 se presentan las gráficas de los datos obtenidos correspondientes a la capacidad de adsorción en el equilibrio para el criogel Q-TPJ-AI 15% a tres temperaturas distintas.

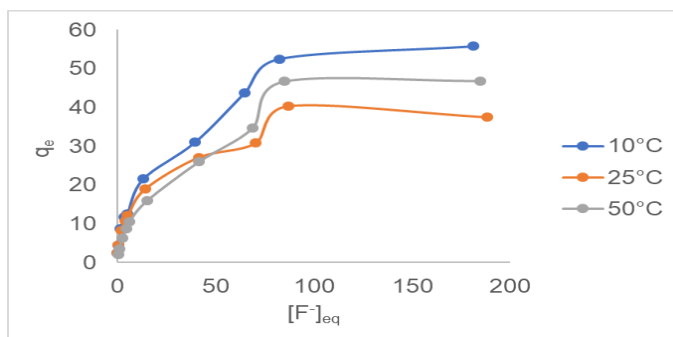


Figura 3.21 Isothermas de adsorción a tres temperaturas del criogel Q-TPJ-AI 15%.

En general la capacidad de adsorción en el equilibrio se ve alterada por la temperatura ya que al aumentar esta disminuye la capacidad de adsorción.

Las gráficas resultantes tienen una gran similitud con la isoterma de adsorción tipo I que describe una adsorción limitada a algunas monocapas.

I. Isotherma de Langmuir.

Los ajustes de los datos a este modelo de isoterma para las tres temperaturas se pueden verificar en las figuras 3.22.

A partir de los datos mostrados en la tabla 3.2 se puede saber que el mejor ajuste de los datos en el equilibrio se logró a una temperatura de 50°C con coeficiente de correlación 0.962. Por lo anterior para una temperatura de 50°C se considera que el proceso de adsorción se da sobre una superficie homogénea en forma de monocapa sin interacciones moleculares contando con determinado número de sitios de sorción idénticos y específicos.

Tabla 3-11 Coeficientes de correlación y parámetros obtenidos de los ajustes al modelo de Langmuir.

Langmuir								
10°C			25°C			50°C		
b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²
0.041	62.315	0.96	0.08	39.73	0.95	0.0281	57.027	0.962

El término $1/(1+bC_e)$ de la ecuación 1.11 permite saber que tan favorable es la adsorción. De esta manera el valor que se obtiene a todas las temperaturas es menor a uno indicándonos un tipo de adsorción favorable.

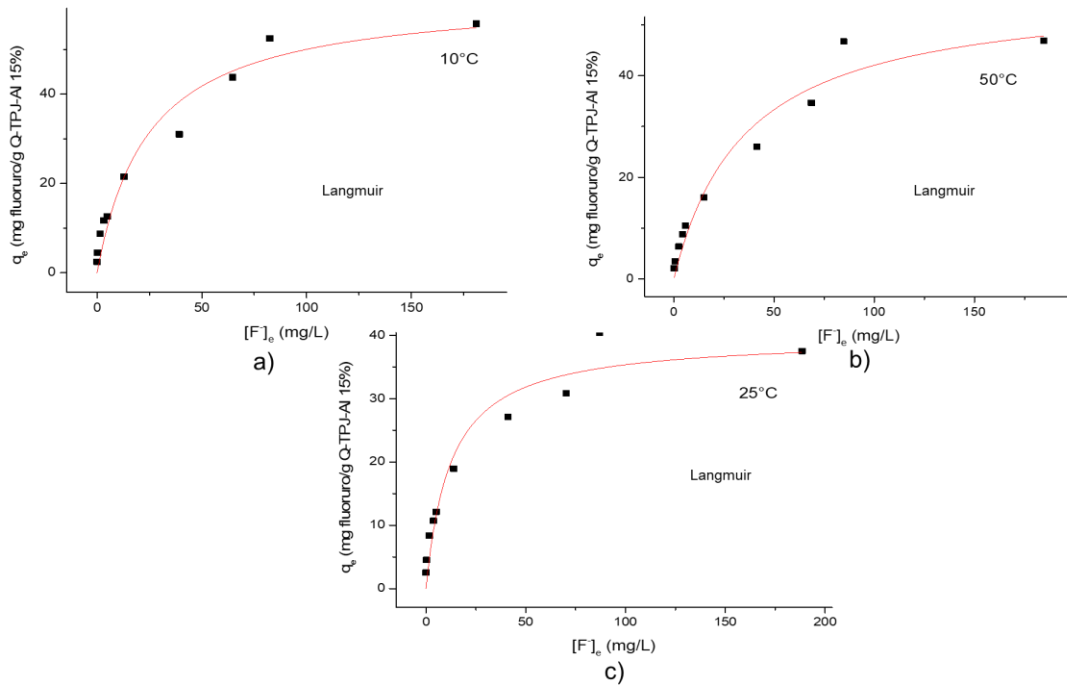


Figura 3.22 Datos de isoterma a 10°C, 25°C y 50°C ajustados al modelo Langmuir.

La capacidad máxima de adsorción teórica es de 62.32 mg/g. Por otro lado, la constante b indica que la afinidad del sorbato por el sorbente es más baja a 50°C que a 25°C (Belhachemi & Addoun, 2011; Chen, 2015; Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M., DADA, 2012; Viswanathan & Meenakshi, 2010).

II. Isoterma de Freundlich.

A continuación, se presentan los ajustes obtenidos para este modelo de isoterma a tres temperaturas en la figura 3.23.

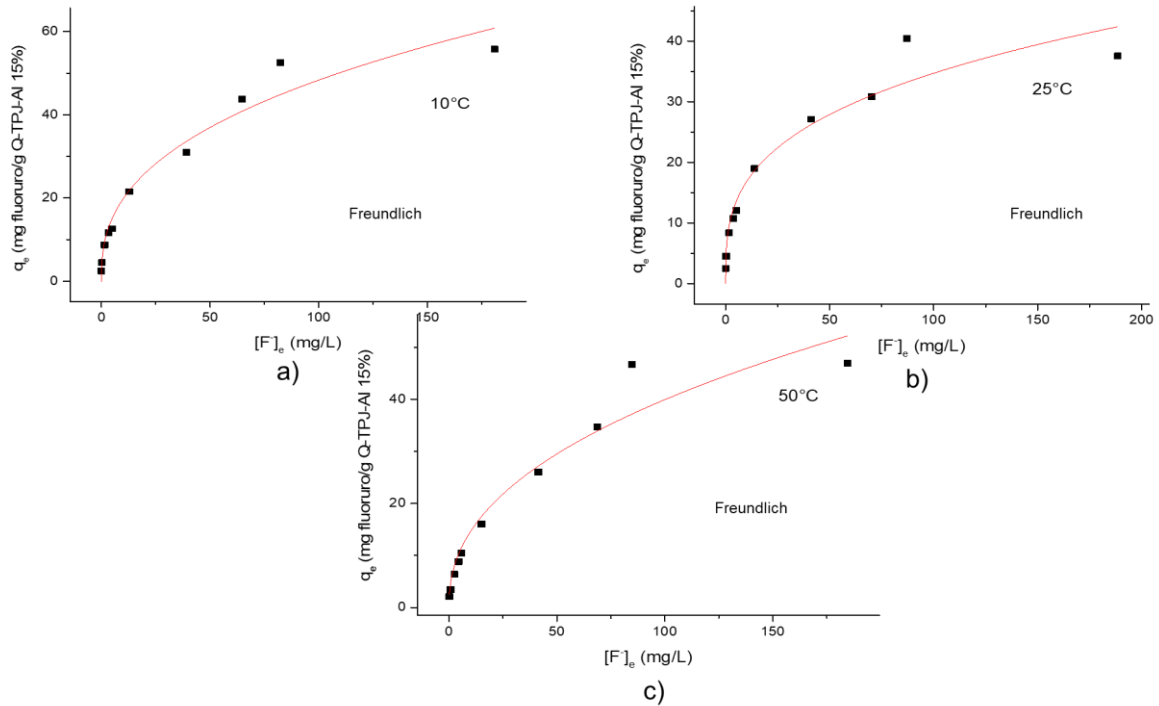


Figura 3.23 Ajuste de datos a la isoterma de Freundlich para el criogel Q-TPJ-Al 15%.

Tabla 3-12 Valores de los coeficientes de correlación y constantes de Freundlich.

Freundlich								
10°C			25°C			50°C		
K (mg/g)	n	R ²	K (mg/g)	n	R ²	K (mg/g)	n	R ²
8.126	2.58	0.97	8.133	3.175	0.95	5.36	2.293	0.952

En la tabla 3.14 el valor del coeficiente de correlación a 10°C para el modelo Freundlich es ligeramente mayor que el mostrado por el modelo de Langmuir haciendo que los datos experimentales de isoterma se aproximen más a al modelo Freundlich. El valor de la constante de Freundlich, por ser mayor a la unidad en las tres temperaturas, indica que la adsorción es un proceso de favorable.

Estos resultados indican la presencia de sitios superficiales energéticamente activos y no existe un límite en la carga máxima de adsorción (Belhachemi & Addoun, 2011; Chen, 2015; Viswanathan & Meenakshi, 2010).

III. Isoterma de Sips.

El conjunto de datos de las pruebas de adsorción en el equilibrio a tres temperaturas diferentes para el criogel Q-TPJ-Al 15% se ajustaron al modelo de isoterma de Sips como se describe en los diagramas de la figura 3.24.

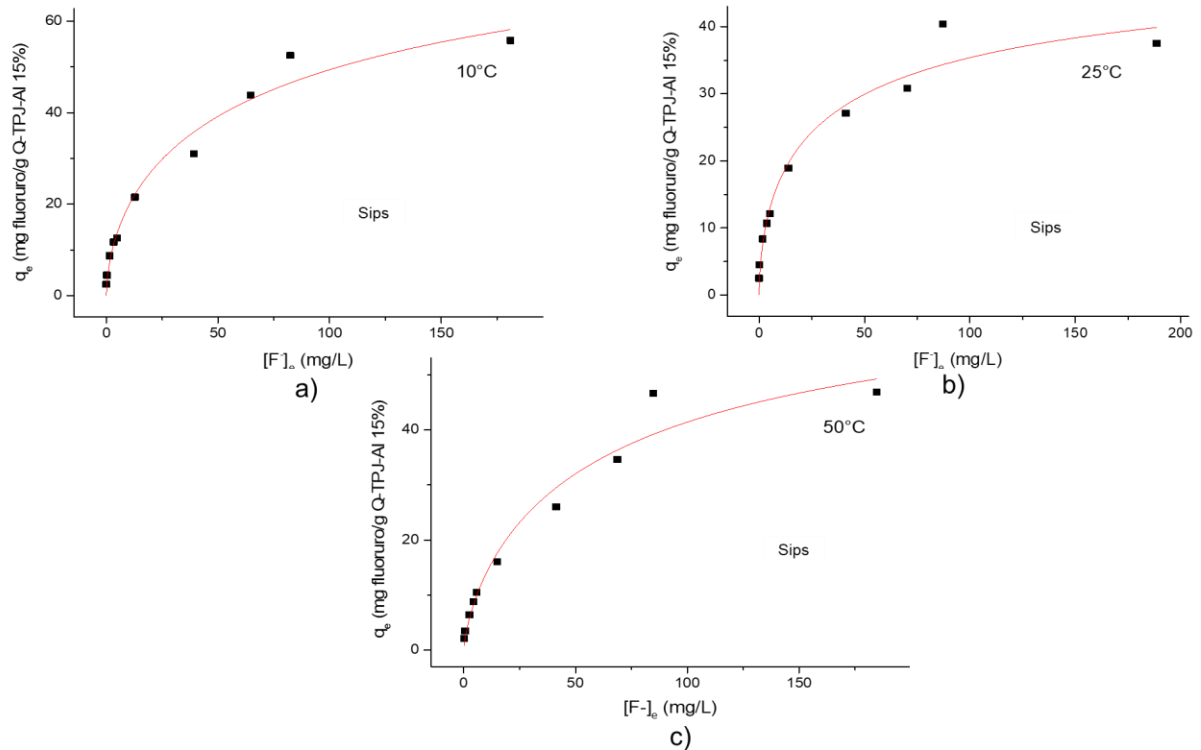


Figura 3.24 Ajuste de los datos en el equilibrio al modelo de Sips a 10°C, 25°C Y 50°C.

Tabla 3-13 Coeficientes de correlación y constantes del ajuste a los modelos de Sips.

Sips											
10°C				25°C				50°C			
K_S (L/mg)	n	q_m (mg/g)	R^2	K_S (L/mg)	n	q_m (mg/g)	R^2	K_S (L/mg)	n	q_m (mg/g)	R^2
0.01	0.605	98.88	0.98	0.027	0.59	55.22	0.97	0.014	0.75	73.018	0.97

La capacidad máxima de sorción teórica mostrada en la tabla 3.15 por el modelo de Sips es de 98.88 mg/g a 10°C. A esta misma temperatura se encuentra el coeficiente de correlación con el valor más alto correspondiente a 0.98.

A las tres temperaturas el valor de la constante n es menor a 1 indicando la existencia de un fenómeno de cooperación positiva entre el sorbato y el sorbente (Belhachemi & Addoun, 2011; Jeppu & Clement, 2012).

De los tres modelos de isotermas el que presenta un mejor ajuste es el modelo de Sips. El factor de heterogeneidad adimensional, n, del modelo de Sips permite describir la heterogeneidad del sistema puesto que su valor se encuentra entre 0 y 1. De esta forma n indica un proceso de sorción heterogéneo. Lo anterior permite establecer el modelo de Sips como el que mejor describe el comportamiento de sorción (Belhachemi & Addoun, 2011; Chen, 2015; Dada, A.O, et al., 2012; Jeppu & Clement, 2012; Viswanathan & Meenakshi, 2010).

3.8 Estudios termodinámicos.

El parámetro termodinámico ΔG° que describe al sistema de sorción del criogel Q-TPJ-AI 15% durante la remoción de iones fluoruro se determinó con ayuda de la relación termodinámica 1.15. Los parámetros ΔH° y ΔS° se calcularon a partir de la pendiente e intercepción de la recta obtenida al graficar $\ln(K_D)$ vs. $1/T$ que se muestra en la figura 3.25.

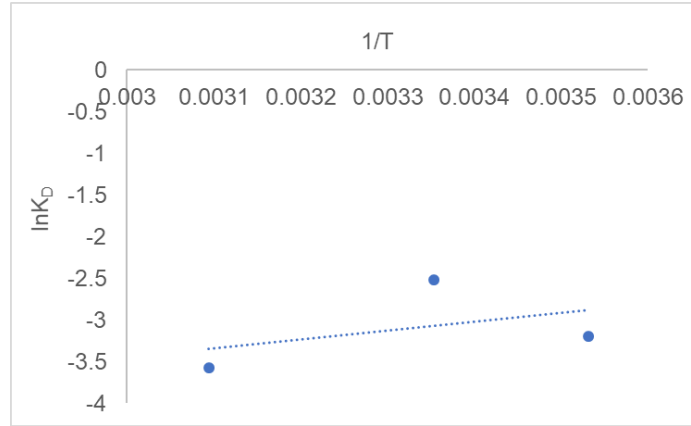


Figura 3.25 Diagrama Van't Hoff de ln(K_D) vs. 1/T.

En la tabla 3-17 se presentan los parámetros termodinámicos y sus resultados obtenidos en el equilibrio.

Tabla 3-14 Parámetros termodinámicos en el equilibrio para la adsorción de iones fluoruro con el criogel Q-TPJ-AI 15%.

Temperatura (K)	ΔG° (J/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔH° (J/mol)
283.15	7532.70	1085.69	-6.71
298.15	6247.23		
323.15	6771.06		

Los valores positivos de ΔG° están indicando un proceso de adsorción con una naturaleza no espontánea. En todas las temperaturas ΔG° mostró un comportamiento con pocas variaciones por lo que la temperatura no afecta en gran medida al grado de espontaneidad del sistema evaluado.

En el caso del parámetro termodinámico ΔS° su valor positivo indica un aumento en el grado de desorden durante la adsorción en la interfase sólido/líquido del sistema.

El valor negativo de ΔH° revela que el proceso de adsorción es exotérmico. Además, el valor obtenido de ΔH° es bajo interpretándose como interacciones débiles entre los iones fluoruro y los sitios activos en el criogel Q-TPJ-AI 15% debido posiblemente a una adsorción de tipo física (Achmad et al., 2012; Jing He, Song Hong, Liang Zhang, Fuxing Gan, 2010; Kobiraj, Gupta, Kushwaha, & Chattopadhyaya, 2012; Sciences, 2012; Viswanathan & Meenakshi, 2010).

Conclusiones.

Los componentes con los que se sintetizó el compuesto Q-TPJ-AI 15% probaron ser accesibles y funcionales en la sorción de iones fluoruro. La capacidad de sorción del compuesto logró probar un mejor desempeño que sus constituyentes individuales al momento de eliminar los iones fluoruro de las soluciones acuosas con un pH cercano al de las aguas naturales permitiendo su uso en este tipo de ambientes acuosos. El compuesto presenta una mayor capacidad de adsorción a bajas temperaturas en el orden de los 10°C. El método de criogénesis empleado en la síntesis del sorbente es adecuado para obtener un material con una matriz polimérica lo suficientemente rígida como para mantener una estructura tridimensional porosa.

El análisis MEB-EDS permitió hacer la confirmación que el sorbente sintetizado presenta numerosos poros que se encuentran distribuidos uniformemente en todo el cuerpo del sorbente. El análisis EDS acoplado al analizador MEB mostró que dentro de la composición química básica del sorbente se encontraban elementos químicos considerados polivalentes. Los resultados del análisis superficial del Q-TPJ-AI 15% indicaron una disminución tanto del área superficial específica como el volumen de poro total atribuible a la obstrucción de los poros y grietas más pequeños dejando solo las de mayores dimensiones. Lo anterior también repercute en el diámetro de poro promedio dejando solo los poros de mayor tamaño sin ser obstruidos.

Mediante el análisis de espectroscopía FTIR se pudieron identificar grupos OH traslapados con los grupos NH, aunque con poca actividad como grupos funcionales de interacción electrostática. No sucede lo mismo con los grupos amida y amina que sufren una reducción en el tamaño de su pico a consecuencia de la interacción electrostática entre el grupo amino protonado y los iones fluoruro en solución. El pico de absorción en 563-649 cm⁻¹ se ve fragmentado indicando un probable cambio en la agitación de la estructura sacárida del quitosano. El comportamiento con tendencia lineal de la capacidad de adsorción del Q-TPJ-AI 15% en el rango de pH 3-7 permite emplearlo en la remoción de iones fluoruro sin mayores restricciones en soluciones con un pH de 6.

Este valor de pH permite que el proceso de sorción por parte del composito Q-TPJ-Al 15% logre una concentración de iones fluoruro final en solución de 1.57 mg/L próxima al límite máximo permisible y una capacidad de adsorción de 9.08 mg/g.

Los estudios cinéticos a tres temperaturas (10, 25, y 50°C) mostraron que por encima de los 1000 minutos alcanza el equilibrio de sorción a las tres temperaturas, aunque a 10°C se logró una capacidad de adsorción mayor. Dentro del ajuste de los datos cinéticos experimentales el mejor fue con los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de difusión intrapartícula en su etapa inicial. Estos resultados implican que la etapa limitante de la velocidad de transferencia de masa externa es la difusión intrapartícula.

Sin embargo, la difusión intrapartícula no opera sola puesto que los datos cinéticos experimentales también se ajustan bastante bien al modelo cinético de pseudo primer orden. El ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo primer orden implica que la velocidad del proceso de sorción también está limitada por una reacción química a nivel de superficie caracterizada por la intervención de sitios específicos sin la interacción entre iones fluoruro sorbidos sobre la monocapa saturada.

El modelo de isoterma de Sips permitió el mejor ajuste de los datos de isotermas experimentales. Este resultado revela que la sorción ocurre sobre una superficie heterogénea y no se restringe a la formación de monocapa.

Al calcular el valor de los parámetros termodinámicos se pudo determinar que el comportamiento de la interface solido/liquido del sistema de sorción está caracterizado por una aleatoriedad que va en aumento durante el proceso de sorción. Además, el proceso de sorción es no espontaneo y de naturaleza exotérmica.

FUENTES DE CONSULTA.

A. Grandjean. (2004). Rolling revision of the WHO guidelines for drinking-water quality. Draft for review and comments. *World Health Organization*, (July), 133. Retrieved from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/nutwaterrequir.pdf

Achmad, A., Kassim, J., Suan, T. K., Amat, R. C., & Seey, T. L. (2012). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of direct dye onto a novel green adsorbent developed from *Uncaria gambir* extract. *Journal of Physical Science*, 23(1), 1–13.

Adsorption and its Types | Chemistry Learning. (2010). *Xmplified*. Retrieved from <http://www.chemistrylearning.com/adsorption/>

Altig, J. (2018). The Langmuir Adsorption Isotherm. Retrieved December 19, 2017, from <https://infohost.nmt.edu/~jaltig/Langmuir.pdf>

America, N. (2002). Streptococcus mutants. *Microbiology*, 51(July), 941–948. <https://doi.org/10.1128/AAC.00919-15>

Asgari, G., Roshani, B., & Ghanizadeh, G. (2012). The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.003>

Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>

Bardakçi, B. (2009). Monitoring of monochlorophenols adsorbed on metal (Cu and Zn) supported pumice by Infrared Spectroscopy. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148(1–4), 353–357. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0165-1>

Barra, A., Romero, A., & Beltramino, J. (2012). Obtención De Quitosano. *Sitio Argentino de Producción Animal*, 1–10. Retrieved from http://www.produccion-animal.com.ar/produccion_peces/piscicultura/173-Quitosano.pdf

Belhachemi, M., & Addoun, F. (2011). Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons. *Applied Water Science*, 1(3–4), 111–117. <https://doi.org/10.1007/s13201-011-0014-1>

Bifunctional Crosslinking Reagents (Molecular Biology). (n.d.). Retrieved December 16, 2017, from <http://what-when-how.com/molecular-biology/bifunctional-crosslinking-reagents-molecular-biology/>

Bronckers, A. L. J. J., Lyaruu, D. M., & DenBesten, P. K. (2009). The Impact of Fluoride on Ameloblasts and the Mechanisms of Enamel Fluorosis. *Journal of Dental Research*,

88(10), 877–893. <https://doi.org/10.1177/0022034509343280>

Chen, X. (2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information (Switzerland)*, 6(1), 14–22. <https://doi.org/10.3390/info6010014>

COSSMA. (2014). Background Information. In *Dietary Reference Intakes for Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride* (pp. 288–313). <https://doi.org/10.1016/B978-155860746-0/50003-X>

Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M., DADA, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>

Dietary Reference Intakes for Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride. (1997). Washington, D.C.: National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/5776>

Donaldson, L. (1998). The Manufacture of Aluminium Sulphate. *Chemical Processes in New Zealand*, 2, 1F 1-3. Retrieved from <http://www.nzic.org.nz/>

Dunitz, M., Sr, F., Sr, P., Kf, M., & Healthcare, I. (2008). Atlas of major oral diseases and conditions, 2002, 65–71.

Eckhard Worch. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment*. Dresden, Germany: Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen.

FUJITA, Y. (1963). The Determination Method of Surface Area by the BET Method. *SHINKU*, 6(5), 169–176. <https://doi.org/10.3131/jvsj.6.169>

Heibati, B., Yetilmezsoy, K., Zazouli, M. A., Rodriguez-Couto, S., Tyagi, I., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Adsorption of ethidium bromide (EtBr) from aqueous solutions by natural pumice and aluminium-coated pumice. *Journal of Molecular Liquids*, 213, 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.063>

Henderson, T. M. A., Ladewig, K., Haylock, D. N., McLean, K. M., & O'Connor, A. J. (2013). Cryogels for biomedical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(21), 2682. <https://doi.org/10.1039/c3tb20280a>

Ioelovich, M. (2017). Nitrogenated Polysaccharides – Chitin and Chitosan, Characterization and Application, 2–5.

Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>

Jing He, Song Hong, Liang Zhang, Fuxing Gan, and Y.-S. H. (2010). EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ONTO RECTORITE. *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(11), 2651–2656.

JKunal A. Gaidhani, Mallinath Harwalkar, Deepak Bhambere, P. S. N. (2016). LYOPHILIZATION / FREEZE DRYING. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 4(January). Retrieved from <https://www.researchgate.net/publication/292047227>

Keshavarzi, N. (2014). *Structuring porous adsorbents and composites for gas separation and odor removal*. Stockholm, Sweden.

Klug, C., Cashman, K., & Bacon, C. (2002). Structure and physical characteristics of pumice from the climactic eruption of Mount Mazama (Crater Lake), Oregon. *Bulletin of Volcanology*, 64(7), 486–501. <https://doi.org/10.1007/s00445-002-0230-5>

Krishna, K. R., & Kiran, N. O. A. S. (2013). Fluorosis – An Update. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 4(4), 1084–1088.

Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>

Lennon, B. M. A., Whelton, H., Mullane, D. O., & Ekstrand, J. (2004). Rolling Revision of the. *Fluoride*, (September).

Malakootian, M., Moosazadeh, M., Yousefi, N., & Fatehizadeh, a. (2011). Fluoride removal from aqueous solution by pumice: case study on Kuhbonan water. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 5(4), 299–306. <https://doi.org/10.5897/AJEST10.308>

Particle Analytical. (2014). BET – Particle Analytical. Retrieved December 19, 2017, from <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/>

Piqué, T., & Vázquez, A. (2012). Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto Y Cemento. Investigación Y Desarrollo*, 3(2), 62–71. Retrieved from <http://www.scielo.org.mx/pdf/ccid/v3n2/v3n2a4.pdf>

Porticello, I. (2012). Pumex S.p.A. Milano. Retrieved from <http://www.pumex.it>

Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>

Railsback. (2006a). An explanation of “point of zero charge” - Part I. *Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry*, 8150–8150.

Railsback. (2006b). An explanation of “point of zero charge” - Part II. *Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry*, 8150.

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications, 31, 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>

Silva, S. M. L., Braga, C. R. C., Fook, M. V. L., Raposo, C. M. O., Carvalho, L. H., & Canedo, E. L. (2012). Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan/Clay Nanocomposites. *Infrared Spectroscopy - Material Science, Engineering and Technology*, 43–62. <https://doi.org/10.5772/35522>

Simonin, J. P., & Bouté, J. (2016). Intraparticle diffusion-adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(1), 161–173.

Sorrivas de Lozano, V. A. M. M. J. Y. (2014). *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. (V. S. de Lozano, Ed.) (1RA ed.).

Turan, D., Kocahakimoğlu, C., Boyaci, E., Sofuoglu, S. C., & Eroğlu, A. E. (2014a). c for the removal of As(V) from waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1931-z>

Turan, D., Kocahakimoğlu, C., Boyaci, E., Sofuoglu, S. C., & Eroğlu, A. E. (2014b). Chitosan-immobilized pumice for the removal of As(V) from waters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1931-z>

Universidad Nacional de la Plata. (2012). Técnicas de Caracterización. Conceptos Generales. Capítulo IV. *Sedici*, 1–21. Retrieved from http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV_-_Técnicas_de_caracterización._Conceptos_generales.pdf?sequence=8

Vandecasteele, F. V. H. V. R. D. C. (1992). Determination of the surface area by the BET method. *Talanta*, 39(1), 131–142. Retrieved from http://zumbuhllab.unibas.ch/pdf/talks/080425_Tobias_BET.pdf

Viswanathan, N., & Meenakshi, S. (2010). Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.067>

Wilkinson, A. J., & Hirsch, P. B. (1997). Electron diffraction based techniques in scanning electron microscopy of bulk materials. *Micron*, 28(4), 279–308. [https://doi.org/10.1016/S0968-4328\(97\)00032-2](https://doi.org/10.1016/S0968-4328(97)00032-2)

Xiuling Lu, Yuhong Xu, Chunyang Zheng, G. Z. and Z. S. (2006). Ethylene glycol diglycidyl ether as a protein cross-linker: a case study for cross-linking of hemoglobin.

Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 81(May), 767–775.
<https://doi.org/10.1002/jctb.1441>

Yang, R. T. (2003). *FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

Zielinski, J. M., & Kettle, L. (2013). Physical Characterization: Surface Area and Porosity. *No. April*, (April), 1–7. [https://doi.org/Intertek Chemicals & Pharmaceuticals](https://doi.org/Intertek%20Chemicals%20&%20Pharmaceuticals), Allentown, USA