



S.E.P

S.E.S.T.N.M

Tec.N.M.

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“COMPARACIÓN DE LA SORCIÓN DE IONES FLUORURO DE  
SOLUCIONES POR EL COMPOSITO HT Ni-AI-Q EN UN  
REACTOR CÓNICO Y UNO CILÍNDRICO”**

**TESIS**

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

**PRESENTA:  
ARMANDO EDUARDO LÓPEZ VELASCO**

**No. CONTROL: 1201M0635**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ**

**CO-DIRECTOR DE TESIS  
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**

**METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DE 2019**



**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO**

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México., 04/julio/2019

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN**  
DEPI-395-742/2019

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "COMPARACIÓN DE LA SORCIÓN DE IONES FLUORURO DE SOLUCIONES POR EL COMPOSITO HT NI-AI-Q EN UN REACTOR CÓNICO Y UNO CILÍNDRICO", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta el C. **ARMANDO EDUARDO LÓPEZ VELASCO**, con número de control **1201M0635** 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

*Maria de la Luz Jimenez Nunez*  
DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ  
DIRECTORA DE TESIS

*José Luis García Rivas*  
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS  
CO-DIRECTOR DE TESIS

*Rosa Elvira Zavala Arce*  
DRA. ROSA ELVIRA ZAVALA ARCE  
REVISORA

*Norma Alicia Hernández Beltrán*  
DRA. NORMA ALICIA HERNÁNDEZ BELTRÁN

REVISORA

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

*Maria del Consuelo Hernández Berriel*  
DRA. MARÍA DEL CONSUELO HERNÁNDEZ BERRIEL  
REVISORA



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,  
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,  
Subd. de Planeación 208 7205, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00  
e-mail: [info@toluca.tecnm.mx](mailto:info@toluca.tecnm.mx), [www.toluca.tecnm.mx](http://www.toluca.tecnm.mx)





**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO**

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, **04 / julio / 2019.**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-793/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

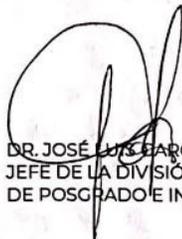
C. ARMANDO EDUARDO LÓPEZ VELASCO  
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL  
PRESENTE.

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 "Comparación de la sorción de iones fluoruro de soluciones por el composito HT-Ni-Al-Q en dos reactores, uno cónico y uno cilíndrico" 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, integralidad y ciencia"*



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



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

JLGR/magj



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149,  
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,  
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00  
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx



---

---

## DEDICATORIAS

Primeramente a Dios por todo lo que me ha dado, por permitirme llegar hasta este punto de mi vida, por darme la oportunidad de conocer a buenas personas, por cuidar de mí y de mis seres queridos.

A mis padres principalmente por darme la vida, su amor, por todos sus consejos, cuidados y desvelos, les agradezco lo mucho que se han esmerado por darme todo sin pedir nada a cambio, gracias por estar conmigo en los momentos buenos y principalmente en los malos motivándome a salir adelante y ser una mejor persona día a día.

A mi esposa Verónica, por estar conmigo en todo momento brindándome su apoyo, por amarme, por compartir cada momento de su vida, por tenerme paciencia y por formar una familia conmigo a lado de nuestra hermosa nena llamada Sofía, la cual es nuestro motor para superarnos y nos sirve de estímulo para cumplir todas nuestras metas.

A mi hermano, por estar presente en mi vida, por todas las alegrías que pasamos juntos y todas las malas experiencias que hemos superado de la mano, por creer en mí y darme su cariño incondicional.

A mis amigos Verito, Donovan, Miriam, Jaqueline Dorazco, Daniela y Jesús por su amistad, por darme su apoyo y la confianza necesaria para terminar esta etapa en mi vida.

A mi amiga Jaqueline Munguía Martin, por brindarme su valiosa amistad, su cariño, su incondicional apoyo académico y emocional en todo momento y por todos los buenos momentos que pasamos.

---

## AGRADECIMIENTOS

Al programa 1000 jóvenes en la ciencia por el apoyo brindado para ingresar a un posgrado de calidad, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto, a la División de Estudios de Posgrado e Investigación (DEPI) y al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por el apoyo financiero para la asistencia al XVIII Congreso Internacional y XXIV Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, realizado en Mazatlán, Sinaloa, 2019, al igual se agradece al COMECYT por la beca de titulación otorgada para culminar mis estudios.

A mi directora de tesis, Dra. María de la Luz Jiménez Núñez, por brindarme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, por los conocimientos compartidos, por su apoyo, comprensión, consejos y tiempo dedicado para la culminación de este proyecto

Al Dr. José Luis García Rivas, a la Dra. Rosa Elvira Zavala Arce, a la Dra. Beatriz García Gaitán, a la Dra. Norma Alicia Hernández Beltrán, por su paciencia, apoyo y por compartir sus conocimientos, de igual forma a la Dra. Consuelo Hernández Berriel y al Dr. Pedro Ávila Pérez, por facilitar la infraestructura para realizar la investigación.

A Enrique y a Martha por todo el apoyo brindado en el Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental, para el desarrollo de la parte experimental de esta investigación.

A todos los profesores investigadores y compañeros, que de manera directa o indirecta me brindaron su apoyo y sus conocimientos.

Al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca por todo el apoyo y por brindarme las herramientas necesarias para superarme personal y académicamente.

---

## RESUMEN

La ingesta de agua con alta concentración de iones fluoruro ( $F^-$ ) causa fluorosis dental y esquelética, la NOM-127-SSA1-1994 establece como límite máximo permisible el valor de 1.5 mg/L. La única solución a este problema es eliminar el exceso de los iones fluoruro previo a la ingesta del agua, para lo cual se emplean técnicas como la adsorción, que se puede lograr utilizando Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) que son arcillas sintéticas aniónicas o utilizando biopolímeros como el quitosano que además de no ser tóxico es biocompatible, respetuoso con el medio ambiente y biodegradable. En este proyecto se sintetizaron cuatro materiales un Hidróxido Doble Laminar Ni-Al (HDL Ni-Al), un Hidróxido Doble Laminar Calcinado Ni-Al (HDLC Ni-Al) y dos compositos un HDL Ni-Al-Quitosano y un HDLC Ni-Al-Quitosano, los compositos fueron entrecruzados con tripolifosfato de sodio (TPP). Se evaluó su capacidad de sorción de iones fluoruro en soluciones de los cuatro materiales en sistema batch, se determinó cuál era el más eficiente para realizar pruebas en sistema continuo, variando el caudal y la geometría de dos reactores una cónica y una cilíndrica. El HDL-Ni-Al, se sintetizó por el método de coprecipitación y a 450 °C se obtuvo su producto calcinado, los compositos se obtuvieron agregando HDL Ni-Al y HDLC Ni-Al a una solución de quitosano hidratado en ácido acético, manteniendo agitación constante, las mezclas se gotearon con una bomba peristáltica sobre la solución de TPP. Los materiales se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia dispersiva de energía (MEB-EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IRTF), y determinación de área específica; se determinó el punto de carga cero (PCC) y pH óptimo, por último se realizaron las cinéticas e isothermas de sorción. Se seleccionó el HDL Ni-Al por lo que se calcularon los parámetros termodinámicos, para las pruebas en sistema continuo, se varió el caudal y la geometría de dos reactores una cónica y una cilíndrica, se obtuvieron las curvas de ruptura y se realizó la comparación entre ambas geometrías. Los cuatro materiales presentaron mayor capacidad de sorción en pH's ácidos, los datos experimentales se ajustaron al modelo de Pseudo segundo orden que sugiere una quimisorción y a la isoterma de Sips, que atribuye que la sorción ocurre sobre una superficie heterogénea y no se restringe a la formación de monocapa. Los caudales tratados en el reactor cónico presentaron mayor tiempo de saturación respecto al reactor cilíndrico, sin embargo en el punto de ruptura en el reactor cilíndrico se alcanza a un tiempo mayor, lo que representa que podemos tratar volúmenes mayores antes de sobrepasar la concentración mínima permitida de 1.5 mgF<sup>-</sup>/L.

---

## ABSTRACT

The intake of water with a high concentration of fluoride ions ( $F^-$ ) causes dental and skeletal fluorosis; NOM-127-SSA1-1994 establishes the maximum permissible limit of 1.5 mg / L. The only solution to this problem is to eliminate the excess fluoride ions prior to water intake, for which techniques are used such as adsorption, which can be achieved using Layered Double Hydroxides (LDH) that are synthetic anionic clays or using biopolymers as Chitosan, which besides being non-toxic is biocompatible, respectful with the environment and biodegradable. In this project, four materials were synthesized: a Layered Double Hydroxide Ni-Al (LDH Ni-Al), a Layered Double Hydroxide Calcined Ni-Al (LDHC Ni-Al) and two composites LDH Ni-Al-Chitosan and LDHC Ni-Al-Chitosan, the composites were cross-linked with sodium tripolyphosphate (TPP). Its capacity of sorption of fluoride ions in solutions of the four materials in batch system was evaluated, it was determined which was the most efficient to perform tests in continuous system varying the flow and the geometry of two reactors one conical and one cylindrical. The LDH-Ni-Al, was synthesized by the coprecipitation method and at 450° C its calcined product was obtained, the composites were obtained by adding LDH Ni-Al and LDHC Ni-AL to a solution of chitosan hydrated in acetic acid, while maintaining constant agitation, the mixtures were dripped with a peristaltic pump over the TPP solution. The materials were characterized by Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and specific area determination; the point of zero charge (PZC) and optimum pH were determined, finally the kinetics and sorption isotherms were made. The LDH Ni-Al was selected, so the thermodynamic parameters were calculated, for the tests in continuous system the flow and the geometry of two reactors one conical and one cylindrical was varied, the rupture curves were obtained and the comparison between both geometries. The four materials presented a higher sorption capacity at acidic pHs, the experimental data were adjusted to the Pseudo second order model that suggests a chemisorption and the Sips isotherm, which attributes that the sorption occurs on a heterogeneous surface and is not restricted to the monolayer formation. The flow rates treated in the conical reactor had a longer saturation time compared to the cylindrical reactor, however at the point of rupture in the cylindrical reactor a longer time is reached, which means that we can treat larger volumes before exceeding the minimum allowed concentration of 1.5 mg $F^-$  / L.

**INDICE**

RESUMEN .....	vi
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xii
INTRODUCCIÓN .....	1
1. FUNDAMENTOS.....	6
1.1 Fluoruros.....	6
1.1.1 Contaminación del agua por iones fluoruro.....	6
1.1.2 Normatividad sobre la concentración de iones fluoruro en agua para uso y consumo humano en México .....	6
1.1.3 Fluorosis.....	7
1.1.4 Presencia de fluorosis a nivel mundial .....	8
1.1.6 Métodos para la eliminación de iones de fluoruro en agua .....	8
1.2 Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) .....	10
1.2.1 Propiedades de los HDL .....	11
1.2.3 Aplicaciones de los HDL .....	11
1.3 Quitosano .....	12
1.3.1 Hidrogeles .....	13
1.3.2 Entrecruzamiento .....	13
1.3.3 Porcentaje de humedad .....	14
1.4 Técnicas de caracterización .....	14
1.4.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	15
1.4.2 Análisis MEB-EDS .....	15

---

1.4.3 Determinación del área específica por el método BET .....	15
1.4.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	16
1.4.5 Punto de carga cero (PCC) .....	16
1.5 Adsorción.....	17
1.5.1 Cinética de sorción.....	17
1.5.2 Modelo de pseudo-primer orden (Lagergren).....	18
1.5.3 Modelo de pseudo-segundo orden (Ho & Mckay) .....	18
1.5.4 Modelo de Elovich.....	19
1.5.6 Isotermas de adsorción .....	20
1.5.7 Isoterma de Freundlich .....	20
1.5.8 Isoterma de Langmuir .....	20
1.5.9 Isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips).....	21
1.6 Parámetros termodinámicos .....	22
1.7 Sistema de adsorción continuo.....	23
1.7.1 Parámetros de interés en sistemas de columnas de adsorción .....	25
1.7.2 Parámetros de diseño de columnas de adsorción .....	26
2. METODOLOGÍA.....	28
2.1 Síntesis del HDL Ni-Al y del HDLC Ni-Al.....	29
2.2 Síntesis de los compositos HDL Ni-Al-Q e HDLC Ni-Al-Q .....	30
2.2.3 Porcentaje de humedad de los compositos.....	31
2.3 Pruebas rápidas de sorción .....	31
2.4 Caracterización.....	32
2.4.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	32

---

2.4.2 Determinación del área específica (Metodología BET) .....	32
2.4.3 Morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS).....	32
2.4.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	33
2.4.5 Punto de carga cero (PCC) .....	33
2.5 Estudio de sorción de iones fluoruro.....	34
2.5.1 Mediciones de iones de fluoruro .....	34
2.5.2 pH óptimo de sorción .....	34
2.5.3 Cinética de adsorción.....	35
2.5.4 Isotermas de adsorción.....	35
2.6 Parámetros termodinámicos.....	36
2.7 Experimentos de sorción en continuo.....	36
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
3.1 Síntesis HDL Ni-Al.....	38
3.1.2 Análisis elemental (EDS) del HDL Ni-Al.....	38
3.1.3 Difracción de rayos X del HDL Ni-Al.....	39
3.2 Calcinación del HDL Ni-Al .....	40
3.2.1 Difracción de rayos X del HDLC Ni-Al.....	40
3.2.2 Tamizado .....	40
3.3 Caracterización de los materiales para la síntesis de los compositos .....	41
3.3.1 Difracción de rayos X de quitosano.....	41
3.3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.4 Síntesis de los compositos HDL Ni-Al-Q e HDLC-Ni-Al-Q.....	43
3.4.1 Porcentaje de humedad de los compositos.....	44

---

3.5 Pruebas rápidas de sorción .....	45
3.6 Caracterización del HDL Ni-Al, el HDLC Ni-Al y sus compositos con quitosano .	48
3.6.1 Difracción de rayos X de los compositos. ....	48
3.6.2 Determinación del área específica .....	49
3.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	50
3.6.4 Análisis elemental (EDS).....	54
3.6.5 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	57
3.6.6 Punto de carga cero (PCC) .....	60
3.7 Estudio de adsorción de iones fluoruro.....	62
3.7.1 pH óptimo de adsorción .....	62
3.7.2 Cinéticas de adsorción .....	63
3.7.3 Ajuste a modelos cinéticos.....	64
3.7.4 Isotermas de adsorción .....	71
3.7.5 Ajuste a modelos de isotermas.....	71
3.8 Parámetros termodinámicos .....	79
3.8 Pruebas de adsorción en sistemas en continuo .....	80
4. CONCLUSIONES.....	83
BIBLIOGRAFÍA .....	85

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1 Presencia de fluorosis dental moderada y severa .....	7
Figura 1.2 Presencia de fluorosis esquelética.....	7
Figura 1. 3 Principales aplicaciones de los HDL en diferentes áreas.....	12
Figura 1. 4 Curva de ruptura. ....	24
Figura 2. 1 Esquema general del método. ....	28
Figura 2. 2 Diagrama del reactor cónico .....	37
Figura 2. 3 Diagrama del reactor cónico .....	37
Figura 3. 1 Patrón de difracción del HDL Ni-Al.....	39
Figura 3. 2 Patrón de difracción del HDLC Ni –Al. ....	40
Figura 3. 3 Patrón de difracción del quitosano. ....	41
Figura 3. 4 Espectro FTIR de quitosano.....	42
Figura 3. 5 Espectro FTIR de TPP. ....	43
Figura 3. 6 Patrón de difracción de rayos X de composito HDL Ni-Al-Q. ....	48
Figura 3. 7 Patrón de difracción de rayos X del composito HDLC Ni-Al-Q.....	49
Figura 3. 8 Micrografía de la HDL Ni-Al con acercamiento x1000 y x6000. ....	50
Figura 3. 9 Micrografía del HDL Ni-Al con acercamiento x1000 después del proceso de adsorción.....	51
Figura 3. 10 Micrografía de la HDLC Ni-Al con acercamiento x1000 y x6000.....	51
Figura 3. 11 Micrografía de la HDLC Ni-Al con acercamiento x6000 después del proceso de adsorción.....	52
Figura 3.12 Micrografía del composito HDL Ni-Al-Q X30(a) y X6000(b). ....	52

Figura 3. 13 Micrografía del HDL Ni-Al-Q con acercamiento x6000 después del proceso de adsorción.....	53
Figura 3. 14 Micrografía del composito HDLC Ni-Al-Q X30(a) y X6000(b).....	53
Figura 3.15 Micrografía de la HDLC Ni-Al con acercamiento x1000 después del proceso de .....	54
Figura 3. 16 Espectro FTIR antes (HDL Ni-Al) y después (HDL Ni-Al-S) del proceso de adsorción.....	57
Figura 3. 17 Espectro FTIR antes (HDLC Ni-Al) y después (HDLC Ni-Al-S) del proceso de adsorción.....	58
Figura 3. 18 Espectro FTIR antes (HDL Ni-Al-Q) y después (HDL Ni-Al-Q-S) del proceso de adsorción.....	59
Figura 3. 19 Espectro FTIR antes (HDLC Ni-Al-Q) y después (HDLC Ni-Al-Q-S) del proceso de adsorción. ....	60
Figura 3. 20 Punto de carga cero del HDL Ni-Al. ....	60
Figura 3. 21 Punto de carga cero del HDLC Ni-Al.....	61
Figura 3. 22 Punto de carga cero del composito HDL Ni-Al-Q. ....	61
Figura 3. 23 Punto de carga cero del composito HDC Ni-Al-Q. ....	61
Figura 3. 24 Efecto del pH en la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados. ....	63
Figura 3. 25 Tiempo en el que se llega al equilibrio y porcentaje de remoción de los materiales sintetizados.....	64
Figura 3. 26 Datos cinéticos del HDL Ni-Al, ajustados a los modelos de a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich.....	66
Figura 3. 27 Datos cinéticos del HDLC Ni-Al ajustados a los modelos de a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich.....	67
Figura 3. 28 Datos cinéticos del composito HDL Ni-Al-Q ajustados a los modelos de a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich. ....	69
Figura 3. 29 Datos cinéticos del composito HDLC Ni-Al-Q ajustados a los modelos de a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich. ....	70

Figura 3. 30 Ajuste de la isoterma del HDL Ni-Al a 10, 30 y 50 °C ajustados al modelo de Langmuir. ....	72
Figura 3. 31 Ajuste de la isoterma del HDL Ni-Al a 10, 30 y 50 °C ajustados al modelo de Freundlich. ....	73
Figura 3. 32 Ajuste de la isoterma del HDL Ni-Al a 10, 30 y 50 °C ajustados al modelo de Sips. ....	74
Figura 3. 33 Datos de la isoterma del HDLC Ni-Al ajustados a los modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) y Sips (c). ....	76
Figura 3. 34 Datos de la isoterma del composito HDL Ni-Al-Q ajustados a los modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) y Sips (c). ....	77
Figura 3. 35 Curvas de ruptura del reactor cónico y cilíndrico variando el caudal. ....	81

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Métodos de remoción de ion fluoruro en agua potable (ENOHSA, 2005). ....	9
Tabla 2. 1 Características de los reactivos utilizados.....	29
Tabla 3. 1 Porcentajes en peso y atómico del HDL Ni-Al.....	38
Tabla 3. 2 Formulaciones para la síntesis de los compositos HDL Ni-Al-Q y HDLC Ni-Al-Q. ....	43
Tabla 3. 3 Porcentaje de humedad. ....	44
Tabla 3. 4 Capacidad de adsorción experimental con diferentes cantidades de HDL Ni-Al e HDLC Ni-Al y diferente concentración inicial de iones fluoruro. ....	45
Tabla 3. 5 . Capacidad de adsorción experimental variando el número de perlas de quitosano con diferente cantidad de HDL Ni-Al y concentración inicial de iones fluoruro. ....	46
Tabla 3. 6 . Capacidad de adsorción experimental variando el número de perlas de quitosano con diferente cantidad de HDLC Ni-Al y concentración inicial de iones fluoruro. ....	47
Tabla 3. 7 Valores de las propiedades físicas obtenidas para los materiales sintetizados. ....	49

---

Tabla 3. 8 Porcentajes en peso y atómico del HDL Ni-Al, antes(a) y después(b) del proceso de adsorción. ....	54
Tabla 3. 9 Porcentajes en peso y atómico del HDLC Ni-Al, antes(a) y después(b) del proceso de adsorción. ....	55
Tabla 3. 10 Porcentajes en peso y atómico del composito HDL Ni-Al- Q, antes(a) y después(b) del proceso de adsorción. ....	56
Tabla 3. 11 Porcentajes en peso y atómico del composito HDLC Ni-Al- Q, antes(a) y después(b) del proceso de adsorción. ....	56
Tabla 3. 12 Punto de carga cero de los materiales sintetizados. ....	62
Tabla 3. 13 Parámetros de los ajustes al modelo de Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden y Elovich del HDL Ni-Al y el HDLC Ni-Al. ....	65
Tabla 3. 14 Parámetros de los ajustes al modelo de Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden y Elovich del HDL Ni-Al-Q y el HDLC Ni-Al-Q. ....	68
Tabla 3. 15 Coeficientes de correlación y parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a 10 °C, 30 °C y 50 °C del HDL Ni-Al. ....	75
Tabla 3. 16 Coeficientes de correlación y parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips del HDLC Ni-Al y los compositos HDL Ni-Al-Q e HDLC Ni-Al-Q. ....	79
Tabla 3. 17 Resumen de parámetros termodinámicos. ....	79
Tabla 3. 18 datos obtenidos de las curvas de ruptura en el reactor cónico y el cilindrico. ....	81

## INTRODUCCIÓN

El agua es un componente esencial básico para mantener una buena calidad de vida. El flúor se produce de forma natural en las aguas subterráneas, generalmente por la meteorización / lixiviación de rocas del acuífero ricas en iones fluoruro. El fluoruro se encuentra en el agua de mar a una concentración de alrededor de 1.2 a 1.4 mg /L; en aguas subterráneas, normalmente, no supera los 10 mg/L, pero a veces puede alcanzar concentraciones de hasta 67 mg/L debido a la lixiviación de las rocas (Biswas *et al.*, 2017)

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha especificado que la concentración máxima permisible de iones fluoruro (F<sup>-</sup>) en el agua potable es de 1.5 mg/L. El fluoruro es uno de los microelementos esenciales para los animales y los seres humanos y su consumo por debajo del límite máximo permisible protege los dientes contra los ataques microbianos, especialmente en la infancia; sin embargo, la exposición a una concentración excesiva de fluoruro puede dañar el tejido esquelético (huesos y dientes) (Akbar *et al.*, 2017).

La fluorosis dental y esquelética es un problema de salud pública en algunos estados del centro y norte de México (Irigoyen *et al.*, 2016). La ingesta crónica de agua potable con una concentración de iones fluoruro superior a lo establecido por la norma NOM-127-SSA1-1994 (1.5 mg/L) causa fluorosis, que es una enfermedad incurable e irreversible, cuya única opción, para no padecerla, es la prevención eliminando el exceso de iones fluoruro del agua previo a su consumo, se han utilizado varias técnicas para este propósito, como la adsorción, precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa, nanofiltración y electrocoagulación, de los cuales la adsorción es de fácil operación, costo-efectividad y alta eficiencia .

Diversos materiales se han empleado para la sorción de F<sup>-</sup> como, biopolímeros, alúmina, carbón activado, resinas de intercambio iónico y zeolitas. Los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) son arcillas sintéticas aniónicas que se han empleado por su alta eficiencia e inocuidad en la sorción de F<sup>-</sup> del agua potable y soluciones, por otro lado el quitosano es conocido como un excelente biosorbente de metales catiónicos en soluciones casi neutras, debido al gran número de iones amino que contiene; así mismo su conducta catiónica, en acidez media y la protonación de los grupos amino conduce a la adsorción de especies anónicas debido a una atracción electrostática (Kandile & Nasr, 2014).

Se han realizado diversas investigaciones utilizando HDL y quitosano, con la finalidad de buscar una solución a las elevadas concentraciones de iones fluoruro presentes en agua para consumo humano, entre las cuales se hallan las de Wang y He, que prepararon un hidróxido doble laminar Ni-Al por el método solvotermal y estudiaron el rendimiento de adsorción de F- en agua. De acuerdo con los resultados experimentales, el tratamiento térmico puede aumentar el rendimiento de adsorción de las muestras, pero la temperatura de calcinación más elevada puede causar la destrucción de la estructura laminada del HDL, en este estudio, la temperatura de calcinación óptima fue de 150°C. El equilibrio de adsorción se alcanzó a las 24 horas, las isotermas de adsorción se ajustaron al modelo de Freundlich y la cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo segundo orden.

Elhalil *et al.*, en el 2016, evaluaron el Hidróxido Doble Laminar Mg-Al calcinado (HDLc) en la remoción de fluoruro en aguas subterráneas locales. El hidróxido doble laminar Mg-Al (HDL) se sintetizó mediante el método de coprecipitación. Los resultados experimentales indican que la remoción de fluoruro se incrementó enormemente después de la calcinación del HDL a 600°C. La máxima remoción de fluoruro se obtuvo de una solución a un pH de 6.85. La cinética de sorción siguió el modelo cinético de pseudo segundo orden. El mecanismo involucró adsorción superficial, interacción por intercambio iónico, y la reconstrucción de la estructura del HDL original a través de la rehidratación de los óxidos formados y la intercalación simultánea de los iones fluoruro dentro de la intercapa.

En el 2017, Wu *et al.*, sinterizaron un nuevo adsorbente, el compuesto tipo hidrotalcita Mg-Fe-La (CTHT MgFeLa), se sintetizó por el método hidrotermal para remover iones fluoruro del agua. Los resultados experimentales mostraron que la adsorción se describe mejor por el modelo de pseudo segundo orden y por la isoterma de Langmuir. La desorción podría ser fácilmente realizada en una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, indicando que el CTHT calcinado MgFeLa podría ser usado como un potencial adsorbente en la remoción efectiva del fluoruro.

En el año 2015, Liu *et al.*, estudiaron la eliminación de iones fluoruro en soluciones acuosas utilizando quitosano reticulado inmovilizado con Zr (IV), este se sintetizó mediante métodos de formación de membrana y posterior reacción de reticulación. La adsorción de fluoruro se favoreció a valores de pH bajos y se redujo en presencia de otros co-aniones. Los datos de equilibrio de adsorción tuvieron una buena concordancia con el modelo de isoterma de

Langmuir, y la capacidad máxima de adsorción se calculó en 48,26 mg / g para el fluoruro a 303° K y pH 6.

En el 2016, Pérez *et al.*, realizaron la evaluación de la capacidad de adsorción de compositos a base de quitosano-zeolita-algamarina para iones fluoruro. Se demostró que la capacidad de adsorción de todos los materiales y compositos, se ve afectada por el pH de la solución. Se observó que el pH óptimo para el proceso de adsorción de fluoruro, en el caso del composito quitosano-zeolita, es a un pH de 5, ya que remueve 1.2 veces más fluoruro que el composito quitosano-alga marina, a pH 7 que es donde presenta su mayor capacidad de adsorción.

En el año 2017, Zhang *et al.*, desarrollaron una investigación llamada Hidróxidos dobles laminares de Mg-Fe compatibles con quitosano, sintetizaron hidróxidos Dobles Laminares con soporte de quitosano, a través de un método de co-precipitación que exhibió enormes áreas específicas. Los resultados indicaron que las nanopartículas se construyeron primero y luego se ensamblaron para formar una estructura porosa y en capas, y los hidróxidos con soporte de quitosano, calcinados a 400 °C, mostraron el área específica más alta y exhibió un excelente rendimiento de adsorción en un amplio rango de pH de 5 a 9 para iones fluoruro. La cinética de adsorción indicó que la adsorción alcanzó el equilibrio después de 120 minutos, ajustándose al modelo de pseudo-primer orden y a la isoterma de Langmuir.

En el año 2018, Chan *et al.*, realizaron la remoción de aniones (fluoruros y bromuros) de soluciones acuosas con hidrogeles de quitosano reticulado con formaldehído, describen la síntesis de diversos hidrogeles que son presentados como una alternativa para la remoción de aniones en soluciones acuosas. La síntesis de los hidrogeles ha sido a base de quitosano (Q) al 1, 2, 3 % (m/v), preparados mediante reticulación química con formaldehído (F) al 1, 3, 10 % (v/v), en solución acuosa de ácido acético (AA) al 1, 5, 10 % (v/v). El hidrogel que presenta la mayor capacidad de remoción de fluoruros y bromuros, lo prepararon con soluciones de ácido acético al 10 % (v/v), formaldehído al 1 % (v/v) y quitosano al 3 % (v/v), siendo las capacidades de adsorción de 24.54 y 4.14 mg/g para bromuros y fluoruros, respectivamente. A un pH de solución de 5 y temperatura de 25 °C, observaron que entre mayor sea la concentración de quitosano y menor la concentración de formaldehído, los hidrogeles tendrán una mayor capacidad de remoción de estos aniones en solución acuosa.

También, se ha evaluado la capacidad de adsorción de iones fluoruro en diversos reactores para fines comparativos o bien para estudiar parámetros que no se pueden analizar en sistema batch. En el 2009, Essadki *et al.*, llevaron a cabo una defluoración con electrocoagulación/electro-flotación por lotes (EC / EF), en dos reactores para fines de comparación: un reactor de tanque agitado (STR) cerca de una célula EC convencional y un reactor de reacción de bucle externo (ELAR). Investigaron concentración y pH iniciales. Las mismas tendencias se observaron en ambos reactores, pero la eficiencia fue mayor en el STR al comienzo de la electrólisis, mientras que valores similares generalmente se lograron después de la operación de 15 minutos.

En el 2010, Khatibikamala *et al.*, emplearon electrocoagulación (EC) con electrodos de aluminio para eliminar el fluoruro de las aguas residuales originadas en la industria del acero. Investigaron los efectos de diferentes condiciones de operación tales como temperatura, pH, voltaje, tiempo de retención hidráulica (HRT) y número de placas de aluminio entre ánodo y cátodo, en la eficiencia de remoción. Los resultados experimentales mostraron que, al aumentar el valor de HR, aumenta la intensidad de la actividad, así como el valor de los cambios de tiempo en el campo.

En el 2012, Cui *et al.*, diseñaron un nuevo reactor de filtro de carbono modificado con poli (anilina-co-o-aminofenol) (PAOA) con el que investigaron la eliminación de iones fluoruro de las soluciones acuosas. Operaron el reactor en un intervalo de pH más amplio debido al recubrimiento con una película de intercambio iónico PAAO de copolímero. Además, la transferencia del contaminante de la solución se vio reforzada por el filtro de carbono poroso que actuó como un material portador-conductor de electrones. El desempeño del reactor fue puesto a prueba con una serie de experimentos de flujo continuo. Cuando se incrementaron la velocidad de flujo y la concentración inicial de fluoruros, la curva de adsorción se volvió más estrecha, conduciendo a una disminución en el tiempo de penetración y la capacidad de desinfección del reactor. Las capacidades de adsorción fueron mayores en un intervalo ~~range~~ de pH de 5 a 9 con una concentración inicial de fluoruro de 10 mg/L.

Tomando en cuenta los antecedentes ya mencionados, esta investigación busca evaluar la capacidad de remoción de iones fluoruro de soluciones mediante el Hidróxido Doble Laminar Níquel Aluminio (HDL Ni-Al), Hidróxido Doble Laminar Calcinado Níquel-Aluminio (HDLC Ni-Al), los compositos Hidróxido Doble Laminar Níquel Aluminio Quitosano (HDL Ni-Al-Q) y el

Hidróxido Doble Laminar Calcinado Níquel Aluminio Quitosano (HDLC Ni-Al-Q) entrecruzados con tripolifosfato de sodio, en un sistema en lotes, elegir el material que presente más ventajas de los cuatro para evaluar la capacidad de remoción en sistema continuo, utilizando dos reactores con diferente simetría, una cónica y una cilíndrica, para una posible implementación a nivel doméstico.

## 1. FUNDAMENTOS

### 1.1 Fluoruros

El término fluoruros, se refiere a compuestos que contienen el ion  $F^-$  unido mediante enlace iónico a otros átomos. Químicamente, se consideran sales del ácido fluorhídrico (o fluoruro de hidrogeno, FH) y pueden ser tanto orgánicas como inorgánicas. De forma natural, prácticamente cualquier ser vivo y el agua corriente, contienen fluoruros (Ekka *et al* 2017)

#### 1.1.1 Contaminación del agua por iones fluoruro

La determinación de fluoruros ha incrementado su importancia con el crecimiento de las prácticas de fluoración de aguas como una medida de salud pública. La mayoría de las aguas se contaminan con iones fluoruro debido a desechos industriales o aguas negras, sobre todo si provienen de industrias del acero, aluminio, fertilizantes, de la elaboración de esmaltes y vidrios, en la fabricación de gomas y almidones adhesivos, así como del pretratamiento de cueros y pieles. Además de manera natural, el ión fluoruro se encuentra en el agua subterránea debido a la disolución lenta de rocas minerales que contienen  $F^-$ , tales como la fluorita, biotita, granito, basalto y sienita, las cuales liberan el  $F^-$  en el agua subterránea, siendo ésta la mayor fuente de agua potable para los seres vivos (Bhatnagar & Sillanpää, 2011).

#### 1.1.2 Normatividad sobre la concentración de iones fluoruro en agua para uso y consumo humano en México

La Organización Mundial de la Salud recomienda que el valor de referencia para el ión fluoruro en el agua potable sea 1.5 mg/L, también señala que "en el establecimiento de normas nacionales para el fluoruro, es especialmente importante tener en cuenta las condiciones climáticas, la ingesta de agua y la ingesta de flúor a través de otras fuentes (por ejemplo, de alimentos y el aire). La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece el límite máximo permisible de 1.5 mg/L y además las autoridades mexicanas, a través de la normatividad PROY-NOM-040-SSA1-2000, señalaron la conveniencia de reducir la concentración óptima de fluoruro de 1.5 a 0.7 mg/L, bajo la consideración de que el clima cálido aumenta el consumo de bebidas (SSA, 2000). Algunos estados en México con altas concentraciones de iones fluoruro son:

Aguascalientes, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Jalisco, San Luis potosí, Sonora y Zacatecas (Alarcón *et al.*, 2013).

### 1.1.3 Fluorosis

La ingesta de cantidades excesivas de iones flúoruro en el agua potable y en los alimentos, se acompaña de una secuencia característica de cambios en los dientes, huesos y tejidos periarticulares, y se conoce como fluorosis (Kebede *et al.*, 2016). La fluorosis dental, es el resultado de la porosidad del esmalte sub superficial debido a la ingesta excesiva de fluoruro durante el desarrollo de los dientes; clínicamente, la apariencia puede variar desde marcas blancas apenas perceptibles hasta picaduras concomitantes y decoloración de los dientes afectados en formas graves (Bhagavatula *et al.*, 2015). La fluorosis esquelética, puede conducir a grados variables de discapacidad locomotora, que van desde un simple dolor de espalda mecánico hasta una enfermedad locomotora severa e incapacitante, y puede resultar de un prolongado consumo de agua con altos niveles de flúor que van de 4 a 15 ppm (Kebede *et al.*, 2016). En la Figura 1.1 y 1.2, podemos observar las afectaciones de la fluorosis, ocasionadas principalmente por el tiempo de exposición con fluoruros.



Figura 1.1 Presencia de fluorosis dental moderada y severa



Figura 1.2 Presencia de fluorosis esquelética

#### **1.1.4 Presencia de fluorosis a nivel mundial**

La fluorosis endémica, se ha convertido en una enfermedad a nivel mundial que pone en peligro la salud humana, cerca de 200 millones de personas de 25 países, están expuestas a altas concentraciones de fluoruro proveniente de fuentes de agua subterránea (Mohammadi *et al.*, 2017). La Organización Mundial de la Salud, indica que en China más de 26 millones de personas padecen fluorosis dental, y se cree que también es la causa de que un millón de personas padezcan fluorosis ósea. Con respecto a la severidad de la fluorosis en México, se observan porcentajes en formas graves que alcanzan 71.2% en Chihuahua y 100% en San Luis Potosí, que es similar al encontrado en una comunidad de Etiopía ( $8.5 \pm 4.1$  ppm) donde la prevalencia de formas severas representó 74% (Aguilar *et al.*, 2017).

#### **1.1.6 Métodos para la eliminación de iones de fluoruro en agua**

La eliminación del fluoruro del agua se puede lograr mediante diversos métodos fisicoquímicos y biológicos. Los métodos biológicos solos pueden no ser efectivos, más bien es apropiado un enfoque integrado con tratamiento fisicoquímico (Vinati *et al.*, 2015). Los métodos disponibles para la eliminación del fluoruro del agua potable se pueden clasificar en:

- a) Métodos de precipitación-floculación
- b) Métodos de adsorción
- c) Procesos que implican intercambio iónico
- d) Procesos basado en tecnologías de membranas (Valenzuela *et al.*, 2011)

En la Tabla 1.1 se muestran algunas ventajas y desventajas de algunos de los métodos mencionados.

Tabla 1. 1 Métodos de remoción de ion fluoruro en agua potable (ENOHSA, 2005).

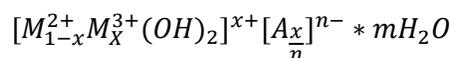
<b>Tecnología</b>	<b>Remoción (%)</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Ablandamiento con cal	M	-Método sencillo -Bajo costo -Productos químicos fáciles de obtener	-Necesidad de subir el pH a valores altos -Disposición del barro
Coagulación con sulfato de aluminio	B	-Método sencillo -Bajo costo -Productos químicos fáciles de obtener	-Poco eficiente para altos valores de flúor en el agua a tratar -El pH bajo -Disposición del barro
Adsorción con hueso molido	A	-Método sencillo -Bajo costo	-Necesidad de un adecuado desengrasado del hueso para evitar problemas de olor y sabor en el agua tratada
Adsorción con alúmina activada	A	-Operación de acuerdo a la demanda -Altamente selectiva para flúor y arsénico.	-Necesidad de bajar el pH -Se requiere una base y un ácido para su regeneración -El medio tiende a disolverse produciendo partículas finas -Disposición del residuo
Ósmosis inversa	A	-Muy buena eficacia	-Pre acondicionamiento del agua -Alto costo de producción de agua -Cambio de membrana cada 4 años -Disposición final del residuo
Intercambio iónico	A	-Técnica selectiva de iones -Operación de acuerdo a la demanda	-Alto costo de tratamiento -Regeneración -Disposición final del residuo
A: Alta = mayor a 80%, M: Media = de 20 a 80 %, B: Baja = menor a 20 %			

Debido a su fácil operación, costo-efectividad y alta eficiencia, se tiene más interés hacia la adsorción como técnica para la eliminación de iones fluoruro (Pandi *et al.*, 2017). Se han

empleado muchos adsorbentes para eliminar el flúor del agua, en general, se pueden clasificar en adsorbentes orgánicos e inorgánicos. Materiales inorgánicos como la alúmina activada, diversas arcillas, lodo, etc. Por otro lado algunos materiales orgánicos, como lo es el carbón natural, carbón activado y biosorbentes preparados a partir de materiales de base biológica como lo es el quitosano (Sivarajasekar *et al.*, 2017).

## 1.2 Hidróxidos Dobles Laminares (HDL)

Los HDL, también conocidos como materiales tipo hidrotalcita o arcillas aniónicas, debido a la similitud de algunas propiedades que comparten con estos materiales (Mujica *et al.*, 2017), han aumentado la atención de investigadores debido a su versatilidad, propiedades fácilmente manipulables, variables de preparación y eficiencia en los costos. Se aplican comúnmente en catálisis, intercambio iónico y adsorción, miscelánea, farmacéutica, fotoquímica y electroquímica (Tran *et al.*, 2018). Las estructuras de los HDL, están compuestas de un metal divalente ( $M^{2+}$ ) y otro trivalente ( $M^{3+}$ ), y poseen una fórmula general establecida:



Donde el valor de  $x$ , corresponde a:

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}}$$

Según literatura, este parámetro debe tomar valores entre 0,20-0,41, ésto de modo de que la red laminar no pierda su estructura, ya que, por ejemplo, sobre este valor serán necesarios enlaces  $M^{3+} - O - M^{3+}$ , los cuales son desfavorables desde el punto de vista de la repulsión de cargas (Berner, 2017).

La composición y estructura de las arcillas aniónicas depende de un gran número de variables, como puede ser la naturaleza del anión interlaminar, la relación de los metales laminares, el grado de hidratación, la cristalinidad, entre otras. Sólo algunas de estas variaciones pueden encontrarse de manera natural (Ogata *et al.*, 2018). Sin embargo, la posibilidad de ser fácilmente sintetizadas en el laboratorio y a escala industrial, a bajo costo, permite la obtención de fases puras de HDL para estudiar las variables mencionadas (Contreras *et al.*, 2016). Algunos métodos

para la síntesis de HDL son: la coprecipitación, método de la urea, hidrólisis inducida, técnica sol-gel, métodos asistidos con tratamiento hidrotermal y microondas.

El método de coprecipitación o síntesis directa es el más utilizado, para mejorar el rendimiento de la reacción y las propiedades del producto obtenido, se controlan parámetros como la concentración de las sales metálicas, el tipo de reactivos, la temperatura de reacción, las condiciones de lavado y secado, el pH, el tiempo de envejecimiento, entre otros, (Tomar *et al.*, 2013; Sikander *et al.*, 2017). Este método se utiliza ampliamente para la preparación de HDL con carbonato como anión interlamilar. Sin embargo, para introducir aniones diferentes al carbonato, se debe evitar la presencia de dióxido de carbono en la disolución, que provocaría la intercalación del carbonato dada la gran afinidad de este anión por el espacio interlamilar del HDL (Ma *et al.*, 2017; Conterosito *et al.*, 2018)

### 1.2.1 Propiedades de los HDL

Los HDL han ganado atención debido a que son una alternativa con alta capacidad de sorción de contaminantes dañinos como son los orgánicos y metales pesados (Cd, Cr, Cu) a bajo costo (Mahmoud *et al.*, 2017). Los HDL, son una de las familias de arcillas más llamativas, gracias a su alta capacidad de adsorción, gran estabilidad química y térmica, de síntesis sencilla y económica, excelente biocompatibilidad, y con una gran gama de aplicaciones posibles (Martínez & Carbajal, 2012). En general, los materiales tipo HDL pueden ser transformados en óxidos multimetálicos (óxidos mixtos) mediante calcinación a temperaturas entre 400-500 °C, los óxidos obtenidos de la calcinación muestran propiedades interesantes tales como: gran área específica, basicidad, mezclas homogéneas de óxidos con tamaño de partícula pequeño y efecto memoria, que permite la reconstrucción de la estructura original de HDL a partir de su producto calcinado en presencia de agua y aniones (Cruz, 2015).

### 1.2.3 Aplicaciones de los HDL

En la Figura 1.3, podemos observar diferentes aplicaciones de los HDL, el interés desde un punto de vista ambiental es como intercambiadores y adsorbentes, ya que se han utilizado en diferentes experimentos como por ejemplo hidróxidos dobles laminares calcinados compatibles con quitosano: un adsorbente eficiente y reciclable para la eliminación de fluoruro de una solución acuosa (Hanjun *et al.*, 2017) (Hanjun , et al., 2017), Estudio comparativo de sistemas de

contaminantes simples y múltiples que utilizan el adsorbente HDL de Ti-Fe quitosano con alto rendimiento en el tratamiento de aguas residuales (Mahmoud *et al.*, 2017), Eliminación mejorada de fluoruro por hidróxidos dobles laminares de Li / Al (Cai *et al.*, 2017) y aplicaciones concretas en la remoción de organismos, como bacterias (*E. coli*) y virus de cepas indicadoras en aguas sintéticas, así como de carga biológica de aguas eutróficas (Martínez & Carbajal, 2012).

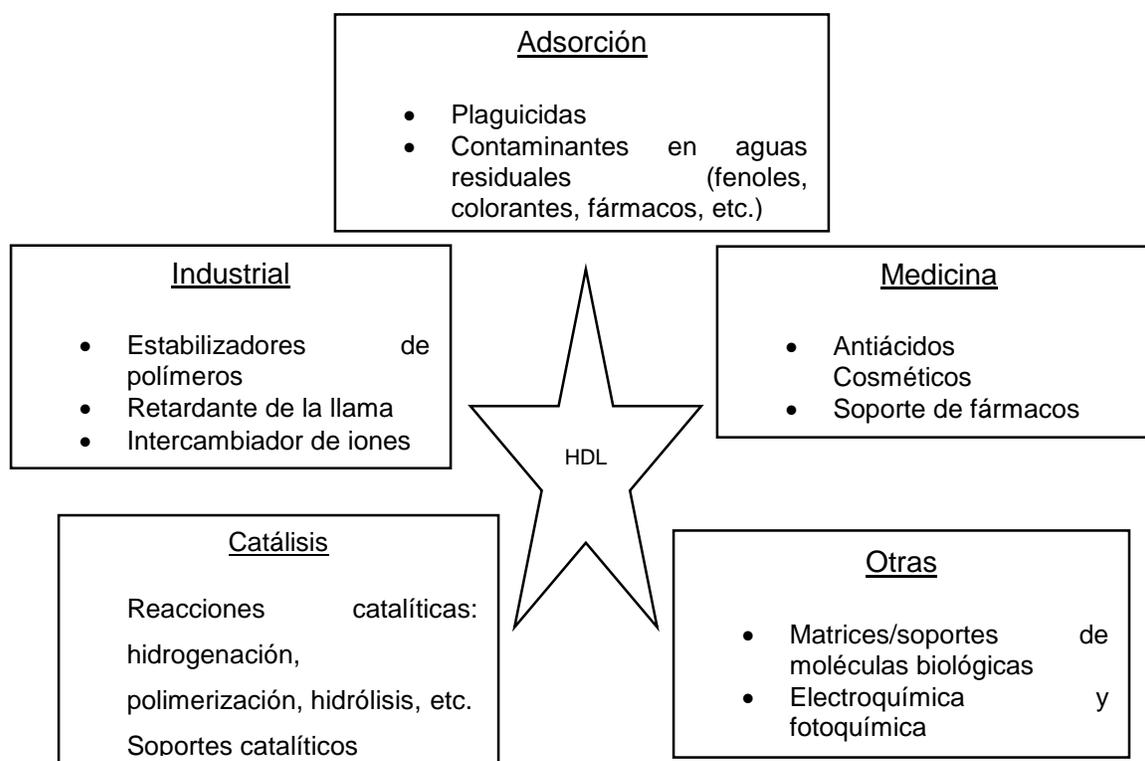


Figura 1. 3 Principales aplicaciones de los HDL en diferentes áreas (Chaara *et al.*, 2010).

### 1.3 Quitosano

La quitina o poli ( $\beta$ - (1  $\rightarrow$  4) -N-acetil-D-glucosamina), es un polisacárido natural de gran importancia, identificado por primera vez en 1884. Este biopolímero es sintetizado por una enorme cantidad de organismos vivos y pertenece a los polímeros naturales más abundantes, después de la celulosa. En estado nativo, la quitina se presenta como microfibrillas cristalinas ordenadas que forman componentes estructurales en el exoesqueleto de los artrópodos o en las paredes celulares de los hongos y las levaduras (Younes & Rinaudo, 2015), la fuente más importante de quitosano a nivel industrial lo constituye la quitina, la cual, mediante un proceso de desacetilación química o enzimática, ha permitido obtenerlo a gran escala (Thomas *et al.*, 2012).

El Quitosano es un material de polímero respetuoso del medio ambiente que se compone sobre todo de una unidad de la glucosamina. Exhibe funcionamiento excelente de la adsorción de varios agentes contaminadores orgánicos atribuido a la presencia de los grupos funcionales del oxhidrilo activo ( $-OH$ ) y amino ( $-NH_2$ ) (Hanjun *et al.*, 20017).

### 1.3.1 Hidrogeles

Los hidrogeles son redes poliméricas compuestas de homopolímeros o copolímeros hidrofílicos, los cuales son capaces de retener una elevada cantidad de agua o fluidos biológicos en su matriz y a su vez mantener su estructura (Márquez, 2016). Una variedad de soportes poliméricos, incluidos los polímeros híbridos naturales, sintéticos y naturales / sintéticos, se han utilizado para la síntesis de hidrogel mediante reticulación (entrecruzamiento) química o física (Sampath *et al.*, 2017). Algunas de las propiedades importantes son el grado de hinchamiento, la permeabilidad para disolver diferentes solutos y su capacidad de adsorción (Lucio *et al.*, 2016), mientras que su mayor desventaja es su baja resistencia mecánica, comparada con otra clase de soportes obtenidos mediante técnicas diferentes para ser utilizados en ingeniería de tejidos (Sánchez *et al.*, 2007), por lo que recientemente, se han usado nanomateriales como agentes de refuerzo para mejorar la resistencia mecánica y la estabilidad de los hidrogeles de polímeros (Park *et al.*, 2015; Thennakoon *et al.*, 2016).

### 1.3.2 Entrecruzamiento

El entrecruzamiento de un polímero involucra naturalmente dos unidades estructurales, las cuales pueden o no pertenecer a la misma cadena polimérica, la finalidad de este procedimiento es la síntesis de un hidrogel con características tales como: hidrófilos, insolubles en medios acuosos con diferentes valores de pH, blandos, elásticos y que en presencia de agua se hinchen, aumentando considerablemente su volumen pero manteniendo su forma hasta alcanzar su equilibrio (Pedley *et al.*, 1980).

Los hidrogeles de quitosano se pueden fabricar mediante métodos de reticulación físicos o químicos. Las redes químicamente reticuladas tienen uniones permanentes formadas por enlaces covalentes entre las cadenas de polímeros (Mohdeta *et al.*, 2016). El quitosano puede ser entrecruzado con glutaraldehido, epíclorhidrina, etilenglicol diglicidil éter (EDGE) y

tripolifosfato de sodio. Sin embargo el epiclorhidrina y el EDGE son considerados agentes fisiológicos tóxicos, mientras que el tripolifosfato de sodio se considera como material no tóxico (Sánchez *et al.*, 2012).

### 1.3.3 Porcentaje de humedad

En los hidrogeles, la cantidad de agua es esencial, debido a que controla la mayoría de sus propiedades, tales como permeabilidad, propiedades mecánicas y superficiales, así como su biocompatibilidad. La composición química del hidrogel y el entrecruzamiento afectan el contenido de agua en el equilibrio (Katime *et al.*, 2003). Para determinar la cantidad de agua retenida por el hidrogel en el equilibrio se utiliza la ecuación 1:

$$\%H = \frac{(W_h - W_s)}{W_h} * 100 \quad \text{ec.1}$$

Dónde:

Wh: peso húmedo

Ws: peso seco

### 1.4 Técnicas de caracterización

Los materiales sólidos pueden ser estudiados desde distintos enfoques para lograr conocer su composición, características y propiedades. Sin embargo, una técnica indispensable para obtener información estructural es la difracción de rayos X (DRX), otras técnicas que han sido utilizadas en la caracterización de estas estructuras son el análisis elemental, análisis térmico diferencial (ATD), análisis termogravimétrico (ATG), la microscopía electrónica de barrido (MEB), de transmisión (MTE) y las espectroscopías UV-Vis e Infrarrojo con transformadas de Fourier (IR-TF) (Martínez & Carbajal, 2012), la selección de estas técnicas dependerá de la información que se desee obtener o de las propiedades que se necesiten para una determinada aplicación.

### 1.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Es un método de análisis no destructivo que es frecuentemente utilizado para caracterizar sustancias cristalinas. Se fundamenta en la medición de la dispersión de los rayos X ocasionada por la presencia de una distribución ordenada de átomos en una red cristalina. Una red cristalina, se puede definir como la distribución regular y tridimensional de átomos en un material, la que genera planos paralelos separados unos de otros por una distancia “d”, que varía de acuerdo a la naturaleza y estructura del material. La cantidad de información que es posible extraer depende de la naturaleza de la microestructura de la muestra y puede ser, grado cristalino, imperfecciones estructurales, tamaño cristalino, textura, complejidad de la estructura del cristal, número de átomos en la celda unidad asimétrica, volumen de la celda unidad (Monopoli, 2012).

### 1.4.2 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 & Hirsch, 1997).

Además, la des-excitación 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 (Lozano et al., 2014).

### 1.4.3 Determinación del área específica por el método BET

La teoría BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet and Edward Teller), es una extensión de la teoría Langmuir y explica la adsorción física de moléculas de gas sobre la superficie externa e interna de un material poroso, esto permite medir la extensión del área 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 y presión de vapor relativa. 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).

#### 1.4.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, es una de las técnicas más importantes para la determinación de la estructura química de las moléculas. Esta técnica se basa en el principio de que la radiación infrarroja excita transiciones vibratorias de las moléculas (Socrates, 2001 ). El espectro de vibración de una molécula se considera una propiedad física única y es característica de la molécula. Como tal, el espectro de infrarrojo se puede utilizar como una huella dactilar para la identificación de los grupos funcionales de cada uno de los polímeros precursores en la síntesis de materiales, así como para verificar los grupos funcionales característicos de los enlaces formados por el entrecruzamiento (Coates, 2000). Cada señal en el espectro IR representa adsorción de energía. Las señales se llaman bandas de adsorción.

#### 1.4.5 Punto de carga cero (PCC)

El punto de carga cero, PCC, se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual (Franks & Meaghe, 2003); así mismo, el punto de carga cero señala el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2012). El punto de carga cero se determina con mediciones de pH en un rango de 2 a 11, para calcular  $\Delta pH$  se utiliza la Ecuación 1.1:

$$\Delta pH = pH_F - pH_i \quad \text{Ec. 1.1}$$

Dónde:

$\Delta pH$ : Diferencia entre pH final y pH inicial.

$pH_F$ : Valor de pH obtenido al final de la prueba.

$pH_i$ : Valor de pH al inicio de la prueba.

Con los valores obtenidos se procede a graficar  $\Delta pH$  contra  $pH_i$  y en la gráfica el punto de intersección que corresponde a  $\Delta pH=0$  representa el punto de carga cero.

## 1.5 Adsorción

La adsorción, es el proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra generalmente sólida. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama “adsorbato”, y la fase sólida se llama “adsorbente”. Cuanta mayor atracción tiene una sustancia por el disolvente menos posibilidad tiene de trasladarse a la interfase para ser adsorbida. En el tratamiento de aguas, comúnmente, se utiliza la adsorción por ser uno de los procesos más eficaces para la remoción de contaminantes (Zhang & Jia, 2016; Owusu *et al.*, 2018).

La adsorción física o fisisorción, es un fenómeno reversible y es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, que no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie. Si el sólido es muy poroso y la sustancia adsorbida lo humedece, esta puede penetrar en los espacios capilares. La reversibilidad permite la recuperación del compuesto adsorbido, lo que a nivel industrial es muy importante. La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van del Waals se llama generalmente adsorción física (Otero, 2015).

La adsorción química o quimisorción es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida, se caracteriza por la generación de calor y frecuentemente es irreversible para muchos compuestos. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de las de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente (Loganathan *et al.*, 2013).

### 1.5.1 Cinética de sorción

Este tipo de cinética se refiere a la velocidad de sorción de un contaminante (sorbato) sobre la superficie activa del sorbente. Permite determinar el tiempo de equilibrio que se establece entre las fases (sólida-líquida) y saber si el proceso de sorción del sorbato es rápido o lento (Gupta &

Bhattacharyya, 2011). Para identificar los mecanismos que controlan la velocidad del proceso de adsorción pueden ser usados modelos matemáticos simplificados, los modelos de Elovich, pseudo primer orden y pseudo segundo orden son los más utilizados (Gerente *et al.*, 2007).

### 1.5.2 Modelo de pseudo-primer orden (Lagergren)

El modelo de pseudo primer orden o Lagergren, considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado (García, 2014), es comúnmente utilizado para adsorbentes homogéneos y para procesos de adsorción física. En este caso la razón de adsorción es proporcional a la concentración del soluto (Benítez, 2015).

La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible, se basa en la suposición de que a cada ión metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa con la Ecuación 1.2:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad \text{Ec.1.2}$$

Donde:

$q_t$ : es la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  (mmol/g).

$q_e$ : es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mmol/g).

$k_1$ : es la constante cinética de primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ) (Ho & Mckay, 1999a)

### 1.5.3 Modelo de pseudo-segundo orden (Ho & Mckay)

Este modelo es utilizado para cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos; sin embargo, se ha aplicado a sistemas líquido-sólido, con materiales altamente heterogéneos (Benítez, 2015). El modelo de pseudo-segundo orden, asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química (García, 2014).

En el modelo de Pseudo-Segundo Orden está representado por la Ecuación 1.3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde:

$k_2$ : es la constante de velocidad de sorción (g / mg min)

$q_{eq}$ : es la cantidad de sorbato soluto absorbido en el equilibrio (mg / g) (Ho & Mckay., 1999b)

#### 1.5.4 Modelo de Elovich

Este modelo, de aplicación general en procesos de quimiadsorción, supone que los sitios activos del bioadsorbente son heterogéneos y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Pinzón & Villamizar, 2009).

La Ecuación 1.4 define al modelo de Elovich:

$$Q_t = \frac{1}{b} \cdot \ln + \frac{1}{b} \cdot \ln(a \cdot b) \quad \text{Ec. 1.4}$$

Donde:

$Q_t$ : es la cantidad de sorbato extraído en el tiempo

$t$ : la constante

$a$ : es la velocidad inicial de adsorción

$b$ : está relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación por quimiadsorción (Largitte & Pasquier, 2016)

### 1.5.6 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción, describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie como una función del material presente en la fase gas o en la disolución. Las isotermas de adsorción se usan con frecuencia como modelos experimentales, que no hacen afirmaciones sobre los mecanismos subyacentes y las variables medidas. Se obtienen a partir de datos de medida por medio de análisis de regresión (Luchini *et al.*, 2012).

### 1.5.7 Isoterma de Freundlich

Aunque esta isoterma tiene un origen empírico, puede demostrarse teóricamente considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie, en esta isoterma no hay un recubrimiento límite ni se propone una adsorción monomolecular, sino multimolecular (Velásquez & Martínez, 2014).

La isoterma de Freundlich puede ser descrita mediante la Ecuación 1.5:

$$c_s = kfc_e^n \quad \text{Ec. 1.5}$$

La forma lineal de la isoterma de Freundlich puede ser escrita como se muestra a continuación en la Ecuación 1.6:

$$\log C_s = \log kf + n \log C_e \quad \text{Ec. 1.6}$$

En donde los términos  $kf$  y  $n$  son constantes empíricas, relacionadas con la capacidad de adsorción máxima y la intensidad de adsorción. Por medio de la gráfica de  $\log C_s$  versus  $\log C_e$  se obtienen los términos  $kf$  y  $n$  (Carmona, 2012).

### 1.5.8 Isoterma de Langmuir

La teoría de la isoterma de Langmuir, supone una cobertura monocapa del adsorbato sobre una superficie adsorbente homogénea (Langmuir, 1918). Se supone que el sólido tiene una

capacidad de adsorción limitada, en el equilibrio se alcanza un punto de saturación donde no puede ocurrir adsorción adicional. Se supone que todos los sitios de adsorción:

- (i) Son idénticos
- (ii) Cada sitio retiene una molécula del compuesto dado
- (iii) Todos los sitios son energética y estéricamente independientes de la cantidad adsorbida.

Este modelo puede ser representado con la Ecuación 1.7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad \text{Ec. 1.7}$$

En donde  $q_e$  y  $q_m$  son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en la monocapa respectivamente,  $b$  es la constante de la isoterma de Langmuir,  $C_e$  es la concentración del ión metálico en la solución en equilibrio y  $K_L$  es la constante de la isoterma de Langmuir (Vijayaraghavan *et al.*, 2006).

### 1.5.9 Isoterma de Langmuir-Freundlich (Sips)

El modelo matemático de Langmuir–Freundlich (isoterma de Sips), combina las expresiones de Langmuir y Freundlich necesarias para deducir la heterogeneidad del sistema. A bajas concentraciones del adsorbato, la ecuación se reduce a las expresión de la isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones, la ecuación alcanza la expresión de Langmuir (Cardozo *et al.*, 2011).

La idea fue dotar al modelo de Freundlich de un límite finito cuando la concentración fuese lo suficientemente alta. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional  $n$ ; cuando  $n=1$  se simplifica a la isoterma de Langmuir. Por tanto, puede definirse  $n$  como un parámetro de la heterogeneidad de la superficie: esta heterogeneidad puede ser debida tanto a la superficie del absorbente, como al adsorbato o a ambos. Este parámetro  $n$  suele ser mayor que la unidad, y cuanto mayor es, mayor es la heterogeneidad del sistema (Mestanza, 2012).

La forma no lineal de Langmuir- Freundlich se expresa con la Ecuación 1.8:

$$q_e = \frac{q_{max} k_{eq} c_e^n}{1 + k_{eq} c_e^n} \quad \text{Ec. 1.8}$$

Donde  $C_e$  es la concentración de la solución en el equilibrio (mg/L),  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $n$  mide la heterogeneidad de superficie,  $k_{eq}$  representa la constante de Sips (L/g) y  $q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción (Foo & Hameed, 2010).

## 1.6 Parámetros termodinámicos

El análisis de estos parámetros permite estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos (Pérez *et al.*, 2011). Reflejan la factibilidad y naturaleza espontánea del proceso; así el cambio de energía libre de Gibbs, el cambio de entalpía y el cambio de entropía de superficie, pueden ser estimados usando el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta (Figueroa *et al.*, 2015).

Entalpía de adsorción ( $\Delta H^\circ$ ): determina si el proceso es exotérmico o endotérmico y permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos).

Entropía de adsorción ( $\Delta S^\circ$ ): predice la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos se afecta la reversibilidad, con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad.

Energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ): permite identificar si el proceso es espontáneo o no. Si el valor de  $\Delta G^\circ$  es negativo, representa un proceso espontáneo, y para valores positivos indica que es necesario aportar energía al sistema (Rubiano *et al.*, 2015).

Los parámetros termodinámicos así como el cambio en la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía pueden calcularse mediante el uso de las Ecuaciones 1.9 y 1.10:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Ec. 1.9}$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln Kc \quad \text{Ec. 1.10}$$

Donde:

R= Constante universal de los gases ( $8.31434 \times 10^{-3}$  KJ/molK)

T= Temperatura en Kelvin.

Kc= Constante de equilibrio.

Sustituyendo se obtiene la Ecuación 1.11:

$$-R T \ln Kc = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Ec. 1.11}$$

Despejando  $\ln Kc$  se obtiene la Ecuación 1.12, conocida como ecuación de Van't Hoff, lo cual permite obtener de manera gráfica los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ .

$$\ln Kc = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Ec. 1.12}$$

Realizando la gráfica, se coloca  $\ln Kc$  en el eje de las abscisas y  $1/T$  en el eje de las ordenadas correspondiendo a una ecuación lineal, el intercepto equivaldría a  $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ , mientras que la pendiente sería igual a  $\frac{-\Delta H^\circ}{R}$ . Mientras que Kc se podría determinar con la Ecuación 1.13:

$$Kc = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Ec. 1.13}$$

Donde:

$q_e$ = Capacidad de adsorción en el equilibrio.

$C_e$ = Concentración en la solución en el equilibrio.

## 1.7 Sistema de adsorción continuo

La mayoría de los estudios enfocados a evaluar la capacidad de adsorción de los adsorbentes, se realizan en sistemas discontinuos. Sin embargo, estos datos pocas veces se pueden aplicar a tratamientos en los cuales el tiempo de contacto es corto para llegar al equilibrio. Por lo que surge la necesidad de realizar estudios de adsorción en sistemas continuos (columnas de lecho empacado) (Dupont *et al.*, 2005).

En los sistemas continuos, el sorbato en solución es bombeado dentro de la columna que contiene el lecho o empaque elaborado con el material adsorbente estudiado. El sorbato en solución, que no es retenido abandona la columna a través de un drenaje que se puede encontrar en la parte superior o inferior de la columna, dependiendo del tipo de operación de esta. El comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo se describe en términos de perfil “concentración de efluente-tiempo”, es decir, lo que se le conoce como curva de ruptura. (Vijayarahavan *et al.*, 2005).

Una curva de ruptura típica se muestra en la Figura 1.4, y representa la relación entre concentraciones de contaminante a la salida y a la entrada de la columna frente al tiempo o al volumen circulado. La zona de transferencia de materia es la superficie de lecho en la que ocurre la adsorción.

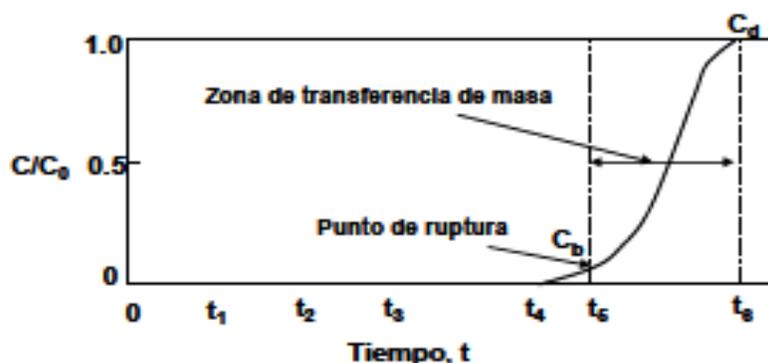


Figura 1. 4 Curva de ruptura.

El sorbato en solución pasa a través de la columna constantemente, con lo que se produce una acumulación del contaminante en la superficie de las partículas del lecho al paso del tiempo, hasta que el lecho se satura y la concentración con la que entra el soluto en la parte inicial de la columna (lecho o empaque), es igual a la concentración a la salida. La curva de ruptura representa la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna.

Es importante resaltar que, el principal objetivo de utilizar una columna de adsorción es reducir la concentración del soluto en el efluente. Sin embargo, existen ciertos parámetros como: velocidad de flujo, pH de la solución de sorbato, que pueden afectar el proceso de adsorción los

cuales deben ser controladas para aumentar el porcentaje de remoción y recuperación del sorbato, haciendo el sistema aún más eficiente.

Por otra parte, es importante conocer para el proceso de desorción, la curva de elución de una columna la cual se obtiene graficando el tiempo de contacto o volumen circulado vs concentración del sorbato en el efluente. Dicha curva muestra los tiempos de elución e instauración, los cuales son importantes para poder calcular la masa desorbida de contaminante y la eficiencia con la que esto se lleva a cabo (Nooren *et al.*, 2013).

### 1.7.1 Parámetros de interés en sistemas de columnas de adsorción

La capacidad de la columna  $q_c$  (mg), determinada por la cantidad de adsorbato que la columna es capaz de retener en base a los resultados de concentración del efluente, puede ser determinada en base a la integración matemática de la curva ( $C_{ads} = C_e - C_i$ ). De acuerdo a la Ecuación 1.14:

$$q_c = \frac{QA}{100} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t} C_{ads} dt \quad \text{Ec. 1.14}$$

Por otro lado, la cantidad de adsorbato que se ha hecho pasar por la columna se determina con base en el tiempo de operación, de manera que se genera la Ecuación 1.15:

$$m_{total} = \frac{C_i Qt}{1000} \quad \text{Ec. 1.15}$$

La capacidad de sorción del adsorbente dentro de la columna se considera determinando la masa seca del adsorbente usado en el lecho, de manera que se obtiene la Ecuación 1.16:

$$q = \frac{q_c}{x} \quad \text{Ec. 1.16}$$

La zona de adsorción, (LES) de longitud  $X$ , en la que se produce la transferencia de adsorbato-adsorbente, y cuyas concentraciones varían desde  $c_i$  (en la corriente del líquido) y  $C$  (en el adsorbente). Esta zona se desplaza a través del lecho con una velocidad,  $V$ ; y un cierto perfil de concentración denominado onda de adsorción; al cabo de un tiempo  $t_r$  conocido como tiempo

de ruptura, el extremo de la onda alcanza el final del lecho y comienza a detectarse adsorbato en efluente, mejor conocida como zona de transferencia de masa que se obtiene con la Ecuación 1.17.

$$ZTM = L\left(1 - \frac{t_{rup}}{t_{sat}}\right) \quad \text{Ec. 1.17}$$

La zona descontaminada (LUB), aún no alcanzada por el frente de adsorción y, por tanto, cinéticamente inactiva; su extensión se anula cuando la onda alcanza el extremo del lecho; si a partir de ese instante, se analizan continuamente las concentraciones de adsorbato en el efluente y se representan frente al tiempo, se obtiene una curva típica llamada curva de ruptura. Cuando la concentración en el efluente alcanza el valor inicial  $c_i$ , para un valor  $t$ , llamado tiempo de saturación, el lecho está saturado de adsorbato y, por tanto, inactivado para proseguir la adsorción, denominado a esta zona saturada.

### 1.7.2 Parámetros de diseño de columnas de adsorción

Normalmente, las isothermas de sorción, han sido utilizadas como una prueba preliminar para la selección de un adsorbente antes de realizar pruebas más costosas; ya que éstas dan una indicación de la efectividad en la remoción del contaminante en particular, así como la cantidad máxima que puede ser adsorbida o intercambiada por un determinado adsorbente del contaminante en estudio. No obstante, las isothermas no pueden proporcionarnos datos precisos sobre el escalamiento en sistemas de lecho fijo o columnas empacadas, debido a que:

- La adsorción en las columnas no llega al equilibrio.
- El adsorbente raramente llega a su agotamiento total.
- La información sobre los efectos de regeneración y problemas hidráulicos son difíciles de obtener con las pruebas en lote.
- Las isothermas no pueden predecir cambios químicos o biológicos en el adsorbente.

Por lo anterior, es importante estudiar la aplicabilidad de los adsorbentes en operaciones en columna o sistemas de lecho fijo, para así poder obtener algunos parámetros operacionales básicos que sean útiles para un posterior escalamiento (Gupta *et al.*, 2010).

Para el diseño de lechos fijos o columnas se pueden tomar dos aproximaciones:

La primera de ellas involucra la solución de modelos teóricos basados en ecuaciones de conservación de masa, de transporte y termodinámicas, generalmente mediante el uso de métodos numéricos para la solución de ecuaciones diferenciales mediante cálculo computacional, y calculando la curva de ruptura. Esto requiere conocer uno o más coeficientes de transferencia (como  $k_f$ ,  $k_s$ ,  $K_f$ ,  $K_s$ ) y/o la difusividad del soluto en la fase sólida, también llamado coeficiente de difusión intraparticular,  $D_s$ .

La segunda aproximación es casi completamente empírica: se configuran columnas de laboratorio de diferentes longitudes y se opera cada una a la misma velocidad, es decir, a la misma carga hidráulica que se predice, se puede utilizar en una columna a escala industrial, y se determinan las curvas de ruptura para cada columna. Obviamente, el tipo de adsorbente, el tamaño de grano, la concentración inicial y otros parámetros importantes deben ser iguales tanto en las corridas a escala piloto como en la columna a escala industrial (Cooney, 1999).

## 2. METODOLOGÍA

En la Figura 2.1, se presenta un bosquejo del método que se empleó para el desarrollo de este trabajo.

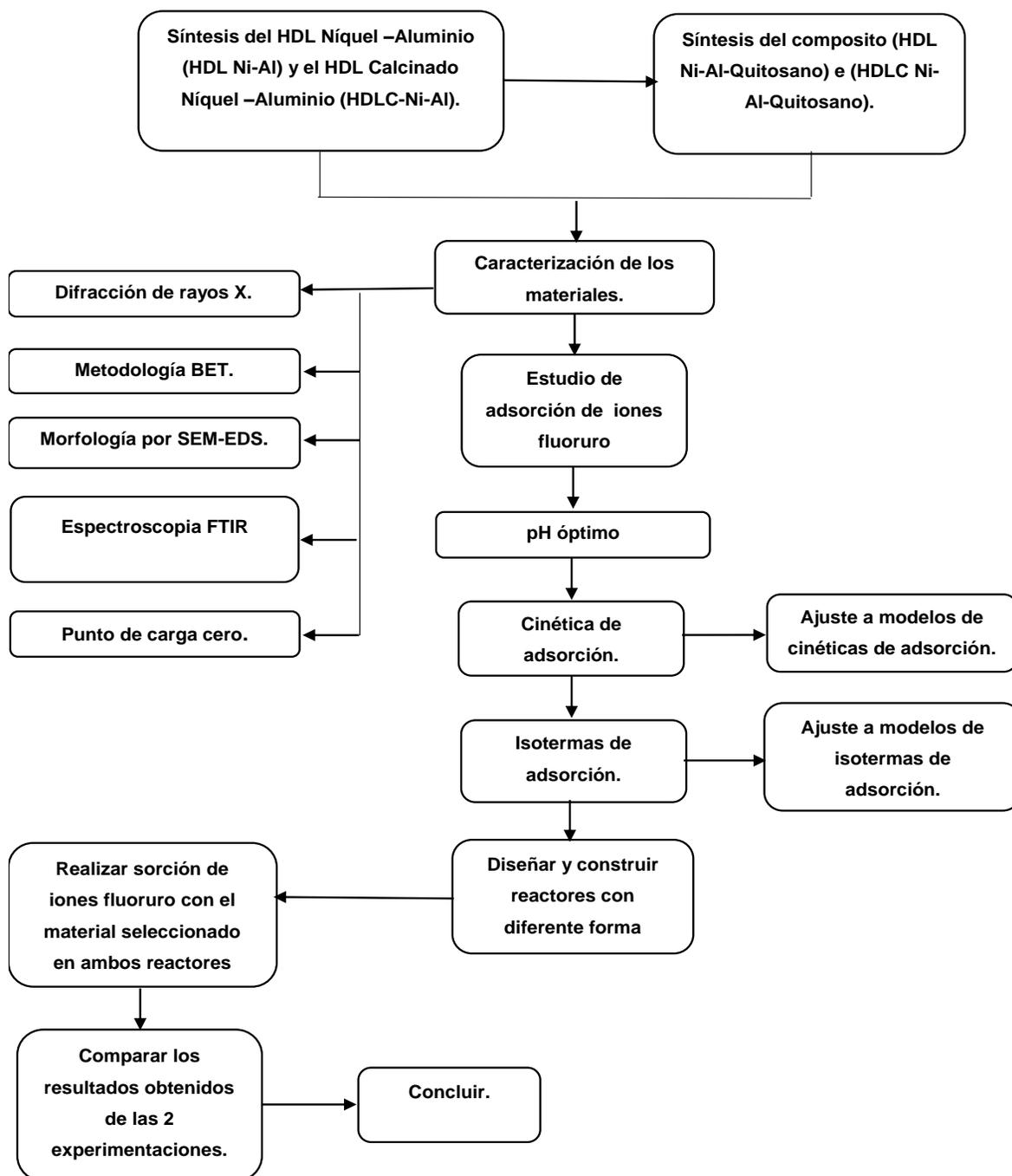


Figura 2. 1 Esquema general del método.

## 2.1 Síntesis del HDL Ni-Al y del HDLC Ni-Al

Los reactivos utilizados para la síntesis del HDL Ni-Al se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2. 1 Características de los reactivos utilizados

Nombre	Formula química	Proveedor
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Jalmek
Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Carbonato de potasio	$\text{K}_2\text{CO}_3$	Jalmek
Hidróxido de potasio	$\text{KOH}$	Jalmek

La síntesis de la HDL-Ni Al, se realizó por el método de coprecipitación, reportado por Jiménez Núñez, 2008; las soluciones a utilizar para la síntesis fueron las siguientes:

### Solución 1:

En 100 mL de agua desionizada se disolvieron 25.16 g de nitrato de aluminio y 47.32 g de nitrato de níquel.

### Solución 2:

En 300 mL de agua desionizada se disolvieron 6.95 g de carbonato potásico y 25.61 g de hidróxido de potasio.

Se calentaron 2.5 litros de agua desionizada en un vaso de precipitado (vp) de 4000 mL a temperatura de 70 °C, se gotearon las soluciones 1 y 2 hasta el agotamiento, y después se dejó en añejamiento la mezcla a 70 °C por 72 horas; el goteo de las soluciones se realizó a baño María para conservar la temperatura constante, al igual se mantuvo agitación durante todo el proceso para contar con una mezcla homogénea. Se mantuvo un potenciómetro marca Thermo Scientific registrando en todo momento el pH entre 9.8 y 10.2 durante la síntesis, el pH ya mencionado se logró goteando con una mini bomba de flujo variable aproximadamente 6 gotas de la solución 1, y con una bomba peristáltica Master flex, aproximadamente 12 gotas de la solución 2, posteriormente se filtró el precipitado del agua utilizando un embudo büchner, papel

filtro y una bomba de vacío, el precipitado se lavó durante 7 días con agua desionizada hasta obtener un pH igual al del agua de lavado, se secó el material en una estufa marca Novatech a temperatura de 100°C por 24 horas, se trituro con un mortero de porcelana y se tamizó entre las mallas estandarizadas 25-50 para obtener un diámetro de partícula entre 0.3- 0.71  $\mu\text{m}$ . Una parte del polvo fino obtenido después de tamizar, se calcinó en una mufla marca Felisa a 400 °C, durante 2 horas para obtener el HDLC Ni-Al.

## 2.2 Síntesis de los compositos HDL Ni-Al-Q e HDLC Ni-Al-Q

Para la síntesis de los compositos HDL Ni-Al-Q e HDLC Ni-Al-Q, se realizaron diferentes formulaciones, en las cuales se fue variando el porcentaje de quitosano disuelto en 100 mL de ácido acético 0.4 molar, se realizaron 2, 3 y 4 % m/v y para el tripolifosfato de sodio (TPP), que fue utilizado como entrecruzante, se realizaron 0.8, 0.9 y 1% m/v disuelto en 100 mL de agua desionizada, al igual se variaron las dosis de HDL Ni-Al e HDLC Ni-Al, se propusieron 300, 500, 700 y 900 mg de cada material mezclados en 35 mL de quitosano, esto con la finalidad de encontrar la formulación con las mejores propiedades mecánicas para que las perlas no se fracturen al tacto. Debido a los resultados en la síntesis preliminar se decidió trabajar relaciones m/v de Q y TPP al 4% y al 1% respectivamente, y las cantidades de HDL Ni-Al de 900 mg y de HDLC Ni-Al de 700 mg.

La preparación de la solución polimérica con quitosano en polvo de grado industrial, se realizó disolviendo 4% m/v de Q en ácido acético 0.4 M, no se utilizó agitación y fue a temperatura ambiente (20 °C), con estas condiciones se alcanzó una disolución completa en 24 horas. Una vez disuelto se le agregaron 900 miligramos de HDL Ni-Al por cada 35 mililitros de Q disuelto, se mantuvo una agitación de 100 rpm con un agitador magnético para garantizar una mezcla homogénea, se goteó en una solución de TPP al 1% m/v, con una bomba peristáltica manteniendo un flujo de 1.5 mL/min, utilizando manguera calibre 16 y una aguja modificada #16. Las perlas que se obtuvieron del goteo se colocaron en agitación orbital durante 12 horas a 200 rpm y 30 °C. Transcurridas 12 horas, se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar el pH de 5.5, y finalmente se refrigeraron hasta el momento de ser utilizadas.

Para síntesis del composito HDLC Ni-Al-Q, se mantuvieron las mismas relaciones m/v tanto para la solución polimérica como para la solución entrecruzante, además el goteo se realizó con el

mismo equipo y material, se mantuvieron los mismos parámetros; tiempo, agitación, temperatura y pH. El único cambio que se realizó es que se agregaron 700 miligramos de HTC por cada 35 mililitros de solución polimérica para formar las perlas.

### **2.2.3 Porcentaje de humedad de los compositos**

Para realizar el cálculo del porcentaje de humedad, se llevaron a peso constante los crisoles en los que se realizó la prueba; se agregaron 5 perlas de los compositos obtenidos con las diferentes cantidades de HDL Ni-Al y HDLC Ni-Al (300, 500, 700, 900 mg), y por triplicado se pesaron las perlas húmedas, se llevaron a peso constante en un desecador al vacío durante un periodo de 48 horas, se volvieron a pesar y se regresaron al desecador por 24 horas más para verificar que no existiera una variación en los pesos registrados. Los pesos de la muestra húmeda y seca fueron sustituidos en la Ecuación 1, reportada en fundamentos para obtener el porcentaje de humedad. Con los resultados obtenidos se calculó la cantidad en masa seca necesaria para las distintas pruebas de adsorción.

## **2.3 Pruebas rápidas de sorción**

Con la finalidad de fijar la dosis mínima para la eliminación máxima de fluoruro y la concentración inicial a la que se llevarían los experimentos, se llevaron a cabo experimentos en función de la dosificación y la concentración inicial.

Se evaluó la capacidad de sorción de iones fluoruro en un intervalo de cantidad inicial de 0.05, 0.07, 0.09 y 1.2 g para HDL Ni-Al e HDLC Ni-Al, mientras que para los compositos se propusieron 5, 8 y 11 perlas con diferentes cantidades de HDL Ni-Al e HDLC Ni-Al, las propuestas fueron 300, 500, 700 y 900 mg disueltos en 35 mL de Q. Se variaron las concentraciones iniciales de F<sup>-</sup> en un intervalo de 5, 7 y 10 mg /L, con la finalidad de observar el efecto de la cantidad de adsorbente y la concentración inicial en sorción de iones fluoruro

## **2.4 Caracterización**

### **2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)**

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo D8 Discover, marca Bruker que cuenta con un detector Lynxeye-T, propiedad del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, con una configuración teta-teta, el equipo esta acondicionado con una capa de plomo para evitar radiaciones, el análisis empezó en 5 grados y terminó en 70 grados, con un tamaño de paso de 0.04, recordando que previamente los HDL´s, se secaron a 100 °C y los compositos se liofilizaron y molieron.

### **2.4.2 Determinación del área específica (Metodología BET)**

Para conocer el área superficial específica de los cuatro materiales, se usó el equipo Belsorp Max de la marca Bel Japan Inc., junto con una unidad de desgasificación que son propiedad del Instituto Tecnológico de Toluca, los HDL Ni-Al y HDLC Ni-Al, se sometieron a un pretratamiento que consistió en calentar la muestra a 100°C por dos horas al vacío, en tanto a los compositos el pretratamiento fue en 80°C por tres horas. Se utilizaron celdas de vidrio para llevar a cabo el estudio, el procedimiento se realizó con guantes de tela con el fin de no modificar los pesos de las celdas y para no causar estática con las muestras.

### **2.4.3 Morfología por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)**

Para estudiar la morfología de los materiales adsorbentes sintetizados, antes y después del contacto con iones fluoruro, los HDL´s se secaron a 100 °C, mientras que los compositos se liofilizaron, de los compositos se analizaron perlas completas para conocer su morfología.

Debido a que las muestras presentaban características no conductoras fueron sometidas a un tratamiento de recubrimiento con oro en un equipo DENTON VACUUM DESK V. Las muestras se fijaron en el porta muestras con una cinta adhesiva doble de carbón y se introdujeron en la cámara del equipo por 60 segundos.

Posteriormente, las muestras fueron llevadas a la cámara del microscopio electrónico de barrido marca JSM-639OLV Scanning Electron Microscope con alta resolución al alto vacío, para la obtención de micrografías y el análisis cualitativo-cuantitativo mediante el sistema de Espectrometría de Dispersión Electrónica, que tiene acoplado el microscopio electrónico de barrido.

#### **2.4.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

Para identificar los grupos funcionales de los cuatro materiales sintetizados, se llevó a cabo su caracterización con el Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, con dispositivo ATR diamante marca Agilent, modelo Varian 640-IR. Las condiciones del análisis fueron 16 barridos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , empleando un intervalo de frecuencia de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$  y en el modo de análisis de transmitancia.

#### **2.4.5 Punto de carga cero (PCC)**

Para llevar a cabo la determinación del punto de carga cero de los materiales, y definir el pH al cual cada material tiene una carga neta superficial de 0, se realizaron experimentos por triplicado empleando soluciones de NaCl 0.1 M con el pH ajustado en el rango de 2 a 11, y para ajustar el pH se emplearon soluciones de NaOH y HCl. Para cada una de las pruebas se utilizaron 0.025 g en el caso de los HDL's, mientras que para los compositos se adicionaron 0.25 g a cada una de las soluciones de NaCl con los distintos valores de pH. Se utilizó un volumen de 10 mL, frascos de PEAD de 50 mL, el tiempo de contacto entre los materiales y las soluciones fue de 24 horas y se mantuvieron en agitación orbital a 100 rpm a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . Al término del periodo de tiempo se retiraron las perlas de las soluciones y se les determinó el pH final.

Para llegar a la determinación del punto de carga cero, se midió el cambio de pH experimentado por cada una de las pruebas realizadas. Con los valores obtenidos se trazó una gráfica de  $pH_i$  versus  $\Delta pH$  para identificar el punto de intersección que corresponderá a  $\Delta pH=0$ , donde se ubicó el punto de carga cero.

## 2.5 Estudio de sorción de iones fluoruro

### 2.5.1 Mediciones de iones de fluoruro

La concentración de iones fluoruro en las soluciones, se determinó utilizando un electrodo selectivo para iones fluoruro (electrodo de combinación de fluoruro Orion 96-09). Se añadió TISAB II (tampón de ajuste de la fuerza iónica total) a todos los estándares y muestras de flúor para controlar la fuerza iónica. La curva de calibración se obtuvo utilizando soluciones estándar de NaF (ORION), considerando un rango de concentración de fluoruro de 1 a 10 mg/L. La capacidad de adsorción de iones fluoruro se obtuvo con la Ecuación 2.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde,  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g),  $C_0$  es la concentración inicial (mg/L),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L) luego de la adsorción,  $V$  volumen de la solución utilizada (L) y  $M$  es la masa del adsorbente (g).

### 2.5.2 pH óptimo de sorción

Con la finalidad de conocer en que pH se tiene una máxima capacidad de adsorción se pusieron en contacto los materiales adsorbentes sintetizados a diferentes pH's y, se prepararon soluciones con una concentración de 10 mg/L de iones fluoruro, utilizando fluoruro de sodio (NaF) y agua desionizada, a las cuales se les ajustó el pH, en un intervalo de 3 a 8, con soluciones de hidróxido de sodio o ácido clorhídrico 0.1 M.

Se utilizó una masa seca de 0.7 g para los cuatro materiales, por triplicado. Se colocaron en frascos de PEAD de 50 mL, a cada frasco se le adicionaron 10 mL de solución de iones fluoruro con diferentes pH's, manteniendo el contacto durante 48 horas a una temperatura de 20°C y una velocidad de agitación de 100 rpm. Transcurrido el tiempo de contacto, se separaron las soluciones de las cuales se tomaron 3 mL y se agregaron 3 mL de TISAB II con CDTA para determinarles la concentración de iones fluoruro.

### 2.5.3 Cinética de adsorción

Los experimentos se realizaron por triplicado a un pH de 6.8 y aunque no fue el pH óptimo de sorción de iones  $F^-$  los materiales, se tomó esa decisión debido a que ese pH se asemeja al que presenta el agua de tubería para consumo humano, por lo tanto se colocaron 0.07 gramos de los HDL's y 5 perlas de cada composito en frascos de PEAD, se les agregó 10 mL de una solución de 10 mg/L de  $F^-$  a cada uno de los tubos, y se pusieron en agitación constante de 100 rpm para obtener una homogeneidad en el sistema, además a esta velocidad también se garantiza que las partículas del adsorbente no se fracturen, este proceso se realizó a una temperatura de 20°C, se consideraron los siguientes tiempos de contacto 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 480, 720, 960 y 1440 minutos.

Transcurrido el tiempo de contacto, los materiales se separaron de la solución para determinar la concentración de iones fluoruro, se determinaron las capacidades de sorción a cada uno de los tiempos de contacto para obtener la cinética de adsorción y establecer el tiempo en el que se llega al equilibrio, el material sorbente se reservó para análisis posteriores.

Finalmente, los datos obtenidos fueron ajustados a modelos cinéticos para conocer cuál es la etapa limitante del proceso de adsorción, los modelos utilizados fueron el de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y modelo de Elovich, utilizando el software OriginPro 8.6.

### 2.5.4 Isotermas de adsorción

Para describir el comportamiento en equilibrio de adsorción de iones fluoruro con los 4 materiales, se realizaron isotermas de adsorción a temperatura de 30°C, mientras que para el material previamente seleccionado para el diseño del reactor se realizaron isotermas a dos temperaturas más, es decir, a 10 y 50°C, se fijó el tiempo de contacto según los datos de los experimentos de las cinéticas de adsorción. La obtención de los datos experimentales para la construcción de las isotermas de adsorción, se realizó variando la concentración inicial de adsorbato en las soluciones; se pusieron en contacto con los materiales, las soluciones utilizadas con diferentes concentraciones iniciales de iones fluoruro fueron 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20 y 25 mg/L  $F^-$ , se emplearon 10 mL de solución, 0.07 g de los HDL's, 5 perlas de cada composito, y una agitación de 100 rpm. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, cada sobrenadante se

procesó de igual forma que en los experimentos de cinéticas de adsorción para realizar el cálculo de la capacidad de adsorción, los datos obtenidos de los experimentos se ajustaron a modelos matemáticos no lineales de las isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y la combinación de ambos en el modelo de Sips, usando el software OriginPro 8.6.

## 2.6 Parámetros termodinámicos

Para la determinación de la termodinámica de adsorción siendo necesario probar el efecto de la temperatura, se hizo uso de la relación  $K_d = \frac{q_e}{c_e}$  para obtener datos que mediante el análisis gráfico de la ecuación de Van't Hof, permitiendo una aproximación a la termodinámica del proceso de adsorción, con información del sistema en equilibrio, se procedió a realizar un gráfico  $\ln K_c$  y se calcularon los parámetros termodinámicos requeridos usando las ecuaciones descritas en el Capítulo 1.

## 2.7 Experimentos de sorción en continuo

Los experimentos de sorción en flujo continuo, se realizaron en dos reactores con diferente forma geométrica, una cilíndrica y una cónica, el diagrama de cada reactor se muestra en la Figura 2.2 y 2.3, se utilizaron manteniendo la relación entre el diámetro interno del reactor ( $d_r$ ) y el diámetro del adsorbente ( $d_p$ ) indicada por Worch en el 2012 ( $d_r:d_p > 10$ ), se utilizó una concentración del influente de 10 mgF/L, una masa de 1.5 gramos de HDL Ni-Al, evaluándose dos caudales para cada reactor 2 y 3 mL/min, dichas soluciones se trabajaron con un pH de 6.8, el cual fue utilizado en el estudio de sorción por lotes. El empaqueo de los reactores, se realizó con fibra de vidrio para disminuir el volumen muerto, los reactores se alimentaron de manera ascendente mediante el uso de una bomba peristáltica marca mini pump variable flow, para evitar variaciones debidas a la gravedad y mejorar la distribución uniforme del fluido en cada reactor. Se obtuvieron alícuotas de 3 mL cada 2 minutos, hasta alcanzar un porcentaje de saturación del material del 90 % y se cuantificó la concentración de iones fluoruro empleando un electrodo de ion selectivo. Con los datos obtenidos se graficaron curvas de ruptura con el fin de observar el funcionamiento, comparar resultados y concluir.

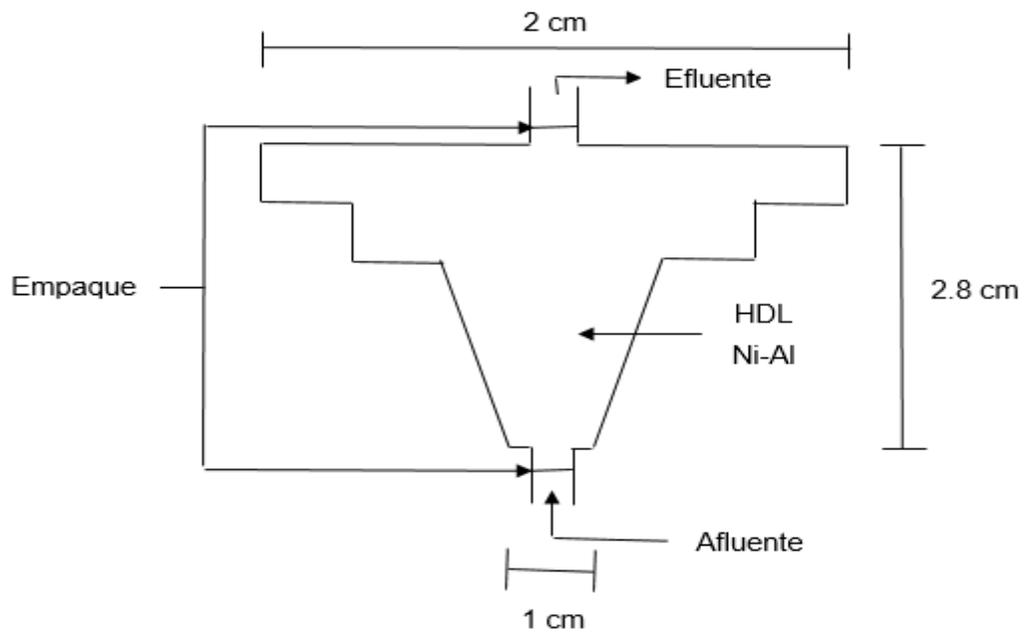


Figura 2. 2 Diagrama del reactor cónico

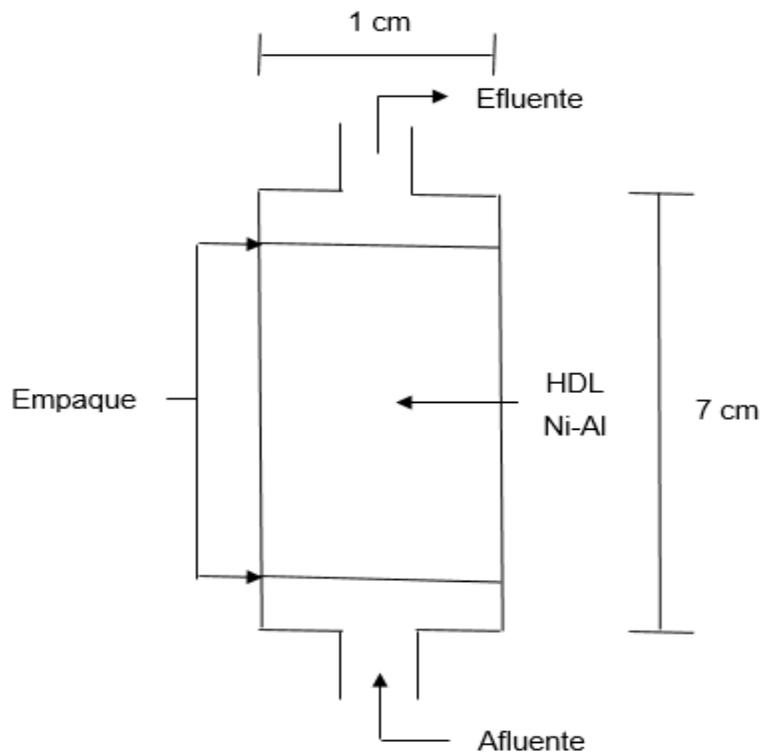


Figura 2. 3 Diagrama del reactor cónico

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Síntesis HDL Ni-Al

Mediante una revisión visual del HDL Ni-Al, se puede apreciar que se obtuvo un material macroscópicamente amorfo y presenta un color verde jade. Entre las propiedades físicas reportadas en la base de datos Mineralogy Data Base, se indica un color verde-azul aperlado coincidiendo en apariencia con el material obtenido.

Para verificar que se obtuvo el HDL Ni-Al, se realizó la comparación con diversos autores de lo obtenido en la caracterización de análisis elemental EDS y DRX, al igual lo obtenido en DRX para el HDLC Ni-Al se comparó con diversos autores, ésto sirve para no gastar material, reactivos y tiempo en pruebas posteriores y cuando se sinteticen los compositos.

#### 3.1.2 Análisis elemental (EDS) del HDL Ni-Al

Los resultados de los porcentajes en peso y atómico de cada elemento obtenidos mediante el EDS efectuado en el HDL Ni-Al se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3. 1 Porcentajes en peso y atómico del HDL Ni-Al.

Elemento	% Peso	% Atómico
C	11.81	20.74
O	44.364	58.894
Al	10.136	8.014
Ni	33.692	12.354

Con los resultados obtenidos se calcularon las relaciones molares de R y X, entre el metal divalente y el trivalente.

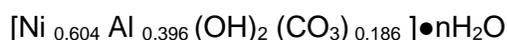
$$\text{Ni} = 0.574 \text{ mol}$$

Al= 0.376 mol

$R=M(II)/M(III)=Ni/Al= 1.5275$

$X = M(III)/[M(II) + M(III)] = Al/(Al + Ni) =0.396$

El valor de R obtenido es 1.52 lo que indica que se obtuvo un material tipo hidrotalcita (HDL) Ni-Al, tal como lo reporta Cavani *et al.*, 1991, en donde mencionan que un material tipo hidrotalcita cuenta con un valor de R entre 1.5 y 4. Con el valor de X obtenido que la fórmula del HDL Ni-Al es:



### 3.1.3 Difracción de rayos X del HDL Ni-Al.

En el patrón de difracción del HDL Ni-Al mostrado en la Figura 3.1, se observan picos finos y simétricos para los planos basales (003), (006), (009), (110) y (113) y picos anchos y asimétricos para los planos no basales (015) y (018), característicos de arcillas minerales con estructura laminar. El patrón de difracción obtenido se puede comparar con lo obtenido por Obalova *et al.*, 2004, así como los patrones presentados por Jiménez Núñez, 2008, en el cual se indica una mayor cristalinidad cuando los picos son más finos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113).

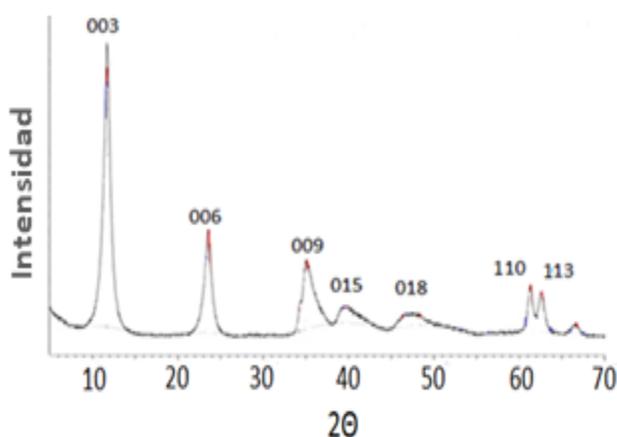


Figura 3. 1 Patrón de difracción del HDL Ni-Al.

## 3.2 Calcinación del HDL Ni-Al

Después de confirmar que se obtuvo un HDL Ni-Al, se procedió a calcinar a 450°C, en donde se aprecia que las características físicas macroscópicas se ven modificadas, el HDL Ni-Al perdió su color verde jade, presentando un color café oscuro, además se vuelve más frágil al tacto y existe cambio en su textura.

### 3.2.1 Difracción de rayos X del HDLC Ni-Al

En la Figura 3.2, se observa el patrón de difracción del HDL calcinado y se puede apreciar que en estas muestras los planos (003) y (006), característicos de los hidróxidos dobles laminares han desaparecido, lo que sugiere la degradación del HDL y la formación de óxidos de Ni y Al, como lo reporta Monash *et al.*, 2013, además la estructura laminar fue destruida y la estructura cristalina fue cambiada convirtiéndose en un material amorfo, como lo reporta Kakati, *et al.*, 2012 y Hanjun *et al.*, 2017.

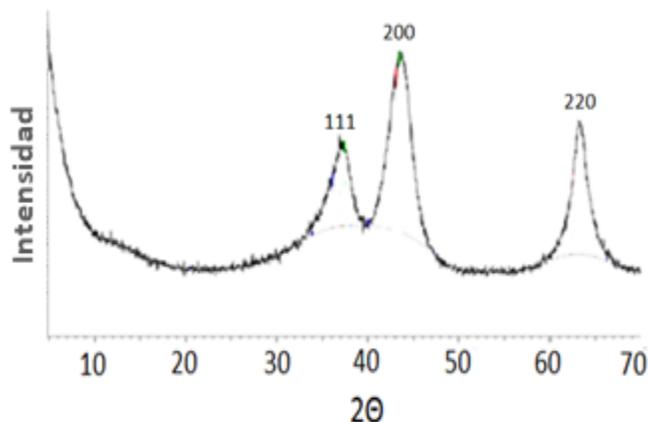


Figura 3. 2 Patrón de difracción del HDLC Ni –Al.

### 3.2.2 Tamizado

Después de corroborar que se sintetizó un HDL Ni-Al, éste y su producto de calcinación, fueron molidos y tamizados entre las mallas 25-50, obteniendo un diámetro de partícula de entre 0.3-0.71  $\mu\text{m}$  que fue utilizado para toda la experimentación incluyendo la síntesis de los composites con quitosano entrecruzados con Tripolifosfato de sodio.

### 3.3 Caracterización de los materiales para la síntesis de los compositos

La caracterización del HDL Ni-Al, y su derivado calcinado se presentó anteriormente por lo que a continuación se observa la caracterización de quitosano y TPP, así se pudo verificar que se contaba con los materiales necesarios para la síntesis de los compositos.

#### 3.3.1 Difracción de rayos X de quitosano

Se caracterizó el quitosano por difracción de rayos X para verificar que se contaba con dicho material al momento de sintetizar los compositos, en la Figura 3.3, se observa el patrón de difracción del quitosano y se aprecia su fase cristalina con un máximo de difracción aproximadamente a  $20^\circ$  ( $2\theta$ ), en comparación con la fase amorfa a  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) que es una huella dactilar típica de quitosano semicristalino. La forma hidratada del quitosano presenta dos reflexiones, a  $10^\circ$  y aproximadamente a  $20^\circ$ , la forma anhidra exhibe un pico en  $2\theta$  cerca de  $15^\circ$ . Tras el análisis del patrón de difracción obtenido, se puede apreciar que la muestra de quitosano coincide con lo reportado por De la Paz *et al.*, 2012 y por Seghir & Benhamza, 2017.

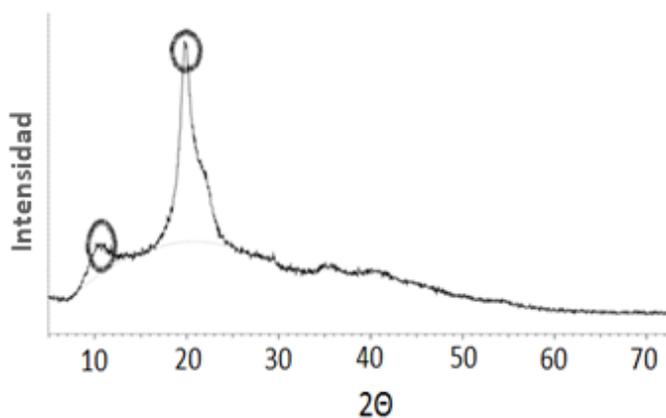


Figura 3. 3 Patrón de difracción del quitosano.

#### 3.3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, con la finalidad de obtener los espectros FTIR para identificar grupos funcionales característicos y confirmar que se contaba

con los materiales para la síntesis de los compositos en este caso quitosano y tripolifosfato de sodio(TPP).

En la Figura 3.4, se muestra el espectro normalizado del quitosano grado alimenticio en el cual se exhiben las bandas de los grupos funcionales característicos de la molécula de quitosano, evidenciándose la aparición a  $1637\text{ cm}^{-1}$  de la banda del grupo amino, así como las correspondientes a los grupos OH y N-H a  $3433\text{ cm}^{-1}$  y  $2915\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Además, se aprecian las bandas del grupo C-H a  $2855\text{ cm}^{-1}$ , grupo piranósico a  $1077\text{ cm}^{-1}$  y grupo C-O-C a  $1028\text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento corresponde con lo planteado por de la Paz *et al.*, 2012, por Nascimento *et al.*, 2016 y por Branca *et al.*, 2016.

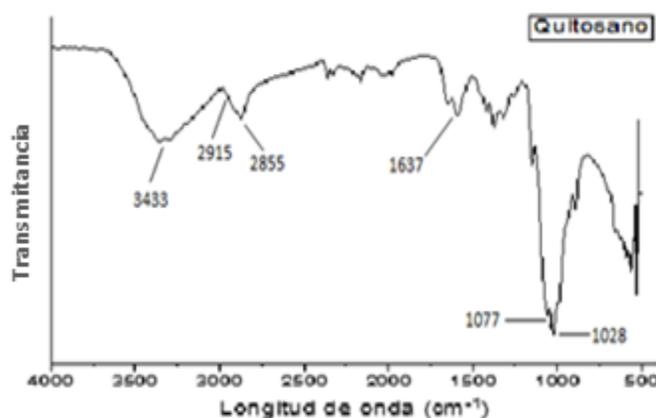


Figura 3. 4 Espectro FTIR de quitosano.

En la Figura 3.5, se observa el espectro FTIR del TPP mostrando bandas de adsorción a  $1206$  y  $1151\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al enlace P=O y R-O-P-, otra banda de adsorción importante es a  $889\text{ cm}^{-1}$  atribuido al enlace P-O-P esto indica claramente una interacción externa en este grupo, ésto se puede comparar con los resultados obtenidos por Salazar & Valderrama, 2013.

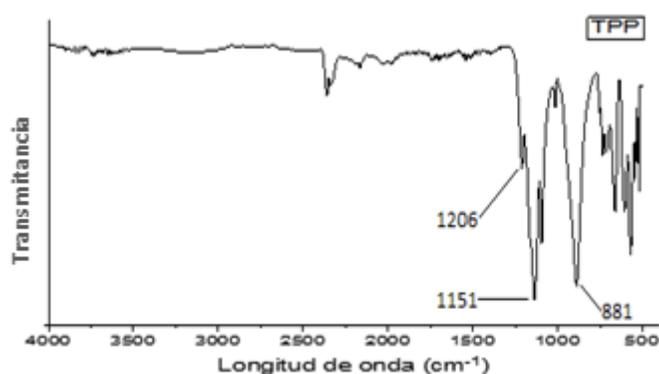


Figura 3. 5 Espectro FTIR de TPP.

### 3.4 Síntesis de los compositos HDL Ni-Al-Q e HDLC-Ni-Al-Q.

La Tabla 3.2 muestra un resumen de los porcentos de quitosano y tripolifosfato de sodio, utilizado en cada síntesis, así como las características del material obtenido.

Tabla 3. 2 Formulaciones para la síntesis de los compositos HDL Ni-Al-Q y HDLC Ni-Al-Q.

% Quitosano	% Tripolifosfato de sodio (TPP)		
	0.8	0.9	1
2	No se pudo observar la formación de perlas ya que se disolvían al caer en la solución de TPP.		Se formaron perlas frágiles ya que con la agitación a la que se someten mientras se realiza el goteo se rompieron.
3			
4	Las perlas formadas fueron frágiles ya que transcurridos 5 minutos aproximadamente se empezaron a romper y a flotar en la solución entrecruzante.	Las perlas se formaron y presentaron un rompimiento parcial durante el agotamiento de la solución, se observaron pequeños desprendimientos de partículas durante el periodo de maduración.	Las perlas se formaron correctamente, sin presencia de fracturas ni desprendimiento de partículas, además mostraron un notable hinchamiento

De acuerdo a lo observado, se decidió realizar la síntesis de los compositos con quitosano al 4%, goteado en una solución de TPP al 1% en ambos casos se manejó una relación m/v, dichos porcentajes coinciden con lo reportado por Sánchez *et al.*, 2012 y por Sánchez *et al.*, 2016, las perlas sintetizadas con diferentes pesos de HDL Ni-Al e HDLC Ni-Al, tienen un diámetro promedio de 3.3 mm con las partículas del HDL distribuidas no uniformemente, presenta diferencias significativas en su textura y color, mientras más dosis de HDL contienen se observa un aumento de color verde y/o café dependiendo el material y su propiedad mecánica aumenta ligeramente a la presión aplicada al tacto.

### 3.4.1 Porcentaje de humedad de los compositos

Se calculó el porcentaje de humedad para cada uno de los compositos con diferente cantidad de HDL con la finalidad de obtener el peso en masa seca y así calcular la capacidad de adsorción experimental, los porcentajes de humedad se pueden observar en la Tabla 3.3.

Tabla 3. 3 Porcentaje de humedad.

MUESTRA	Cantidad de HDL (mg)	Peso promedio inicial (g)	Peso promedio final (g)	% Humedad
HT-Ni-Al-Q	300	0.6193	0.5639	91.05
	500	0.5207	0.4171	90.10
	700	0.5354	0.4792	89.50
	900	0.5103	0.4552	89.20
HTC-Ni-Al-Q	300	0.5025	0.4552	90.59
	500	0.5007	0.3971	89.31
	700	0.5114	0.4561	89.19
	900	0.5243	0.4671	89.09

Después de analizar los datos se observa una mínima diferencia en el porcentaje de humedad conforme se aumenta la dosis de HDL en ambos casos, esto indica una reducción en su capacidad de hinchamiento de los compositos.

### 3.5 Pruebas rápidas de sorción

Se realizaron pruebas rápidas de sorción con el HDL Ni-Al, el HDLC Ni-Al y los compositos variando pesos y las concentraciones iniciales, con los datos obtenidos se determinaron las capacidades de adsorción experimentales para cada material las cuales se observan en la Tabla 3.4, una vez analizados los datos obtenidos se decidió trabajar con 0.07 g y una concentración inicial de 10 mg/L para cada HDL, ya que la capacidad de sorción experimental obtenida es mayor con estos valores, se puede observar que cuando se aumenta la concentración inicial las capacidades de adsorción son mayores sin importar el peso inicial del material, y mientras se aumenta la cantidad inicial disminuye la capacidad de adsorción para las concentraciones manejadas, este comportamiento es atribuido principalmente con el incremento de la superficie, esto se puede comparar con lo reportado por Lv *et al.*, 2006.

Tabla 3. 4 Capacidad de adsorción experimental con diferentes cantidades de HDL Ni-Al e HDLC Ni-Al y diferente concentración inicial de iones fluoruro.

Material	Dosificación inicial (g)	Concentración inicial.		
		5 mg/L	7 mg/L	10 mg/L
		Capacidad de adsorción (mg/g)		
HT-Ni-Al	0.07	0.55	0.74	0.94
	0.09	0.45	0.61	0.81
	0.12	0.36	0.49	0.66
HTC-Ni-Al	0.07	0.54	0.71	0.99
	0.09	0.43	0.56	0.74
	0.12	0.31	0.45	0.61

Los resultados de sorción obtenidos de las perlas sintetizadas con diferentes cantidades de HDL Ni-Al se muestran en la Tabla 3.5. La capacidad de adsorción se calculó utilizando el peso en masa seca, que se obtuvo después de conocer el porcentaje de humedad. Se puede apreciar que existe una capacidad de adsorción mayor conforme se aumenta la concentración de iones fluoruro, esto se debe a que la resistencia a la adsorción disminuye con el aumento de la concentración como lo reporta Vasco & Betancur, 2014; el composito que presenta una mayor capacidad de adsorción es el que fue sintetizado con 900 mg de HT-Ni-Al, con cantidad inicial de 5 perlas y concentración de 10 mg/L, por lo que se decidió trabajar con este material para pruebas posteriores.

Tabla 3. 5 . Capacidad de adsorción experimental variando el número de perlas de quitosano con diferente cantidad de HDL Ni-Al y concentración inicial de iones fluoruro.

Quitosano con diferente cantidad de HDL Ni-Al	Número de perlas	Concentración inicial (mg/L)		
		5	7	10
		Capacidad de adsorción (mg/g)		
300 mg	5	0.46	0.88	1.17
	8	0.5	0.69	1.14
	11	0.5	0.65	1.06
500 mg	5	1.32	1.36	1.39
	8	1.25	1.33	1.36
	11	1.04	1.31	1.34
700 mg	5	1.08	1.38	1.44
	8	0.88	1.11	1.31
	11	0.8	1.07	1.17
900 mg	5	1.36	1.42	1.52
	8	1.14	1.26	1.48
	11	0.97	1.23	1.37

Los datos obtenidos para el composito con diferentes pesos de HDLC Ni-Al, se muestran en la Tabla 3.6. Se puede observar que en todos los compositos sintetizados mientras se aumenta la concentración inicial de HDL Ni-Al existe una mayor capacidad de adsorción, ésto se puede atribuir a la utilización de sitios menos accesibles o energéticamente menos activos debido a un incremento de la difusividad y de la actividad, los sitios activos presentes en la superficie interior del poro, pueden no ser fácilmente accesibles debido a la resistencia a la difusión en su interior como lo reporta Salazar Pérez, 2016. El composito sintetizado con 700 mg de HDLC, presentó mayor capacidad de sorción con respecto al composito con 900 mg de material calcinado, ésto se puede atribuir a que el HDLC Ni-Al no está distribuido uniformemente en peso dentro de las perlas, por lo tanto, para pruebas posteriores se utilizaron 5 perlas con 700 mg de HDLC y una concentración inicial de 10 mg/L.

Tabla 3. 6 . Capacidad de adsorción experimental variando el número de perlas de quitosano con diferente cantidad de HDLC Ni-Al y concentración inicial de iones fluoruro.

Quitosano con diferente cantidad de HDLC Ni-Al	Número de perlas	Concentración inicial (mg/L)		
		5	7	10
		Capacidad de adsorción (mg/g)		
300 mg	5	0.31	0.33	0.36
	8	0.29	0.32	0.34
	11	0.28	0.30	0.32
500 mg	5	0.49	0.66	0.69
	8	0.46	0.53	0.62
	11	0.44	0.57	0.50
700 mg	5	0.53	0.74	0.79
	8	0.50	0.70	0.76
	11	0.47	0.62	0.71

900 mg	5	0.44	0.57	0.62
	8	0.42	0.47	0.58
	11	0.34	0.43	0.44

### 3.6 Caracterización del HDL Ni-Al, el HDLC Ni-Al y sus compositos con quitosano

#### 3.6.1 Difracción de rayos X de los compositos.

Se realizó la difracción de rayos X, en el patrón de difracción del composito HDL Ni-Al presente en la Figura 3.6, se puede observar que el material mantiene dos flexiones de la forma hidratada del quitosano a  $10^\circ$  y aproximadamente a  $20^\circ$ , mientras que por parte del HDL presenta flexiones asimétricas para los planos (009) y (015), característicos de arcillas minerales con estructura laminar, en los planos (110) se muestra la ausencia de flexiones del HDL Ni-Al, lo cual se atribuye a que se cambió la cristalinidad con respecto al HDL Ni-Al al ser agregado a la matriz polimérica.

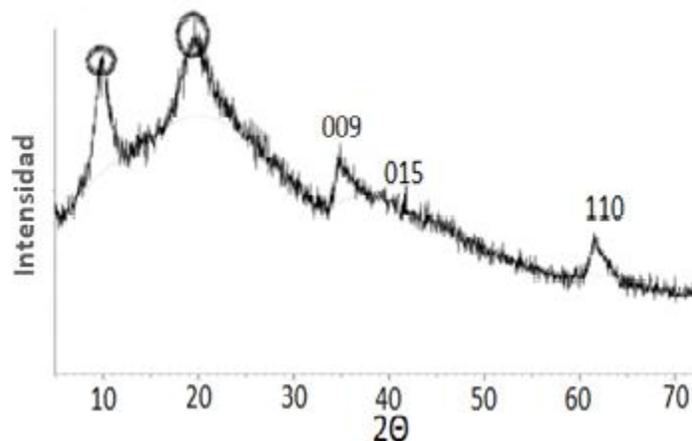


Figura 3. 6 Patrón de difracción de rayos X de composito HDL Ni-Al-Q.

En la Figura 3.7, se muestra el patrón de difracción obtenido del composito HDLC Ni-Al, y se puede observar que presenta flexiones características de quitosano a los  $10^\circ$  y  $20^\circ$  ( $2\theta$ ), además presenta las flexiones a los  $38^\circ$ ,  $44^\circ$  y  $64^\circ$  ( $2\theta$ ) obtenidas en la caracterización de HDLC Ni-Al característicos de óxidos de níquel, con esto podemos asumir que en el composito tenemos presentes ambos materiales como lo reporta Hanjun *et al.*, 2017.

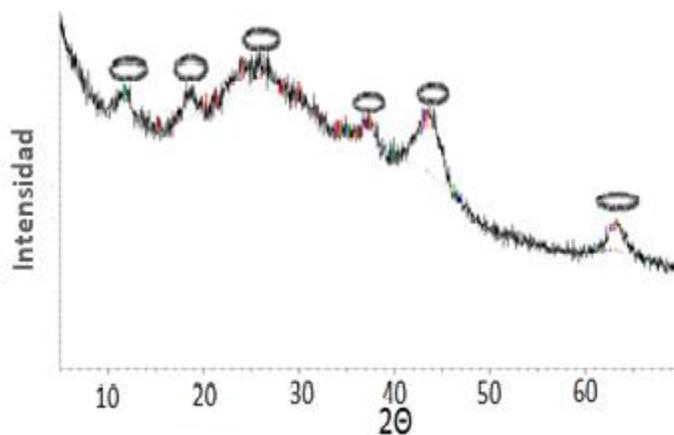


Figura 3. 7 Patrón de difracción de rayos X del compuesto HDLC Ni-Al-Q.

### 3.6.2 Determinación del área específica

En la Tabla 3.7, se muestran los resultados obtenidos del area específica, volumen total y diámetro promedio de poro de los cuatro materiales

Tabla 3. 7 Valores de las propiedades físicas obtenidas para los materiales sintetizados.

Parámetro	HDL Ni-Al	HDL Ni-Al-Q	HDLC Ni-Al	HDLC Ni-Al-Q
$a_{s,BET} [m^2 g^{-1}]$	147.83	128.82	208.30	90.90
Volumen total del poro $[cm^3 g^{-1}]$	0.2857	0.2463	0.3789	0.1699
Diámetro promedio del poro [nm]	7.7301	7.6475	7.2756	7.4776

Al revisar los datos obtenidos de los HDL's, se observa que el área específica del material calcinado aumenta con la calcinación lo cual se puede comparar con lo reportado por Ramos *et al.*, 2015. En ambos casos los HDL's, exhiben un área específica de mayor valor antes de haber sido cargada con el quitosano, además los volúmenes del poro disminuyeron, ésto ocurre posiblemente por la obstrucción de los canales y poros de los cristales de los HDL's, resultado de la inserción del quitosano. Este comportamiento es similar a lo reportado por Jiménez, 2016. En el caso del diámetro promedio de poro, aumenta en el composito posiblemente porque se bloquean poros de diámetro pequeño durante el acondicionamiento con quitosano. De acuerdo con los resultados de esta técnica, los cuatro materiales se encuentran en el intervalo de materiales mesoporosos (2-50 nm).

### 3.6.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las imágenes de MEB del HDL Ni-Al, revelan que este material secado por el método de envejecimiento convencional llevado a cabo en una mufla, llevan a partículas más pequeñas, parcialmente aglomeradas, es poroso y no homogéneo, como se puede observar en la Figura 3.8.

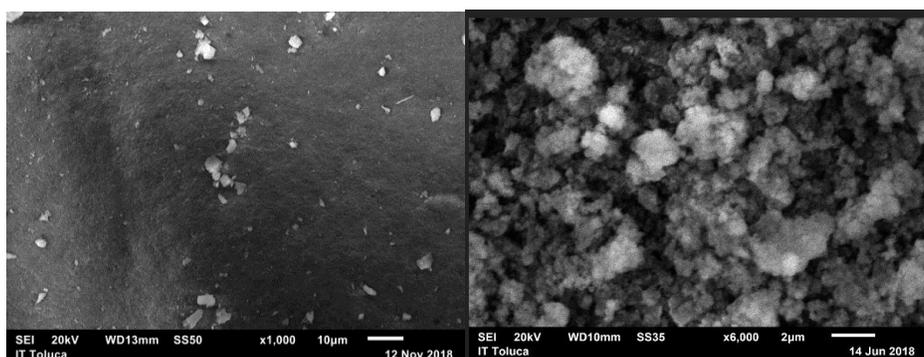


Figura 3. 8 Micrografía de la HDL Ni-Al con acercamiento x1000 y x6000.

La micrografía que se obtuvo después de la adsorción de fluoruro se muestra en la Figura 3.9, los bordes ásperos no uniformes se cubrieron completamente, ésto se atribuye a la adsorción que se realizó de fluoruro como lo menciona Pandi *et al.*, 2017.

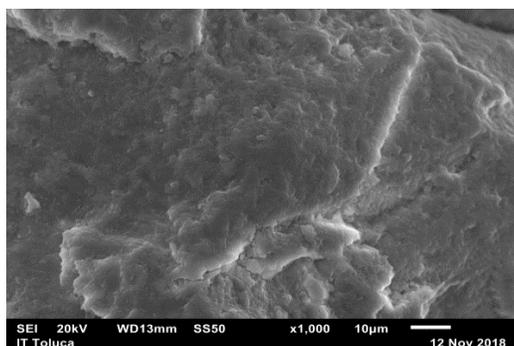


Figura 3. 9 Micrografía del HDL Ni-Al con acercamiento x1000 después del proceso de adsorción.

Las micrografías obtenidas de la HDLC Ni-Al, se pueden apreciar en la Figura 3.10 y muestran que el material es más irregular en comparación con el HDL Ni-Al, ésto demuestra que el proceso de calcinación tiene efectos importantes en la morfología y uniformidad de los materiales preparados, que se atribuye a la descomposición de hidróxidos en óxidos mixtos durante el proceso de calcinación, esto se puede comparar con lo obtenido por Wang & He, 2014, con este tipo de estructura heterogénea facilita la difusión de fluoruro en la superficie del adsorbente y mejora la eficiencia de adsorción de fluoruro, lo que se respalda con los resultados obtenidos en la capacidad de adsorción de las pruebas rápidas.

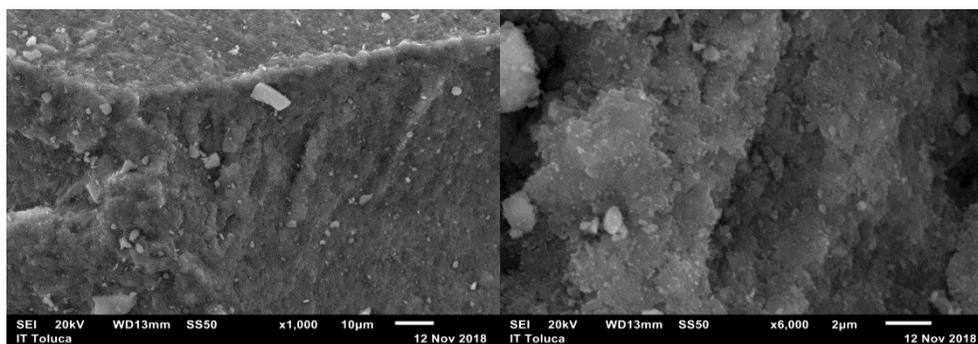


Figura 3. 10 Micrografía de la HDLC Ni-Al con acercamiento x1000 y x6000.

En la imagen 3.11 se aprecia la micrografía obtenida del material después de ponerlo en contacto con la solución de iones fluoruro, y también se puede apreciar que la superficie heterogénea desaparece debido al proceso de adsorción, este comportamiento se observa de igual manera en el material sin calcinar.

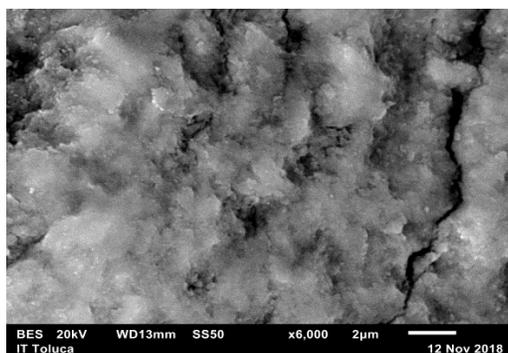


Figura 3. 11 Micrografía de la HDLC Ni-Al con acercamiento x6000 después del proceso de adsorción.

Las microestructuras del compuesto HDL Ni-Al-Q, se muestran en la Figura 3.12, en 3.12 (a), se puede observar la forma de la perla, presentando una superficie no homogénea, la imagen fue tomada a 30X y en la (b) se muestra una a 6000X, donde se aprecia una superficie áspera con bordes desiguales y abundantes poros.

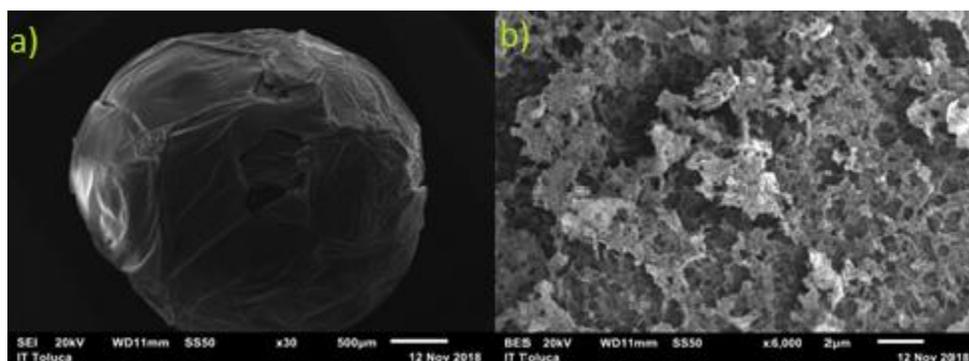


Figura 3.12 Micrografía del compuesto HDL Ni-Al-Q X30(a) y X6000(b).

La micrografía X6000 que se presenta en la Figura 3.13, fue obtenida de la perla después del proceso de adsorción y se puede apreciar que la presencia de iones fluoruro vuelve más homogénea la superficie del compuesto ya que se cubren los bordes irregulares.

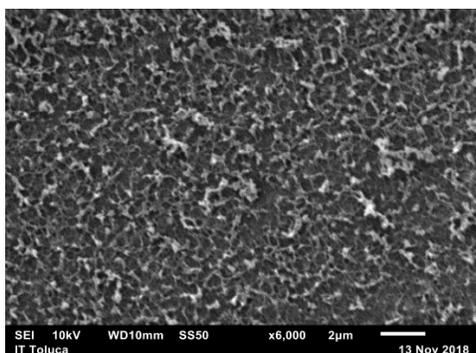


Figura 3. 13 Micrografía del HDL Ni-Al-Q con acercamiento x6000 después del proceso de adsorción.

Por último, en las micrografías presentadas en la Figura 3.14 (a), correspondientes al compuesto HDLC Ni-Al-Q realizadas antes del proceso de adsorción se puede observar que la superficie de la perla es heterogénea y a diferencia de las micrografías de los otros materiales a X6000, de la misma Figura 3.14 (b), se observa que la superficie es homogénea y prácticamente tiene una distribución uniforme.

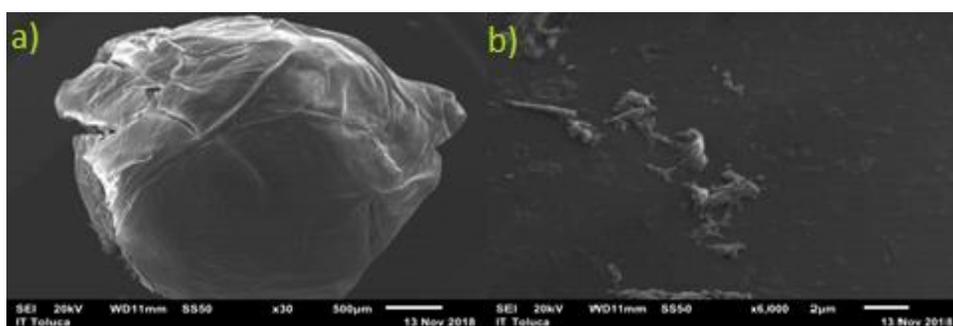


Figura 3. 14 Micrografía del compuesto HDLC Ni-Al-Q X30(a) y X6000(b).

En la micrografía obtenida, después del proceso de adsorción que se muestra en la Figura 3.15, no se observa una adsorción tan marcada de iones fluoruro como en los demás casos analizados, esto se podría atribuir a que originalmente no se tiene una superficie heterogénea y por consiguiente, no se ve beneficiado el proceso de adsorción, además con estas micrografías se respaldan los resultados obtenidos en la metodología BET, en el que se observa que el compuesto HDLC Ni-Al-Q es el material con menor área específica.

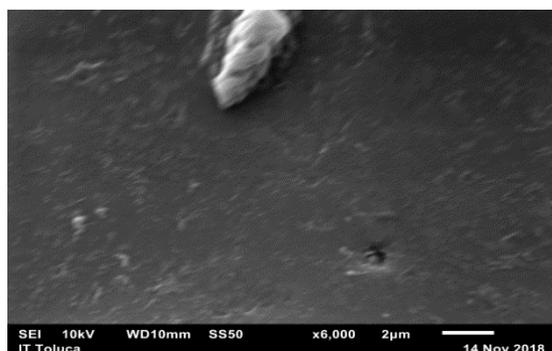


Figura 3.15 Micrografía de la HDLC Ni-Al con acercamiento x1000 después del proceso de adsorción.

### 3.6.4 Análisis elemental (EDS)

Los resultados de los porcentajes en peso y atómico de cada elemento del HDL Ni-Al, obtenidos mediante el análisis EDS, antes y después del proceso de adsorción, se muestran en la Tabla 3.8, donde se observa que antes del proceso de adsorción, (a) en la Tabla 3.8, se tiene la presencia de Ni, Al, C y O que son los componentes del HDL Ni-Al, además el elemento oxígeno es el que presenta la mayor cantidad de rayos X recibidos y procesados por el detector al posicionarse como espectro más alto, después del proceso de adsorción, (b) en la Tabla 3.8, se observa la presencia de flúor lo que confirma que el elemento se encuentra presente en el material por el proceso de contacto.

Tabla 3. 8 Porcentajes en peso y atómico del HDL Ni-Al, antes(a) y después(b) del proceso de adsorción.

Elemento	a		b	
	% Peso	% Atómico	% peso	% atómico
C	11.81	20.74	8.32	14.35
O	44.36	58.89	49.53	64.12
F	-	-	4.20	4.58
Al	10.14	8.01	8.58	6.59
Ni	33.69	12.35	29.37	10.36

El análisis EDS realizado al HDLC Ni-Al, se presenta en la Tabla 3.9, muestra que los tres elementos detectados antes del proceso de adsorción son los característicos de este material, además el elemento carbono desaparece, ésto se debe a que la estructura interlaminar que es en donde se encuentra dicho elemento en forma de  $\text{CO}_3$ , es colapsada cuando se lleva a cabo el proceso de calcinación del HDL Ni-Al, como se puede comprobar en el patrón de difracción de este material; después del proceso de adsorción existe la presencia de flúor, lo cual indica que este material presenta interacción con el sorbato pero no denota la presencia de carbono, lo cual puede ser atribuido a que no existe un efecto memoria en el material, como lo reporta Jiménez Núñez *et al.*, 2007.

Tabla 3. 9 Porcentajes en peso y atómico del HDLC Ni-Al, antes(a) y después(b) del proceso de adsorción.

Elemento	a		b	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
O	42.86	64.01	44.69	62.63
F	-	-	6.22	8.49
Al	13.75	14.03	12.96	12.52
Ni	43.38	21.95	36.16	16.35

Los resultados del análisis EDS realizado al compuesto HDL Ni-Al-Q, se muestran en la Tabla 3.10, antes del proceso de adsorción (a) se puede observar la presencia de carbono, nitrógeno, oxígeno, aluminio, fósforo y níquel. El oxígeno se encuentra presente en el quitosano como en el HDL, el nitrógeno es atribuido al quitosano, mientras que el níquel y el aluminio son los principales componentes en el HDL; la presencia de fósforo es característico del TPP el cual tiene la finalidad de llevar a cabo un entrecruzamiento físico del compuesto HDL Ni-Al- Q. Después del proceso de adsorción (b), se puede observar que existe presencia de flúor lo cual indica que existe interacción entre el compuesto y los iones fluoruro.

Tabla 3. 10 Porcentajes en peso y atómico del compuesto HDL Ni-Al- Q, antes(a) y después(b) del proceso de adsorción.

Elemento	a		b	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
C	33.13	41.58	31.28	39.81
N	7.06	7.60	8.31	9.07
O	48.87	46.04	46.68	44.60
F	-	-	1.50	1.20
Al	0.70	0.39	1.42	0.81
P	7.64	3.72	7.30	3.60
Ni	2.60	0.67	3.51	0.91

Por último, se muestran los datos obtenidos del análisis EDS del compuesto HDLC Ni-Al-Q antes y después de la adsorción, los resultados están plasmados en la Tabla 3.11, en donde se observan elementos característicos de los materiales base con los que fue sintetizado el compuesto, dichos elementos son los mismos presentados en el compuesto sin material calcinado, aunque en diferentes porcentajes, lo que se puede atribuir a que el análisis es semicuantitativo.

Tabla 3. 11 Porcentajes en peso y atómico del compuesto HDLC Ni-Al- Q, antes(a) y después(b) del proceso de adsorción.

Elemento	a		b	
	%Peso	%Atómico	%Peso	%Atómico
C	33.33	44.13	34.43	46.66
N	7.56	8.59	8.41	9.78
O	37.14	36.92	29.26	29.77
F	-	-	0.72	0.62
Al	1.09	0.65	1.30	0.79
P	16.74	8.59	21.01	11.04
Ni	4.14	1.12	4.86	1.35

### 3.6.5 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro FTIR obtenido se muestra en la Figura 3.16, en el cual se puede observar el análisis antes y después del proceso de adsorción, identificados como HDL Ni-Al y HDL Ni-Al-S, respectivamente, antes del proceso de adsorción, se identificaron las bandas características de las estructuras de tipo HDL. Las bandas intensas de aproximadamente  $3458\text{ cm}^{-1}$  correspondieron a la vibración asimétrica y simétrica del modo de estiramiento de los grupos OH en las capas y a las moléculas de agua de la capa intermedia, la banda pequeña a  $3050\text{ cm}^{-1}$  corresponde a interacciones hidroxilo con la fase de impurezas en la estructura de la capa intermedia, la banda de absorción aguda a  $1380\text{ cm}^{-1}$  y la banda débil a  $615\text{ cm}^{-1}$ , se asignaron respectivamente, a vibraciones de estiramiento simétricas de carbono para HDL con aniones  $\text{CO}_3$  incluidos en la capa intermedia, por último, una serie de bandas en el rango de  $1,000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , correspondió a la existencia de los modos de traslación de la red (Al – OH), como lo reporta Mahjoubi *et al.*, 2017. Después del proceso de adsorción, se puede observar que la banda característica de los grupos hidroxilo presentes en las láminas de nuestro material, decrece lo que podría atribuirse a la interacción que se presenta con los iones fluoruro, mientras que la bandas características de carbonato presente en el anión interlaminar, no decrece debido a que la afinidad que presenta nuestro material en su espacio interlaminar es mayor al carbonato que al ión fluoruro como lo reporta Martínez & Carbajal, 2012.

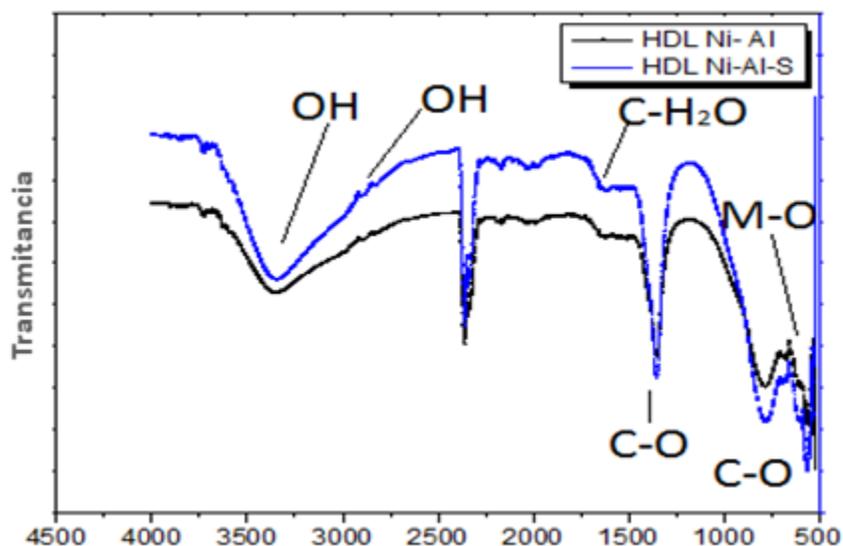


Figura 3. 16 Espectro FTIR antes (HDL Ni-Al) y después (HDL Ni-Al-S) del proceso de adsorción.

El espectro FTIR del material calcinado antes y después del proceso de adsorción, se muestra en la Figura 3.17, en donde se puede observar la presencia de la banda a  $3458\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a grupos hidroxilos de las moléculas de agua de la capa intermedia y de las láminas presente en el material calcinado pero menos intensa, la banda a  $1380\text{ cm}^{-1}$  que se debe al modo de estiramiento asimétrico de los aniones carbonato se debilita pero no desaparece por completo, lo que podría atribuirse a que la calcinación a  $400\text{ °C}$ , destruye la estructura cristalina de HDL como se confirma en el patrón de rayos X, pero no causa la pérdida completa de los aniones de carbonato de la capa intermedia y el agua unida. Ésto está de acuerdo con estudios anteriores que han señalado que la eliminación completa de la especie aniónica se produce sólo a temperaturas superiores a  $600\text{ °C}$ , ésto se puede comparar con lo obtenido por Elhalil *et al.*, 2016. Después del proceso de adsorción, se observa que existe un decremento mayor para los grupos hidroxilo y el anión carbonato lo que confirma que el material no tiene efecto memoria y el proceso de adsorción es debido a los óxidos presentes.

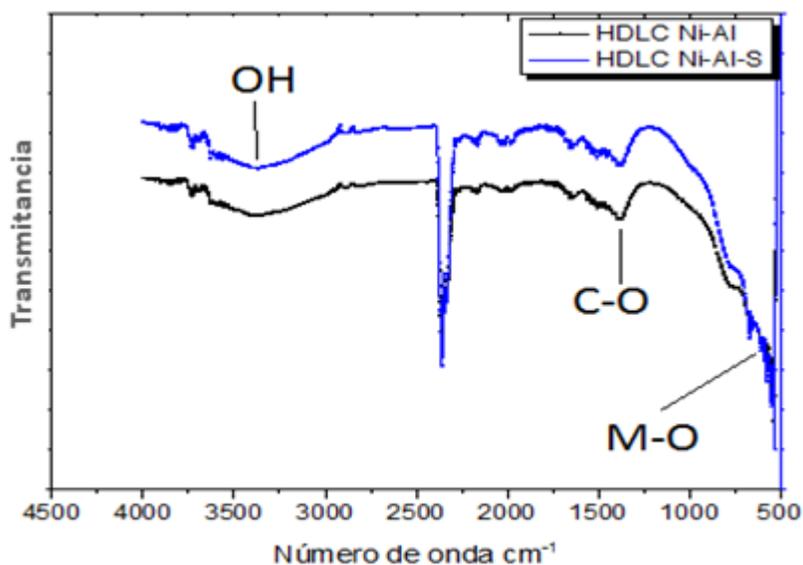


Figura 3. 17 Espectro FTIR antes (HDLC Ni-Al) y después (HDLC Ni-Al-S) del proceso de adsorción.

En el espectro del compuesto HDL Ni-Al-Q presentado en la Figura 3.18, antes del proceso de adsorción se observa la banda de adsorción  $3500\text{ cm}^{-1}$  que se relaciona con la vibración de estiramiento de N – H para la muestra preparada, además se presenta una banda a  $1380\text{ cm}^{-1}$  derivada de los aniones intercalares de C-O, como es bien sabido, esos aniones de la capa

intermediaria, especialmente iones del carbonato; por último presenta bandas de adsorción a  $1256$  y  $1151\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los enlaces  $\text{P}=\text{O}$  y  $\text{R}-\text{O}-\text{P}$ -, originados por el entrecruzamiento del quitosano con tripolifosfato de sodio. Después del proceso de adsorción se observa un ligero desplazamiento, pudiéndose notar un encogimiento para las bandas de adsorción de  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  lo cual sugiere una atracción electrostática ejercida por los grupos amino y los grupos hidroxilo sobre los iones fluoruros como lo mencionan Silva *et al.*, 2012.

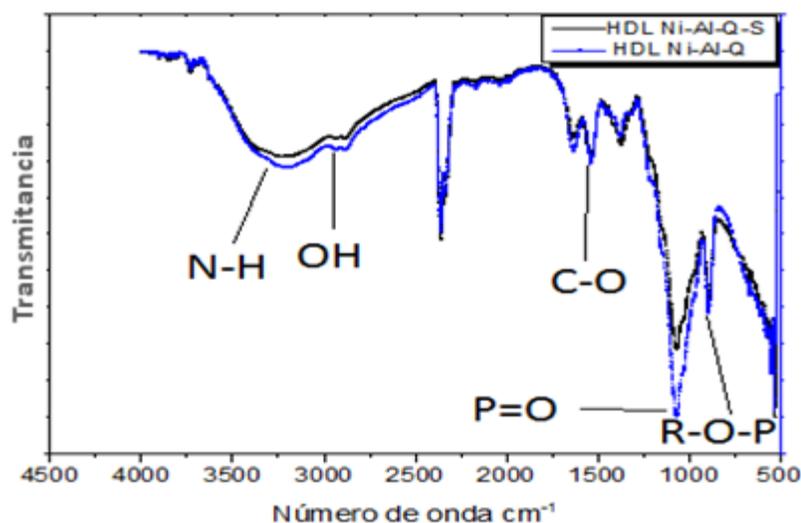


Figura 3. 18 Espectro FTIR antes (HDL Ni-Al-Q) y después (HDL Ni-Al-Q-S) del proceso de adsorción.

El espectro FTIR del compuesto sintetizado con HDL calcinado, antes y después de que estuvo en contacto con los iones fluoruro, se muestra en la Figura 3.19, se observan grupos funcionales característicos del quitosano y del TPP, pero además de puede notar la desaparición de las bandas características de los óxidos formados en el proceso de calcinación del HDL. Se puede notar un encogimiento para las bandas de adsorción de  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  lo cual sugiere una atracción electrostática ejercida por los grupos amino sobre los iones fluoruros como lo menciona Millan, 2015.

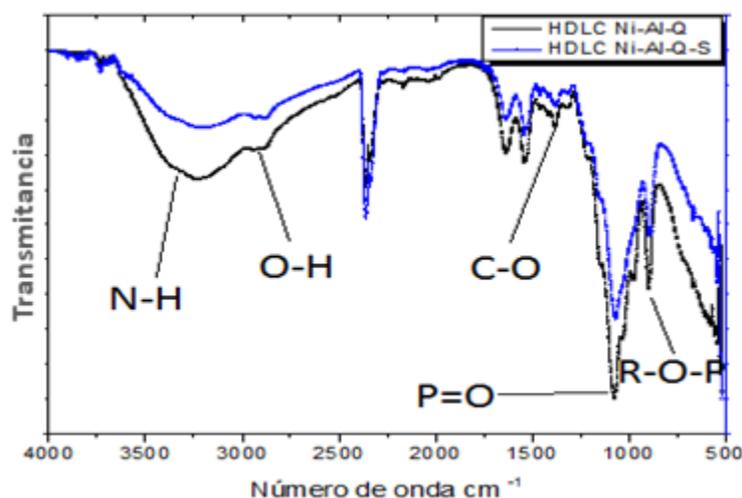


Figura 3. 19 Espectro FTIR antes (HDLC Ni-Al-Q) y después (HDLC Ni-Al-Q-S) del proceso de adsorción.

### 3.6.6 Punto de carga cero (PCC)

Se determinó el punto de carga cero (PCC) para el HDL Ni-Al, el HDLC Ni-Al y los dos composites HDL Ni-Al-Q y HDLC Ni-Al-Q, en todos los casos se graficó el pH inicial versus  $\Delta\text{pH}$ , el valor de pH que es determinado como punto de carga cero, es aquel en donde la superficie de los materiales tiene una carga neta, este valor es importante porque diferentes parámetros, como la capacidad de adsorción, los sitios activos en la superficie y las cargas, pueden atribuirse al comportamiento de adsorción a diferentes valores de pH como lo menciona Mahjoubi *et al.*, 2017, los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 3.20, 3.21, 3.22 y 3.23.

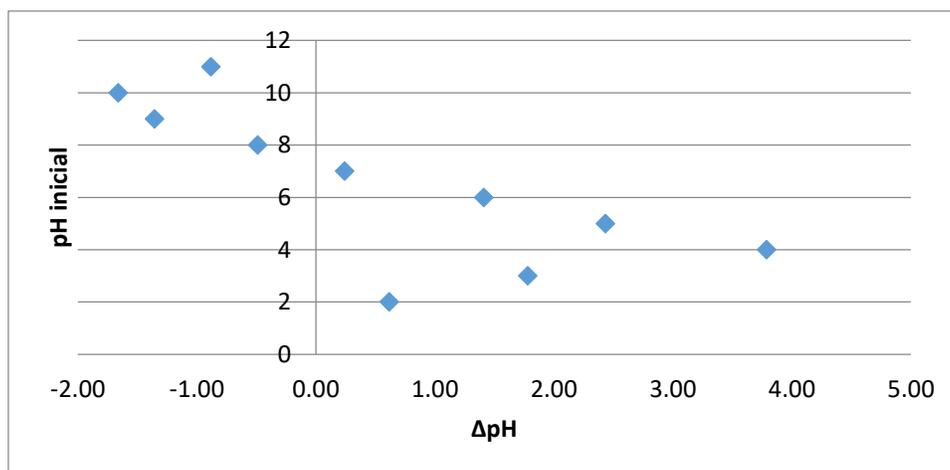


Figura 3. 20 Punto de carga cero del HDL Ni-Al.

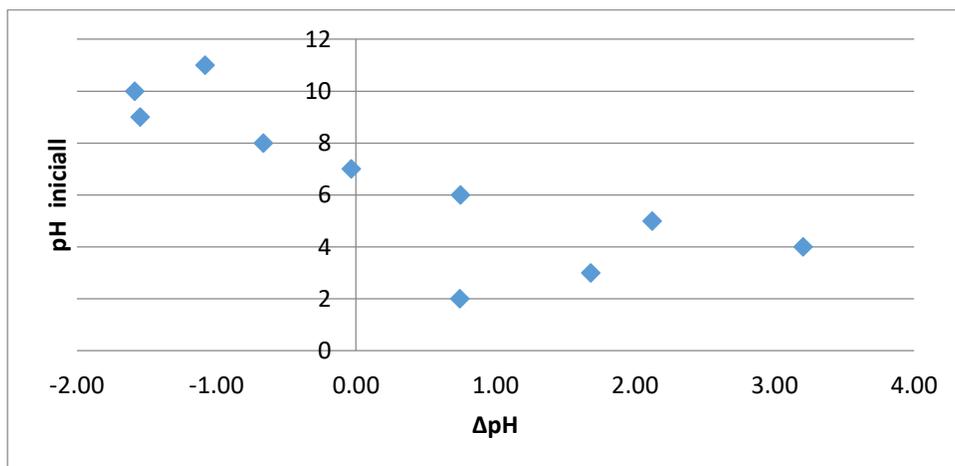


Figura 3. 21 Punto de carga cero del HDLC Ni-Al.

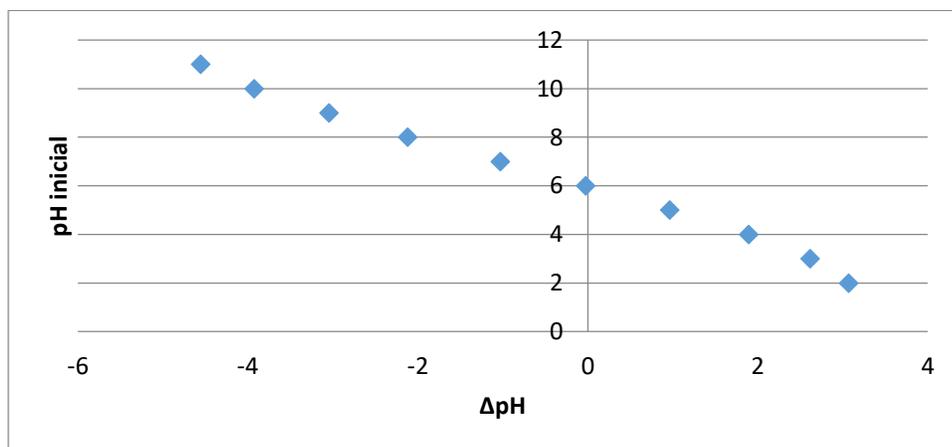


Figura 3. 22 Punto de carga cero del compuesto HDL Ni-Al-Q.

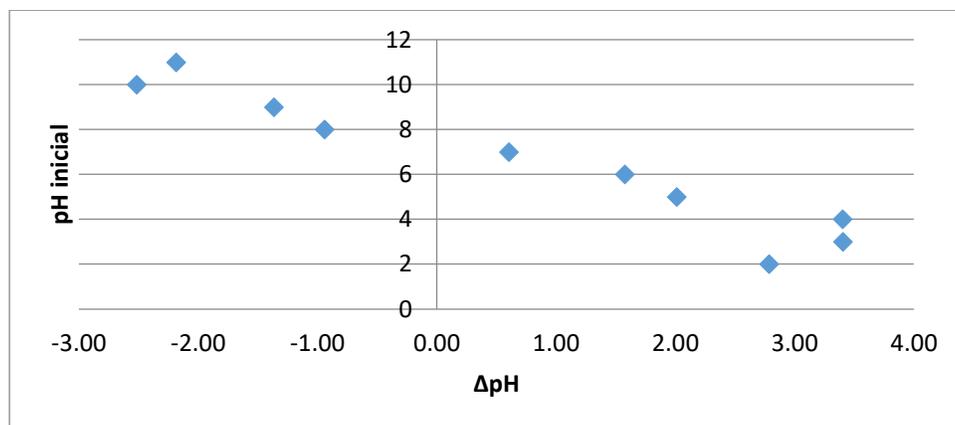


Figura 3. 23 Punto de carga cero del compuesto HDC Ni-Al-Q.

Cuando el pH de la solución es menor que el PCC del sólido, la carga total de los materiales será positiva, mientras que si el pH de la solución es mayor que el PCC, los iones hidrógeno abandonan la superficie del adsorbente produciendo así una superficie cargada negativamente (Váldez *et al.*, 2011). Se observa que el HDLC Ni-Al-Q, es el que mostró un PCC mayor que los otros tres materiales sintetizados, lo que puede identificar que el contenido de grupos básicos totales es mayor que el contenido de grupos ácidos. Los PCC de los cuatro materiales se presentan en la Tabla 3.12.

Tabla 3. 12 Punto de carga cero de los materiales sintetizados.

Material	PCC
HDL Ni-Al	7.26
HDLC Ni-Al	7.04
HDL Ni-Al-Q	6.00
HDLC Ni-Al-Q	7.36

### 3.7 Estudio de adsorción de iones fluoruro

#### 3.7.1 pH óptimo de adsorción

A continuación, en la Figura 3.24 se muestran los resultados obtenidos de la variación de capacidad de adsorción de iones fluoruro debido al efecto del pH, esta prueba se realizó en los cuatro materiales, ya mencionados anteriormente, cabe recordar que se utilizó una cantidad de 0.07 gramos de cada material para todas las pruebas y la solución de fluoruros utilizada fue ajustada en un intervalo de pH de 3 a 8.

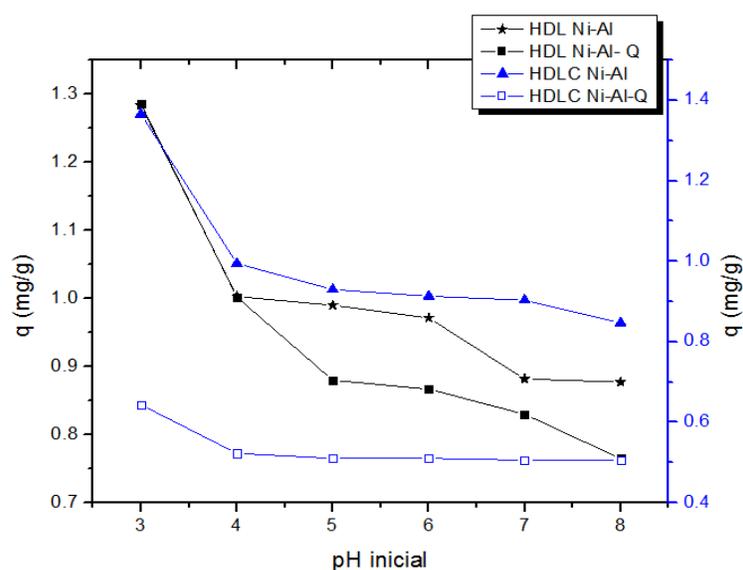


Figura 3. 24 Efecto del pH en la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados.

En todos los materiales estudiados, se observa que entre más ácido sea el pH (entre 3 y 4) se presenta una mayor capacidad de adsorción, que puede ser ocasionado debido al cambio en la carga superficial de grupos funcionales susceptibles de ser protonados, en los HDL Ni-Al este comportamiento se puede atribuir a los grupos hidroxilo presentes en las lamina, en el material calcinado a los óxidos presentes, mientras que en los compositos, éste se puede deber a que la carga adquirida por los grupos amino del quitosano a pH más ácido resulta ser más favorable y aumenta la capacidad de fluoruros absorbidos.

Aunque se conoce el valor de pH en el que se presenta mayor capacidad de adsorción, se decidió trabajar con pH de 6.8 en experimentos posteriores, debido a que si se lleva este proceso en las actividades cotidianas el ajuste de pH a valores mas bajos proporcionaría una limitante.

### 3.7.2 Cinéticas de adsorción

Se graficaron los resultados obtenidos de las cineticas de adsorción realizadas con los cuatro materiales de los cuatro materiales en estudio, en la Figura 3.25 se muestra el tiempo en el que se alcanza el equilibrio y sus respectivos porcentajes de remoción, cabe mencionar que los datos registrados para los compositos fueron realizados con su peso en masa seca. Para el HDL Ni-Al, se observa que el equilibrio se alcanza a los 45 minutos y su máximo porcentaje de remoción

es de 70.33%; al analizar los datos obtenidos para la HDLC Ni-Al, se puede apreciar que el equilibrio se alcanza a los 60 minutos y su porcentaje de remoción es el más alto comparado con los otros materiales de estudio, alcanzando un valor de 77.4%; el composito HDL Ni-Al-Q llega al equilibrio a los 360 minutos, lo cual es alto si se compara con los otros tres materiales y el valor de su porcentaje de remoción mayor es de 27.43%, por último tenemos al composit HDLC Ni-Al-Q, que alcanza el equilibrio aproximadamente a los 45 minutos con un porcentaje de remoción de 15.37%, el tiempo de equilibrio se tomó como el tiempo después del cual no existió un cambio en la cantidad de iones fluoruro captada por los materiales.

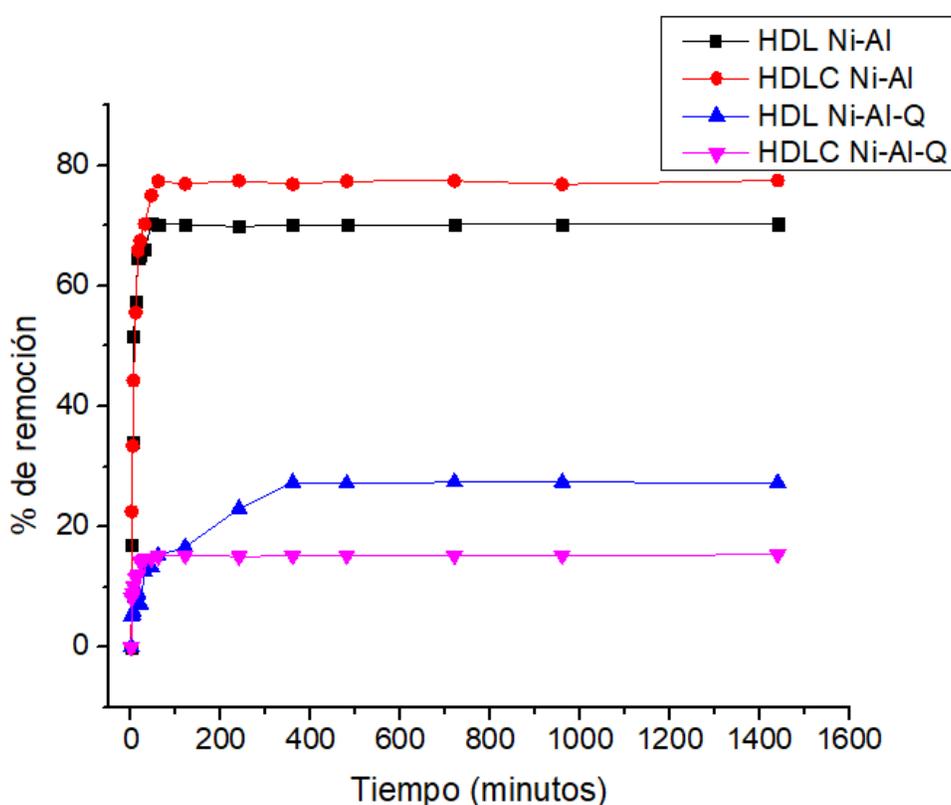


Figura 3. 25 Tiempo en el que se llega al equilibrio y porcentaje de remoción de los materiales sintetizados.

### 3.7.3 Ajuste a modelos cinéticos

Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo primer orden (Lagergren), pseudo segundo orden (Ho-McKay) y de Elovich, para obtener los valores de los parámetros de cada modelo, y de esta manera proponer un posible mecanismo que controle el proceso de

adsorción. Los resultados de los ajustes a diferentes modelos cinéticos para el HDL Ni-AI y el HDLC Ni-AI, se presentan en la Tabla 3.13, mientras que en la Figura 3.26 y 3.27 se observan las imágenes de los ajustes obtenidas para el HDL Ni-AI y el HDLC Ni-AI, respectivamente.

Tabla 3. 13 Parámetros de los ajustes al modelo de Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden y Elovich del HDL Ni-AI y el HDLC Ni-AI.

Modelo cinético	HDL Ni-AI			HDLC Ni-AI		
	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Lagergren $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t)$	0.986	0.236	0.9874	1.078	0.166	0.968
Ho-McKay $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2$	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
	1.025	0.378	0.9879	1.123	0.252	0.991
Elovich $Q_t = \frac{1}{b} \cdot \ln + \frac{1}{b} \cdot \ln(a \cdot b)$	A	b ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}$ )	$R^2$	A	b ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}$ )	$R^2$
	85.192	12.512	0.8071	22.77	10.114	0.857

En los datos del HDL Ni-AI, se muestra que el modelo de pseudo primer orden y el modelo de pseudo segundo orden, fueron a los que mejor se ajustaron los datos cinéticos experimentales, con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9874 y 0.9879, sin embargo, se determina que el modelo que mejor describe el comportamiento es el modelo de pseudo segundo orden, ya que la capacidad de adsorción en el equilibrio es muy similar a la obtenida experimentalmente además de que estos resultados se pueden comparar con lo obtenido por Jiménez Núñez *et al.*, 2007 y Wang & He, 2014; el modelo de Elovich fue el que presentó un menor ajuste con un valor de 0.8071, por lo que se descarta que los sitios activos del adsorbente sean heterogéneos y por ello exhiban diferentes energías de activación (Pinzón & Villamizar, 2009). Los datos del HDLC Ni-AI, también se ajustaron mejor al modelo de pseudo segundo orden con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.991, lo que sugiere que la etapa limitante del proceso de adsorción posiblemente es la quimisorción, es decir, en el que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por adsorción química (García, 2014).

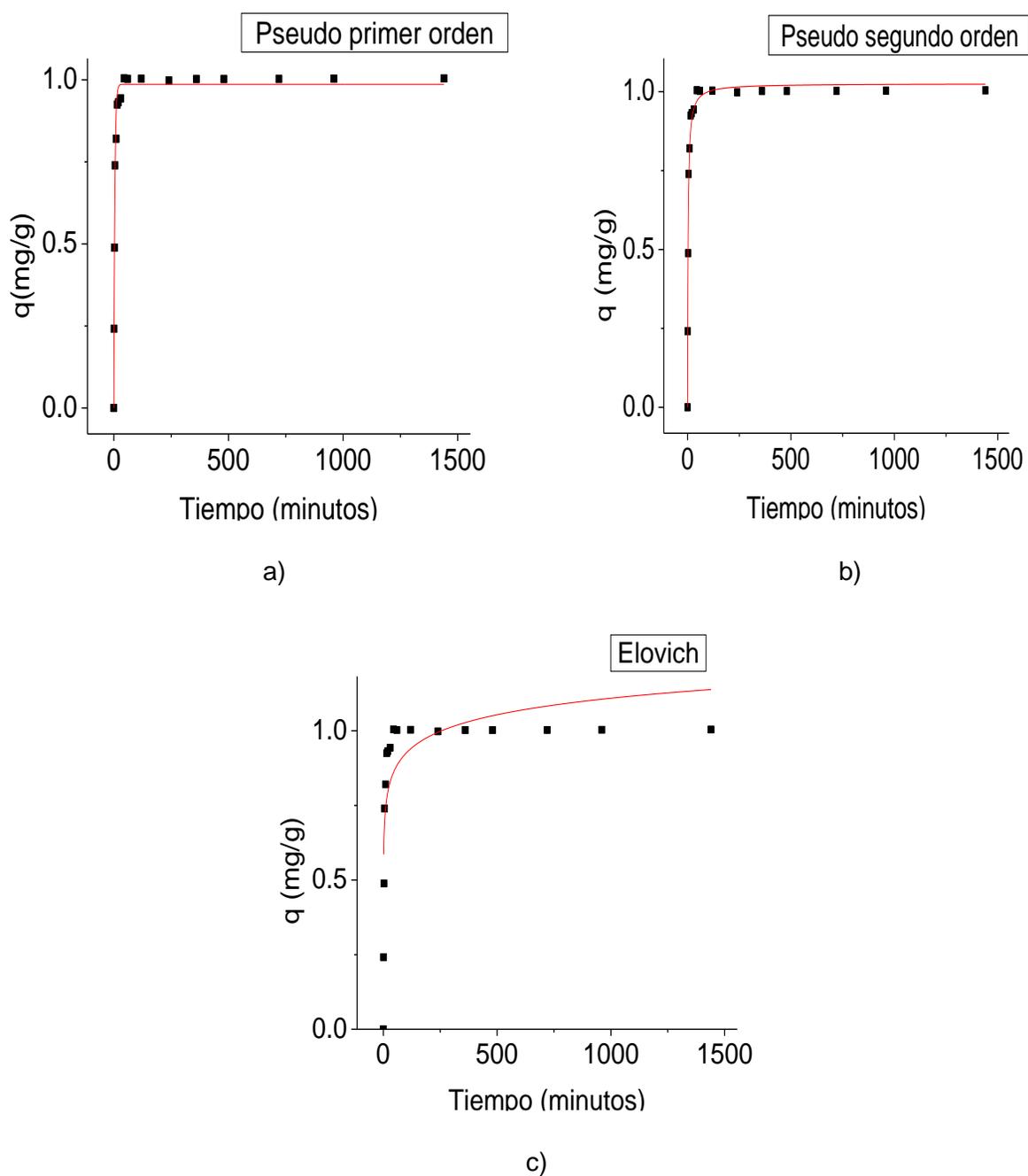


Figura 3. 26 Datos cinéticos del HDL Ni-Al, ajustados a los modelos de a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich.

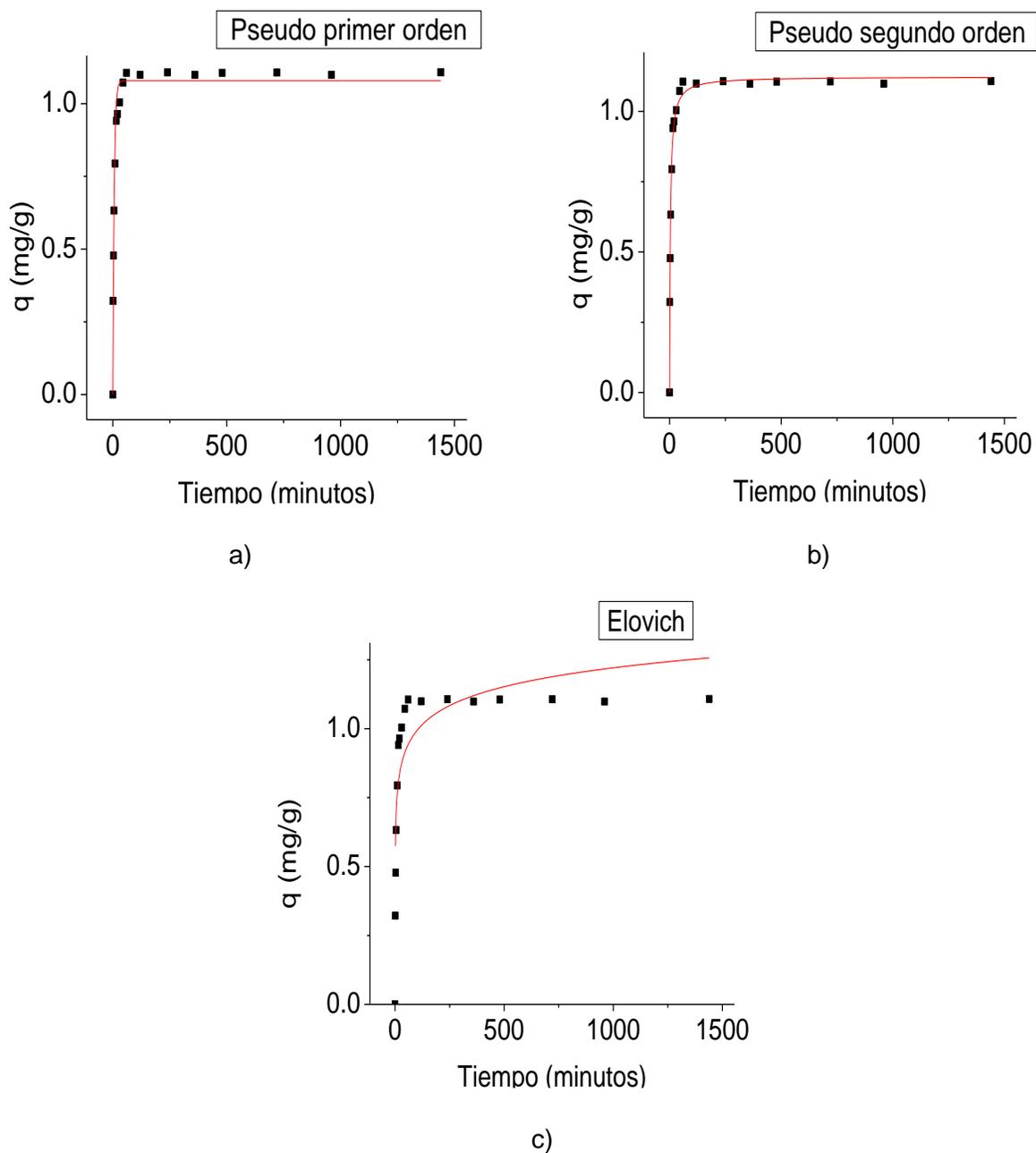


Figura 3. 27 Datos cinéticos del HDLC Ni-Al ajustados a los modelos de a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich.

Los resultados de los ajustes a diferentes modelos cinéticos para el HDL Ni-Al-Q y el HDLC Ni-Al-Q, se presentan en la Tabla 3.14, mientras que en las Figuras 3.28 y 3.29 se observan las imágenes de los ajustes obtenidas para el HDL Ni-Al-Q y el HDLC Ni-Al-Q, respectivamente.

Tabla 3. 14 Parámetros de los ajustes al modelo de Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden y Elovich del HDL Ni-Al-Q y el HDLC Ni-Al-Q.

Modelo cinético	HDL Ni-Al-Q			HDLC Ni-Al-Q		
	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Lagergren $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t)$	1.433	0.016	0.900	0.745	0.415	0.873
Ho-McKay $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2$	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
	1.549	0.014	0.939	0.774	0.863	0.952
Elovich $Q_t = \frac{1}{b} \cdot \ln + \frac{1}{b} \cdot \ln(a \cdot b)$	A	b ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}$ )	$R^2$	A	b ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}$ )	$R^2$
	0.219	4.609	0.932	1107.145	20.139	0.913

Los resultados obtenidos del ajuste a los modelos cinéticos para el compuesto HDLC Ni-Al-Q y el HDLC Ni-Al-Q, mostraron que la cinética de adsorción del fluoruro es mejor descrito por el modelo de Pseudo segundo orden, esto implica que la quimisorción es posiblemente el mecanismo dominante en el proceso de adsorción, que implica intercambio de electrones entre el fluoruro y los sitios activos de los HDL's y el quitosano, se observó que la constante de velocidad  $K_2$  es mayor para el compuesto con HDLC Ni-Al-Q en comparación con el compuesto HDLC Ni-Al-Q, con un valor de 0.863 y 0.014 respectivamente, lo cual indica que el material con un valor mayor en la constante alcanza más rápido el equilibrio posiblemente a la afinidad que presenta con los iones fluoruro.

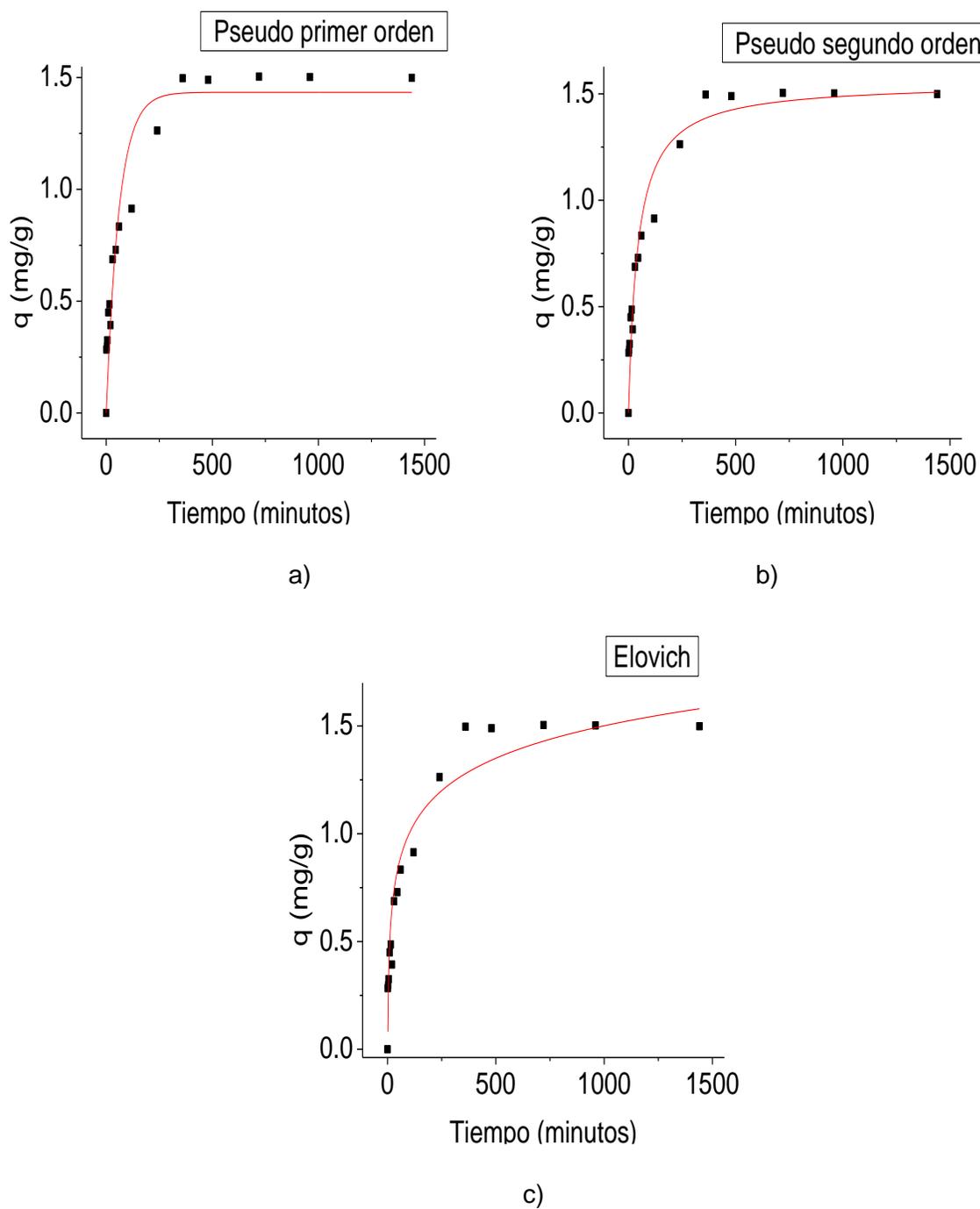


Figura 3. 28 Datos cinéticos del compuesto HDL Ni-Al-Q ajustados a los modelos de a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich.

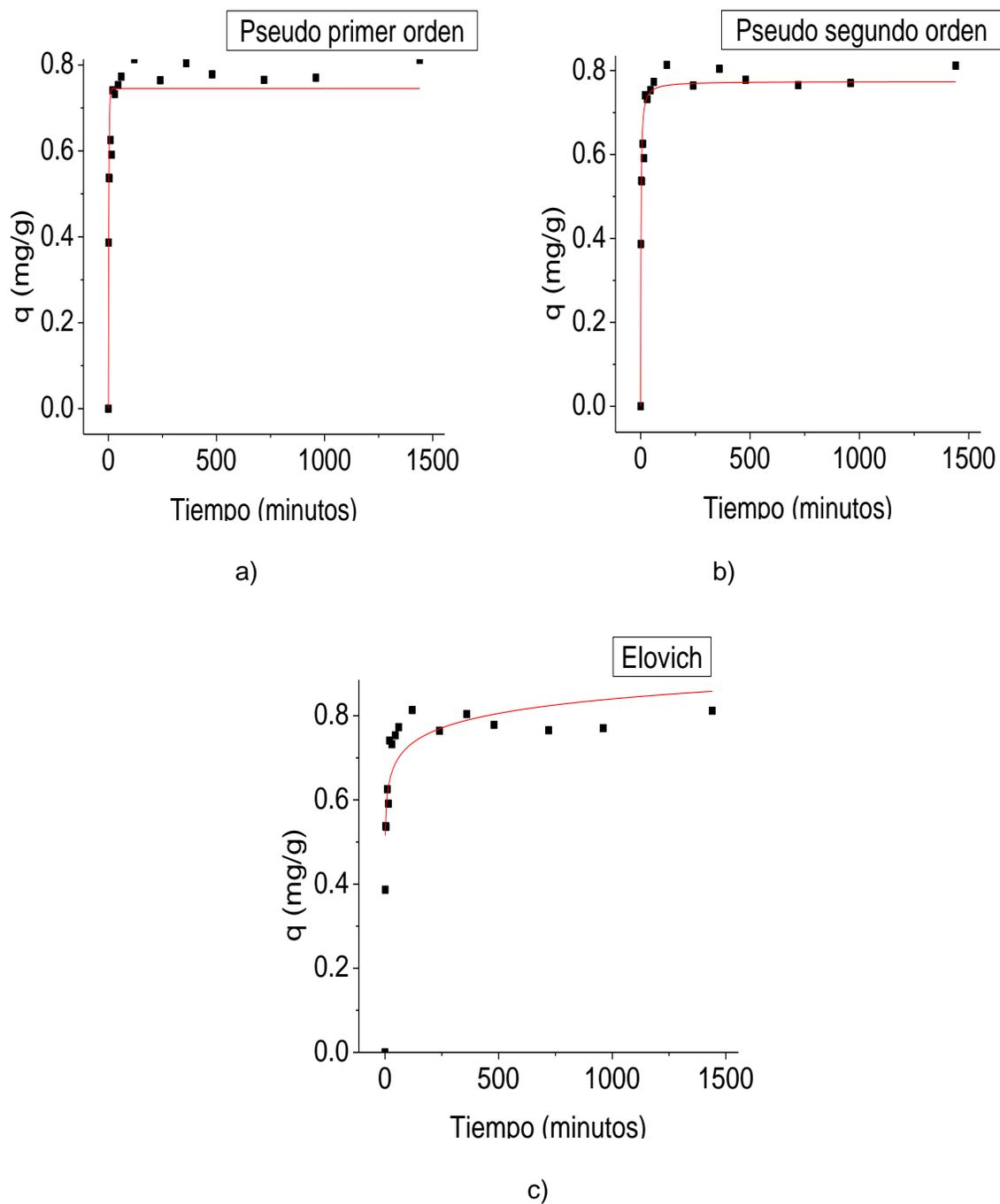


Figura 3. 29 Datos cinéticos del compuesto HDLC Ni-Al-Q ajustados a los modelos de a) Pseudo primer orden, b) Pseudo segundo orden y c) Elovich.

### **3.7.4 Isotermas de adsorción**

Primero se realizó la experimentación de las isotermas de adsorción a 30 °C para los cuatro materiales, después de obtener la capacidad máxima de adsorción de cada material, se tomó la decisión de trabajar con el HDL Ni-Al para las pruebas en sistema continuo, debido a que su punto de carga cero de 7.26 favorece para implementar un dispositivo en uso doméstico para la desfluorización de agua; el material muestra buen porcentaje de remoción con solo un 7% por debajo del material calcinado, al utilizar el HDL Ni-Al se redujo el tiempo y costo en la síntesis, además mostró una buena afinidad por los iones fluoruro llegando al equilibrio en 45 minutos con una mayor capacidad máxima de adsorción a 30 °C, por consiguiente se realizaron isotermas para el HDL Ni-Al a tres temperaturas (10, 30 y 50 °C) para obtener los parámetros termodinámicos.

Los datos obtenidos de las isotermas se ajustaron a los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips, con el software OriginPro 8.6, permitiendo obtener los valores de los parámetros para cada material.

### **3.7.5 Ajuste a modelos de isotermas.**

Los ajustes de los datos a temperaturas de 10 30 y 50 °C para la isoterma de Langmuir, Freundlich y Sips, se pueden observar en las Figuras 3.30, 3.31 y 3.32, respectivamente.

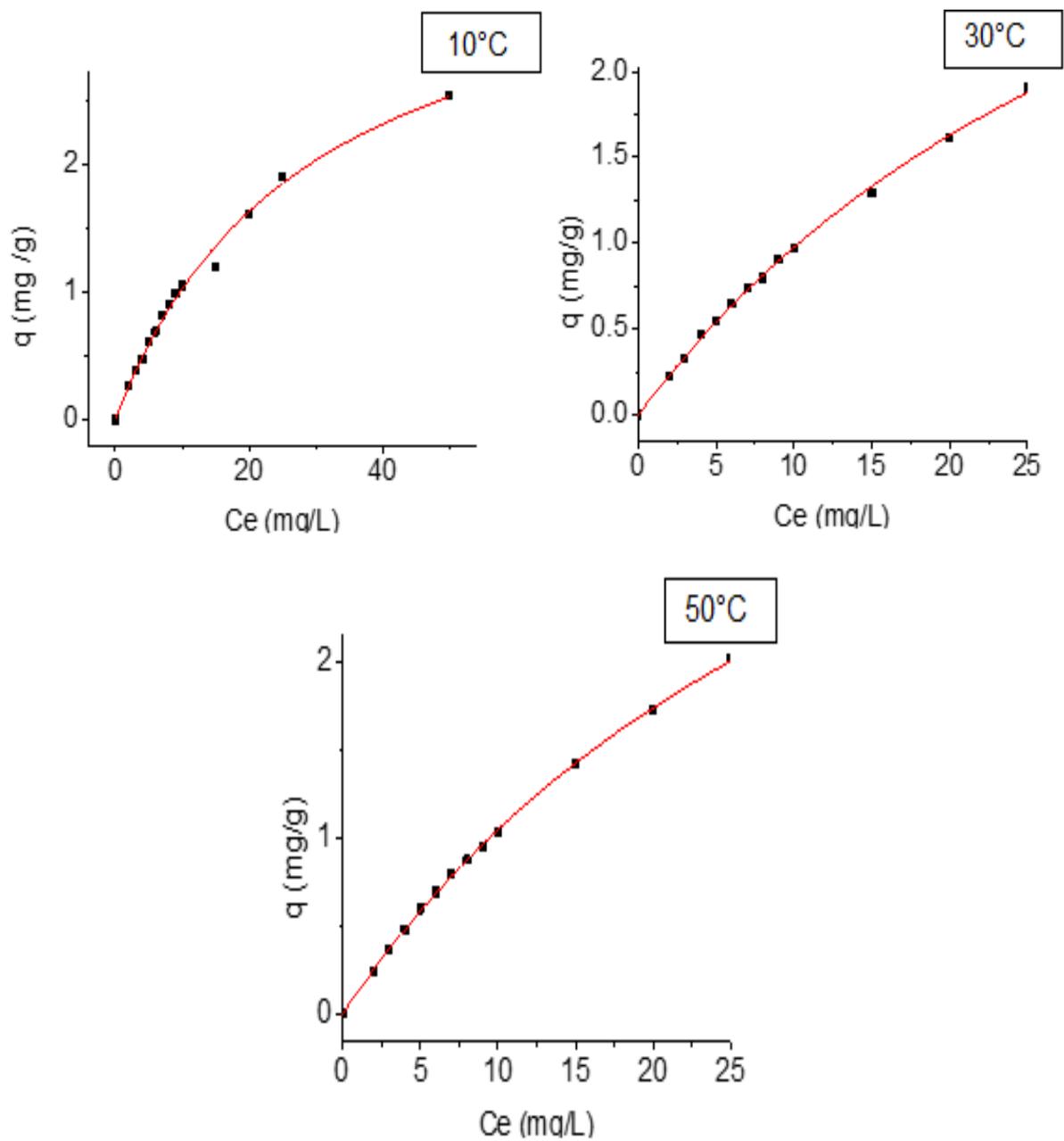


Figura 3. 30 Ajuste de la isoterma del HDL Ni-Al a 10, 30 y 50 °C ajustados al modelo de Langmuir.

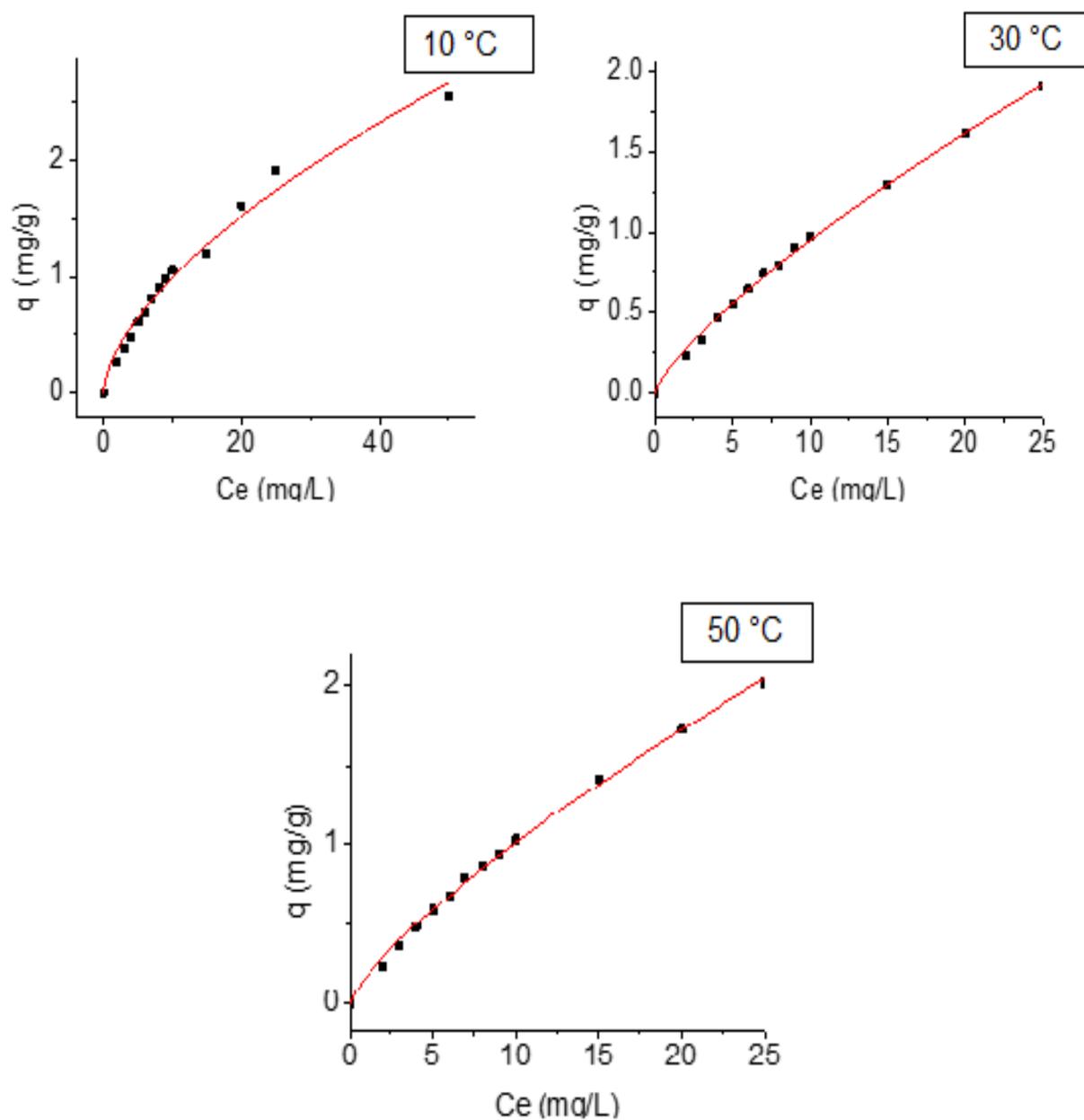


Figura 3. 31 Ajuste de la isoterma del HDL Ni-Al a 10, 30 y 50 °C ajustados al modelo de Freundlich.

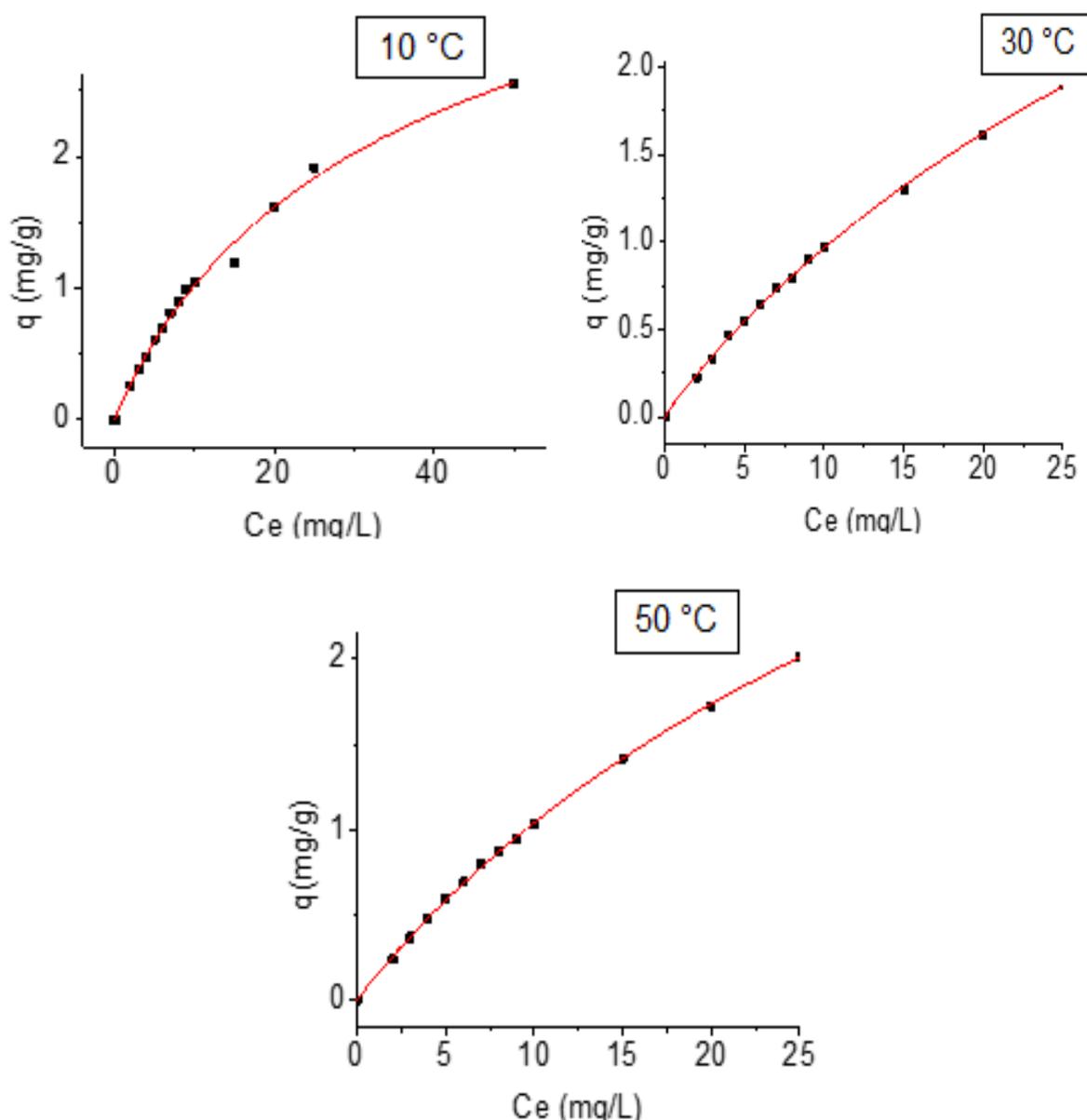


Figura 3. 32 Ajuste de la isoterma del HDL Ni-Al a 10, 30 y 50 °C ajustados al modelo de Sips.

Los datos obtenidos de los parámetros de las tres isotermas y a diferentes temperaturas, se muestran en la Tabla 3.15, en donde se observó un mejor ajuste de los datos obtenidos experimentalmente a la isoterma de Sips a una temperatura de 10, 30 y 50 °C, el cual es aplicable para sorbentes con superficies heterogéneas; así mismo a bajas concentraciones de sorbato se reduce a isoterma de Freundlich, mientras a una concentración alta, se comporta como isoterma de Langmuir en una adsorción en monocapa como lo menciona Bhattacharyya & Ray, 2015,

además para las tres temperaturas el valor de la constante  $n$  en la isoterma de Sips, es menor a 1 lo que indica que la adsorción es un proceso favorable.

Tabla 3. 15 Coeficientes de correlación y parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips a 10 °C, 30 °C y 50 °C del HDL Ni-Al.

T (°C)	Langmuir $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$			Freundlich $c_s = kf c_e^n$			Sips $q_e = \frac{q_{max} k_{eq} c_e^n}{1 + k_{eq} c_e^n}$			
	$q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L/g)	$R^2$	$K$ (mg/g)	$N$	$R^2$	$K_s$ (L/g)	$N$	$q_{max}$ (mg/g)	$R^2$
10	4.017	0.002	0.9931	0.241	1.629	0.9827	0.026	0.928	4.518	0.9933
30	4.893	0.024	0.9987	0.161	1.300	0.9979	0.014	0.918	6.825	0.9989
50	5.159	0.025	0.9995	0.173	1.304	0.9977	0.020	0.960	5.912	0.9997

Los ajustes para las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips a temperatura de 30 °C del HDLC Ni-Al, de los composites HDL Ni-Al-Q y HDLC Ni-Al-Q, se presentan en la Figura 3.33, 3.34 y 3.35, respectivamente.

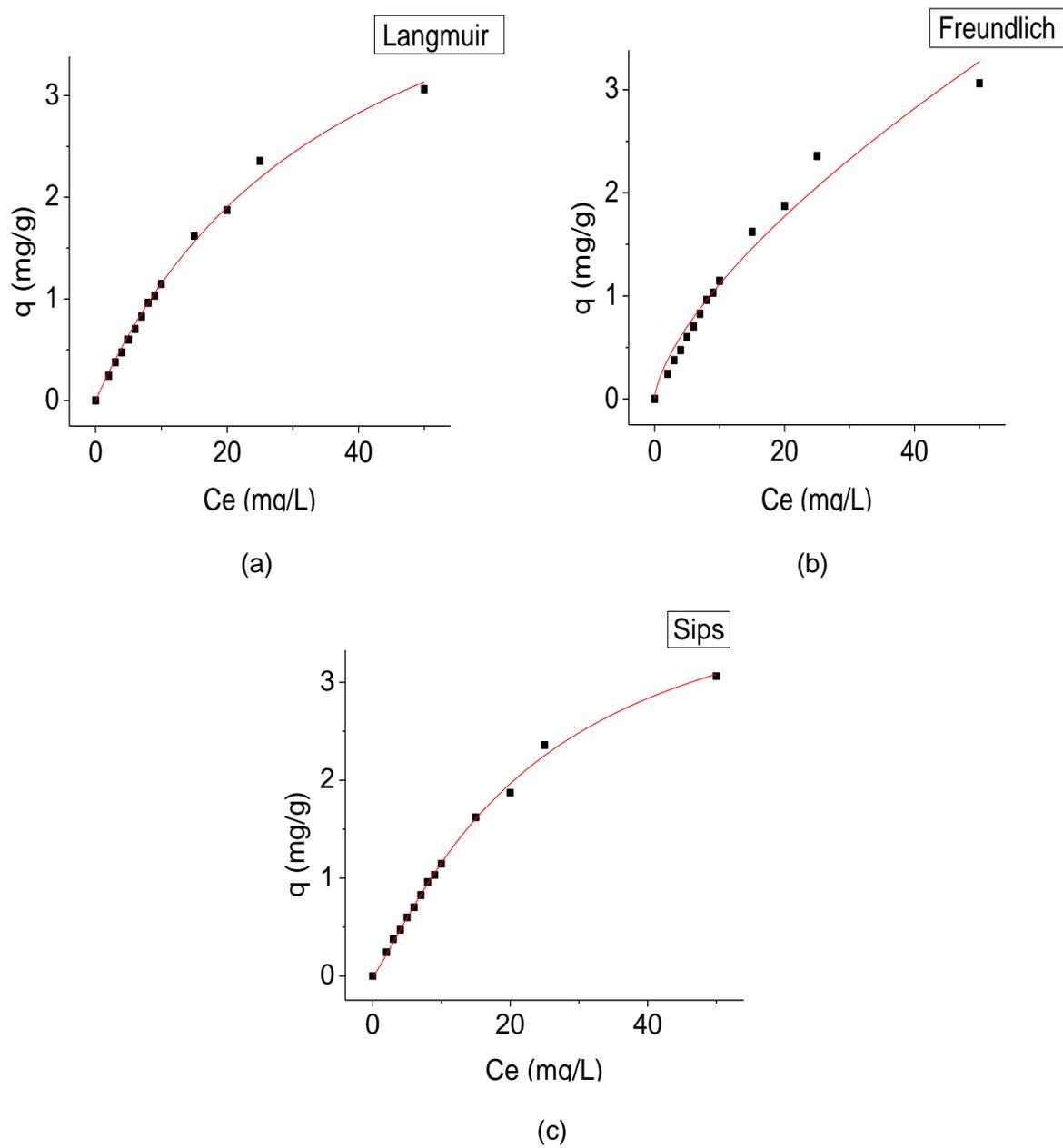


Figura 3. 33 Datos de la isoterma del HDLC Ni-Al ajustados a los modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) y Sips (c).

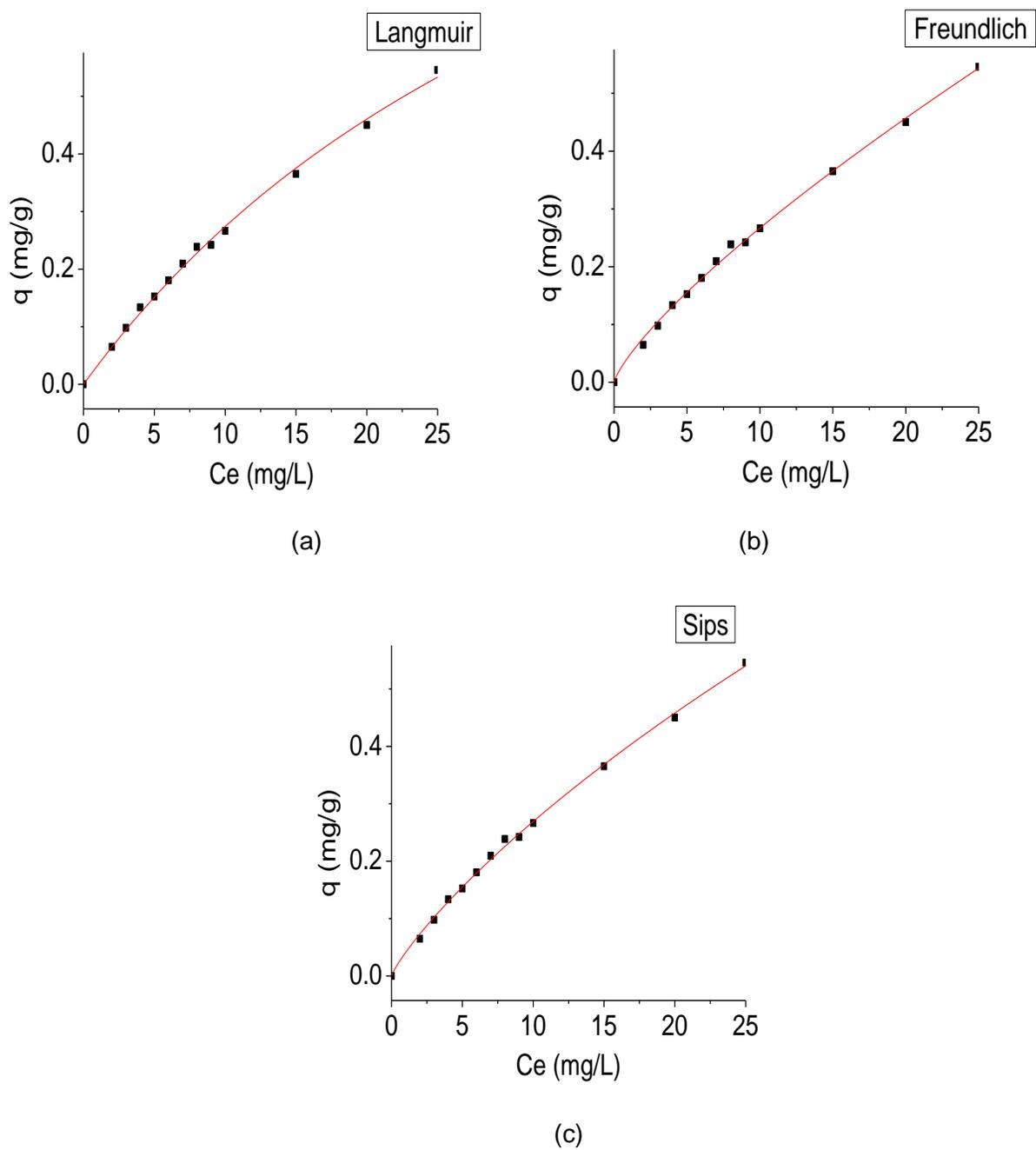


Figura 3. 34 Datos de la isoterma del compuesto HDL Ni-Al-Q ajustados a los modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) y Sips (c).

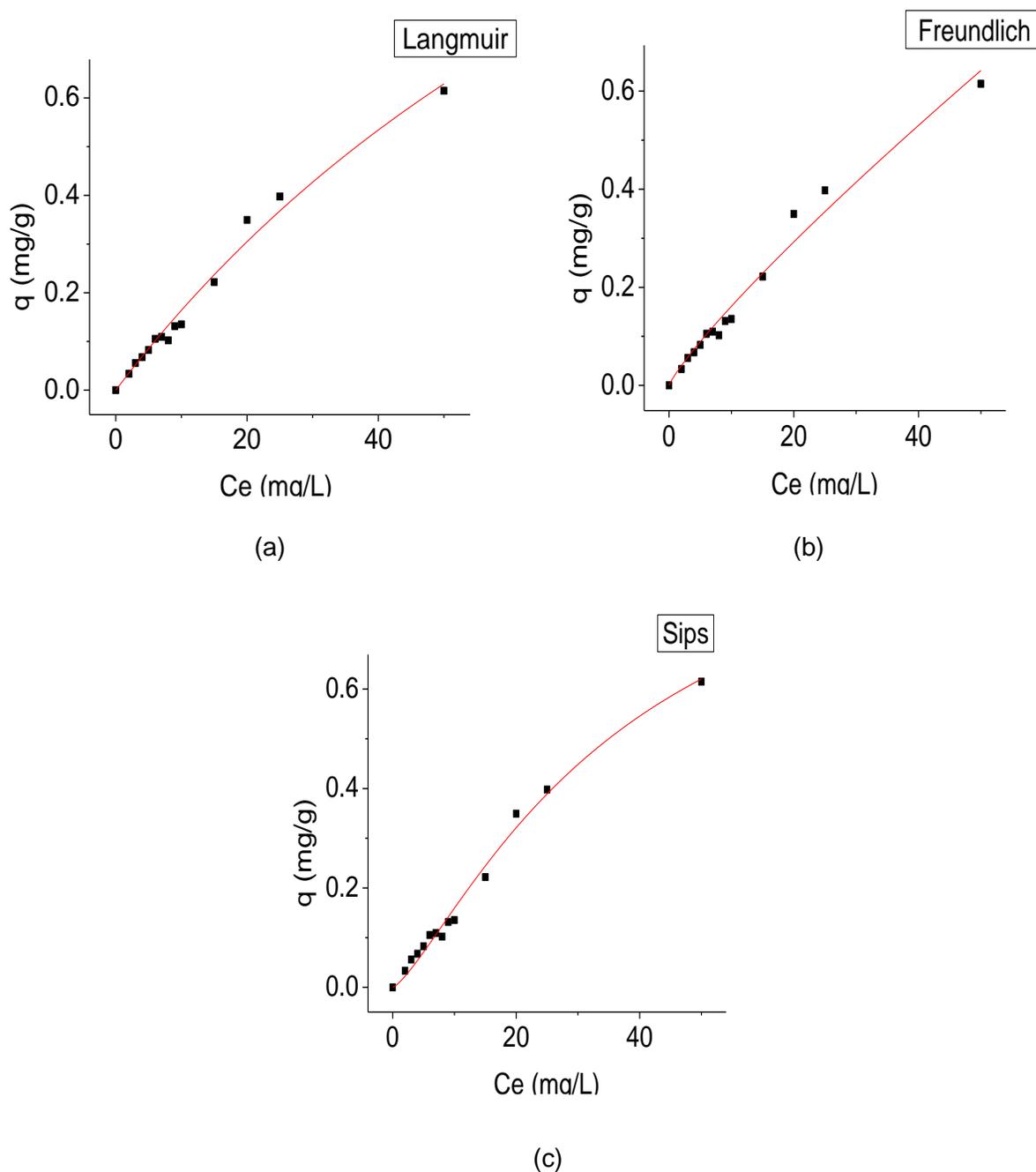


Figura 3. 35 Datos de la isoterma del compuesto HDLC Ni-Al-Q ajustados a los modelos de Langmuir (a), Freundlich (b) y Sips (c).

Los parámetros de las isotermas de los tres materiales se observan en la Tabla 3.16, de acuerdo con el coeficiente de determinación obtenido, los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Sips para los tres materiales, en el caso del HDLC Ni-Al la capacidad máxima de

adsorción es de 2.656 mg/g, es menor a la obtenida por el material sin calcinar, este comportamiento se puede comparar con lo obtenido por Jian *et al.*, 2007 y López, 2017. Se observó que el composito HDL Ni-Al-Q, presenta una diferencia en la capacidad máxima de adsorción en comparación con el composito sintetizado con material calcinado, obteniendo valores de 4.210 y 1.042 mg/g, respectivamente. De manera general, se puede mencionar que el fenómeno de adsorción para los materiales ocurre sobre una superficie heterogénea y no se restringe a la formación de monocapa.

Tabla 3. 16 Coeficientes de correlación y parámetros obtenidos de los ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips del HDLC Ni-Al y los compositos HDL Ni-Al-Q e HDLC Ni-Al-Q.

Muestra	Langmuir $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$			Freundlich $c_s = kf c_e^n$			Sips $q_e = \frac{q_{max} k_{eq} c_e^n}{1 + k_{eq} c_e^n}$			
	q (mg/g)	B (L/g)	R <sup>2</sup>	K (mg/g)	N	R <sup>2</sup>	Ks (L/g)	N	q (mg/g)	R <sup>2</sup>
HDLC- Ni-Al	0.046	3.66	0.95	0.302	1.78	0.89	0.08	0.98	2.656	0.97
HDL Ni-Al-Q	0.023	1.44	0.99	0.044	1.28	0.98	0.00	0.83	4.210	0.99
HDLC Ni-Al-Q	0.008	2.15	0.98	0.022	1.16	0.97	0.02	0.90	1.042	0.98

### 3.8 Parámetros termodinámicos

Los datos de iones fluoruro adsorbidos en el equilibrio a diferentes temperaturas se usaron para calcular los parámetros termodinámicos del sistema de adsorción los cuales se muestran en la Tabla 3.17.

Tabla 3. 17 Resumen de parámetros termodinámicos.

Parámetros termodinámicos			
HDL Ni-Al			
Temperatura °C	$\Delta G^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)
10	7938.444	-49.056	-5835.086
30	9303.848		
50	9865.384		

El valor negativo del cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) muestra que este proceso de adsorción efectivamente es exotérmico. El valor negativo del cambio de entropía ( $\Delta S$ ) refleja una disminución en la aleatoriedad en la interfase adsorbente/solución durante el proceso, los valores del cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) son positivas lo que sugiere que el sistema es no espontáneo, por lo que es necesario aportar energía al sistema y los valores de  $\Delta G$  aumentan con incremento en la temperatura, lo que sugiere que el proceso de adsorción es menos espontáneo a altas temperaturas (Figuroa *et al.*, 2015).

### **3.8 Pruebas de adsorción en sistemas en continuo**

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), así como la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994, el límite máximo permisible para uso y consumo humano es de 1.5 mg/L; por lo que se ligó este valor como el punto de ruptura para la concentración inicial de 10 mgF<sup>-</sup>/L, es decir, el momento en el que la concentración del ión fluoruro en el efluente sea a lo establecido por la norma de 1.5 mg/L. Las curvas de ruptura obtenidas a partir de la experimentación en los reactores de diferente forma geométrica, una cónica y una cilíndrica, empacados con 1.5 gramos de HDL Ni-Al alimentado con caudal de 2 y 3 mL /min, para el punto de saturación se consideró que la concentración del efluente debía ser igual o mayor a 90 % de la concentración del influente. En la Figura 3.35, se observan las curvas de ruptura obtenidas de los experimentos de sorción de iones fluoruro.

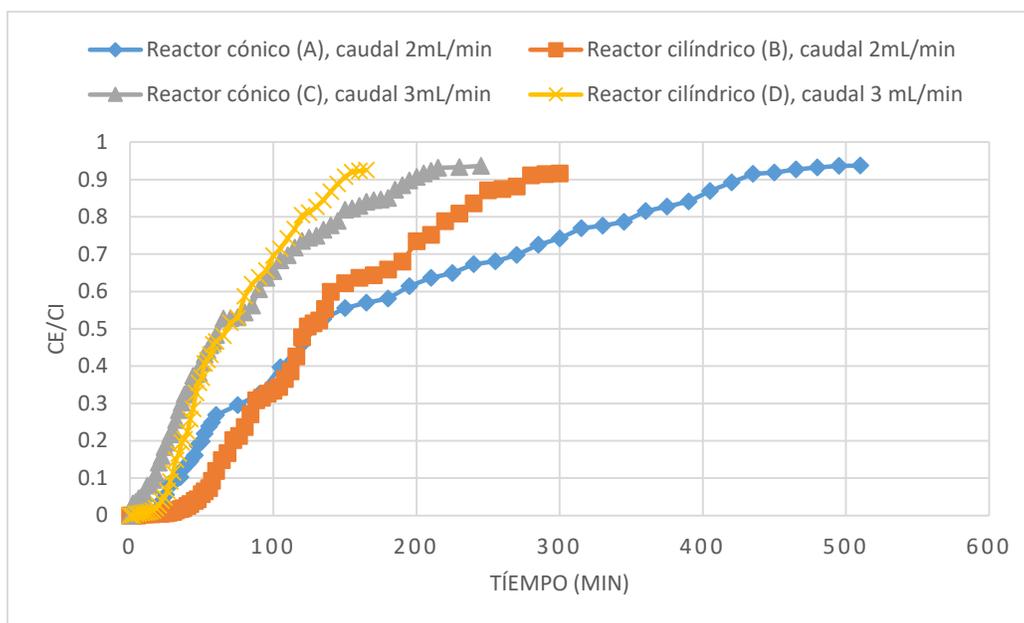


Figura 3. 35 Curvas de ruptura del reactor cónico y cilíndrico variando el caudal.

De manera general, los reactores con un caudal de 2 mL/min presentan una relación  $c_e/c_i$  menor a las de caudal de 3 mL/min, ésto se puede atribuir a que se está presentando una mayor retención de los iones fluoruro debido a que la solución tratada tiene un mayor tiempo de contacto con el material, por otra parte, al aumentar la velocidad de caudal, el material se satura más rápido lo que se ve reflejado en la reducción de los tiempos de ruptura y saturación (Arcos, 2016). En la Tabla 3.18, se muestra un resumen de datos obtenidos de las curvas de ruptura del proceso de adsorción de iones fluoruro en ambos reactores.

Tabla 3. 18 datos obtenidos de las curvas de ruptura en el reactor cónico y el cilíndrico.

Reactor	$C_i$ (mg/L)	Masa del adsorbente (g)	Q (mL/min)	Tiempo en punto de ruptura (min)	Volumen en tiempo de ruptura (mL)	Tiempo de saturación (min)	$(C_e/C_i)_{sat}$
Cónico	10	1.5	2	43	86	510	0.93
Cilíndrico	10	1.5	2	65	130	300	0.91
Cónico	10	1.5	3	21	63	245	0.93
Cilíndrico	10	1.5	3	32	96	165	0.92

Se observó que los valores obtenidos del reactor cónico, para los caudales trabajados en comparación con los obtenidos por el reactor cilíndrico, presentan mayor tiempo de saturación, ésto se puede atribuir a que existe un gradiente de velocidad a lo largo de la dirección axial del lecho con el aumento en el área de la sección transversal, en otras palabras, esta conicidad, permite un mayor tiempo de residencia, sin embargo, en el tiempo de punto de ruptura el reactor cilíndrico presenta mejor rendimiento, lo que permitió tratar volúmenes de agua más grandes antes de sobrepasar la concentración mínima permitida de 1.5 mgF<sup>-</sup>/L.

## 4. CONCLUSIONES

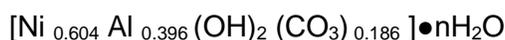
Se obtuvo un Hidróxido Doble Laminar Ni-Al de color verde jade y su producto de calcinación con un tono café oscuro, así mismo se obtuvieron los compositos HDL Ni-Al-Q y HDLC Ni-Al-Q, que presentaron un color blanquecino con las partículas de los HDL's distribuidas no uniformemente.

Con los patrones de difracción de rayos X, se confirmó la estructura laminar del HDL Ni-Al y de sus óxidos formados con la calcinación, y los compositos HDL Ni-Al-Q y el HDLC Ni-Al-Q presentaron la estructura del quitosano, de los HDL's y de los óxidos formados.

El área específica aumentó considerablemente en el HDL después de la calcinación, y en ambos HDL's, fue mayor antes de ser cargados en la matriz polimérica de quitosano, así mismo se clasificó a los cuatro materiales como mesoporosos (2-50 nm).

En las micrográficas del HDL Ni-Al, del HDLC Ni-Al y del composito HDL Ni-Al-Q, mostraron antes de la sorción de los iones fluoruro, una superficie heterogénea con abundantes poros y después la superficie se observó homogénea y el composito HDLC Ni-Al-Q antes y después de la sorción su superficie fue homogénea.

Con los resultados de los porcentajes en peso y atómico obtenidos mediante EDS para el HDL Ni-Al, se calcularon las relaciones molares de R y X obteniendo la fórmula:



Los cuatro materiales después del proceso de sorción, en el análisis EDS mostraron la presencia del elemento flúor.

El punto de carga cero (PCC) para el HDL Ni-Al, el HDLC Ni-Al, y los dos compositos HDL Ni-Al-Q y HDLC Ni-Al-Q, fue de 7.26, 7.04, 6.00 y 7.36 respectivamente, indicando que los materiales debían presentar mayor capacidad de sorción en pHs ácidos, lo que concordó con el pH óptimo de 3 que presentaron los cuatro materiales.

La capacidad de adsorción en el equilibrio obtenida de las cinéticas de adsorción para el HDL Ni-Al fue de 1.025 mg/g, para el HDLC Ni-Al fue de 1.123 mg/g, para el composito HDL Ni-Al-Q fue de 1.549 mg/g y para el composito HDLC Ni-Al-Q fue de 0.774 mg/g,

El tiempo en el que alcanzaron el equilibrio el HDL Ni-Al, el HDLC Ni-Al, el composito HDL Ni-Al-Q y el composito HDLC Ni-Al-Q, fue a los 4, 60, 360 y 45 minutos respectivamente, por otro lado, los datos experimentales de los cuatro materiales se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden, que sugiere que el proceso de adsorción que se lleva a cabo es la quimisorción.

Los datos experimentales de las isothermas de adsorción a 30 °C del HDL Ni-Al, del HDLC Ni-Al y los dos compositos HDL Ni-Al-Q y HDLC Ni-Al-Q, se ajustaron a la isoterma de Sips, que atribuye que la sorción ocurre sobre una superficie heterogénea y no se restringe a la formación de monocapa.

Los parámetros termodinámicos obtenidos con el HDL Ni-Al mostraron que la adsorción de iones fluoruro es un proceso exotérmico, no espontáneo e irreversible.

En las pruebas en continuo, el reactor cilíndrico presentan mayor tiempo de saturación del material, sin embargo, en el tiempo de punto de ruptura, el reactor cilíndrico presenta mejor rendimiento, lo que permite tratar volúmenes más grandes de agua antes de sobrepasar la concentración mínima permitida de 1.5 mgF<sup>-</sup>/L.

## BIBLIOGRAFÍA

Aguilar-Díaz, F. D. C., Morales-Corona, F., & Cintra-Viveiro, A. C. (2017). Prevalence of dental fluorosis in Mexico 2005-2015: A literature review. *Salud Pública de México*, 59, 306-313.

Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H. B., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V. M., Sracek, O. (2013). Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 960–969.

Amaringo Villa, F. A., & Anaguano, A. H. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2).

Arcos Arevalo, J.A. (2016). Síntesis y caracterización de un criogel a partir de quitosano y su estudio como adsorbente de iones fluoruro y hierro (III) en solución acuosa. Tesis profesional para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca.

Benítez S. M. C. (2015). Estudio preliminar de la sorción de colorante amarillo N. 5 en soluciones acuosas sobre un hidrogel de quitosano-celulosa entrecruzado, Tesis profesional para obtener el grado de licenciado en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Toluca.

Berner Beltrán, S. E. (2017). Hidróxidos laminares para tratamientos de residuos orgánicos en agua y el efecto de la incorporación de óxido de grafeno.

Bhagavatula, P., Levy, S. M., Broffitt, B., Weber-Gasparoni, K., & Warren, J. J. (2015). Timing of fluoride intake and dental fluorosis on late-erupting permanent teeth. *Community Dentistry and Oral Epidemiology*, 44(1), 32–45. doi:10.1111/cdoe.12187

Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2017). Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. *Chemosphere*, 166, 497–510

Bhattacharyya, R., & Ray, S. K. (2015). Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol. *Chemical Engineering Journal*, 260, 269-283.

- Biswas, G., Kumari, M., Adhikari, K., & Dutta, S. (2017). A Critical Review on Occurrence of Fluoride and Its Removal through Adsorption with an Emphasis on Natural Minerals. *Current Pollution Reports*, 3(2), 104–119. doi:10.1007/s40726-017-0054-8
- Branca, C., D'Angelo, G., Crupi, C., Khouzami, K., Rifici, S., Ruello, G., & Wanderlingh, U. (2016). Role of the OH and NH vibrational groups in polysaccharide-nanocomposite interactions: A FTIR-ATR study on chitosan and chitosan/clay films. *Polymer*, 99, 614–622. doi:10.1016/j.polymer.2016.07.086
- Cai, J., Zhao, X., Zhang, Y., Zhang, Q., & Pan, B. (2018). Enhanced fluoride removal by La-doped Li/Al layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 509, 353–359.
- Cardozo, X., Muñoz, R., González, G., Soto, D., & Linares, C. F. (2011). Uso de sólidos mesoporos como posibles adsorbentes de úrea proveniente de soluciones acuosas. *Revista INGENIERÍA UC*, 18(2).
- Carmona Moreno, A. D. (2012). Estudio de absorción de Antiinflamatorios no Esteroidales en Plantas de Trigo y adsorción en Suelos de la Región Metropolitana.
- Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.
- Chaar, D., Pavlovic, I., Bruna, F., Ulibarri, M. A., Draoui, K., & Barriga, C. (2010). Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science*, 50(3), 292-298.
- Chan Sánchez, J., Castro Gámez, A., Medellín Castillo, N. & Ramírez Gaspar, A., (2018). Remoción de aniones de soluciones acuosas sobre hidrogeles de quitosano reticulado con formaldehído. *Journal of Energy, Engineering Optimization and Sustainability*, 2(2), pp. 23-36.
- Coates, J. (2006). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*.
- Conterposito, E., Gianotti, V., Palin, L., Boccaleri, E., Viterbo, D., & Milanese, M. (2018). Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. *Inorganica Chimica Acta*, 470, 36–50.

Contreras-Ruiz, J. C., Martínez-Gallegos, M. S., & Ordoñez-Regil, E. (2016). Surface fractal dimension of composites TiO<sub>2</sub>-hydrotalcite. *Materials Characterization*, 121, 17–22.

Cooney, D.O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*. 1<sup>a</sup> ed., Lewis Publishers, USA.

Cruz N, G. (2015). Behavior of methyl orange and orange 10 (orange G) in the presence of hydrotalcite type compounds of Mg/Al and Mg/Fe. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad de México (México).

Cui, H., Qian, Y., An, H., Sun, C., Zhai, J., & Li, Q. (2012). Electrochemical removal of fluoride from water by PAOA-modified carbon felt electrodes in a continuous flow reactor. *Water Research*, 46(12), 3943–3950.

De la Paz, N., Fernández, M., López, O. D., Nogueira, A., García, C. M., Pérez, D., & Díaz, D. (2012). Optimización del proceso de obtención de quitosana derivada de quitina de langosta. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 13(3), 103-116.

Ekka, B., Dhaka, R. S., Patel, R. K., & Dash, P. (2017). Fluoride removal in waters using ionic liquid-functionalized alumina as a novel adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 151, 303–318.

Elhalil, A., Qourzal, S., Mahjoubi, F. Z., Elmoubarki, R., Farnane, M., Tounsadi, H., Barka, N. (2016). Defluoridation of groundwater by calcined Mg/Al layered double hydroxide. *Emerging Contaminants*, 2(1), 42–48.

ENOHSA, (Ente Nacional de Obras Hidricas y Saneamiento) (2005) “Fundamentacion de la remoción de fluor”, editor Secretaría de Obras Públicas. República de Argentina.

Essadkia, A., Gourich B., Vial C., Delmas H. y Bennajah M., (2009). Defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electroflotation in a stirred tank reactor with a comparative performance to an external-loop airlift reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), pp. 1325-1333.

Figuroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 14(26), 105-120.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.

Franks, G. V., & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3), 99-110.

García Asenjo Natalia. (2014). Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales. Tesis doctoral. Universidad Oviedo

García, G.A. (2016). Estudio de adsorción de tartracina en condiciones estáticas y dinámicas de flujo con un criogel de Q.C., Tesis profesional para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca.

Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. L., & McKay, G. (2007). Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 37(1), 41-127.

Gupta V. K., Jain R., Mittal A., Saleh T. A., Nayak A., Agarwal S., Sikarwar S. (2012). Photocatalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous suspensions. *Materials Science and Engineering C*, 32: 12–17.

Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. *Advances in colloid and interface science*, 162(1-2), 39-58.

Hanjun, W., Gao, H., Yang, Q., Zhang, H., Wang, D., Zhang, W., & Yang, X. (2017). Removal of Typical Organic Contaminants with a Recyclable Calcined Chitosan-Supported Layered Double Hydroxide Adsorbent: Kinetics and Equilibrium Isotherms. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(1), 159–168.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999a). The sorption of lead (II) ions on peat. *Water research*, 33(2), 578-584.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1999b). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.

Irigoyen-Camacho, M. E., García Pérez, A., Mejía González, A., & Huizar Alvarez, R. (2016). Nutritional status and dental fluorosis among schoolchildren in communities with different drinking water fluoride concentrations in a central region in Mexico. *Science of The Total Environment*, 541, 512–519. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.085

Jiang, J. Q., Xu, Y., Quill, K., Simon, J., & Shettle, K. (2007). Laboratory study of boron removal by Mg/Al double-layered hydroxides. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(13), 4577-4583.

Jiménez-Núñez, M. L. (2008a). Remoción de iones fluoruro de agua potable de Zacatecas por hidrotalcitas de níquel, magnesio y cobalto. Tesis profesional para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca.

Jiménez-Núñez, M. L., Olguín, M. T., & Solache-Ríos, M. (2007b). Fluoride Removal from Aqueous Solutions by Magnesium, Nickel, and Cobalt Calcined Hydrotalcite-like Compounds. *Separation Science and Technology*, 42(16), 3623-3639.

Kakati, K., Pugazhenth, G., & Iyer, P. K. (2012). Effect of organomodified Ni-Al layered double hydroxide (LDH) on the properties of polypropylene (PP)/LDH nanocomposites. *International Journal of Polymeric Materials*, 61(12), 931-948.

Kandile, N. G., & Nasr, A. S. (2014). New hydrogels based on modified chitosan as metal biosorbent agents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, 328–333. doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.12.022

Katime, I., Trabanca, O. K., & Trabanca, D. K. (2004). Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares: Síntesis, propiedades y aplicaciones. Universidad del País Vasco, Servicio Editorial= Euskal Herriko Unibertsitateko, Argitalpen Zerbitzua.

Kebede, A., Retta, N., Abuye, C., Whiting, S., Kassaw, M., Zeru, T., Kjellevoid, M. (2016). Dietary Fluoride Intake and Associated Skeletal and Dental Fluorosis in School Age Children in Rural Ethiopian Rift Valley. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(8), 756. doi:10.3390/ijerph13080756

Khatibikamala, V., Torabiana, A. & Hoshyaripou, G., (2010). Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1), pp. 276-280.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.

- 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.
- Liu, Q., Zhang, L., Yang, B. & Huang, R., 2015. Removal of fluoride from aqueous solution using Zr(IV) immobilized cross-linked chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 77(1), pp. 15-23.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2013). Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of Hazardous materials*, 248, 1-19.
- López, J.G. (2017). Influencia de la DQO en adsorción de fluoruros en hidrotalcitas Mg y MgAlFe. Tesis profesional para obtener el grado de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca.
- Lozano, V. S., Morales, A., & Yañez, M. J. (2014). Principios y práctica de la Microscopía Electrónica.
- Luchini Luis, B. G., Rodríguez Araya, M. F., Salgado Cabada, R. R. & Santiago Ordóñez, M. A., 2012. Determinación de las isothermas de adsorción y del valor de la cobertura monomolecular., Lima: Universidad Nacional Agraria la Molina.
- Lucio, E. O., Cruz, R. A., Gómez, J. C., & Mendoza, A. M. (2006). Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7(4), 247-253.
- Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D. G., & Duan, X. (2006). Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 119-128.
- Ma, W., Chen, Y., Zhang, W., & Zhao, W. (2017). Performance and mechanism of Mg-Ca-Fe hydrotalcite-like compounds for fluoride removal from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*, 200, 153–161.
- Mahjoubi, F. Z., Khalidi, A., Cherkaoui, O., Elmoubarki, R., Abdennouri, M., & Barka, N. (2017). Treatment of textile effluents by chloride-intercalated Zn-, Mg-and Ni-Al layered double hydroxides. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(3), 307-318.

Mahmoud, R., Moaty, S. A., Mohamed, F., & Farghali, A. (2017b). Comparative study of single and multiple pollutants system using Ti-Fe chitosan LDH adsorbent with high performance in wastewater treatment. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(11), 3703-3722.

Márquez, T. M. (2016). Diseño, preparación y caracterización de hidrogeles de agarosa para liberación controlada de fármacos (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).

Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7(1).

Mestanza Mateos, M. (2012). Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).

Millan Olvera, Beatriz M. (2015), evaluación de la adsorción de fluoruros utilizando perlas de hidrogel Q-EDGE-PVA. Tesis profesional para obtener el grado de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Toluca.

Mohammadi, A. A., Yousefi, M., Yaseri, M., Jalilzadeh, M., & Mahvi, A. H. (2017). Skeletal fluorosis in relation to drinking water in rural areas of West Azerbaijan, Iran. *Scientific Reports*, 7(1).

Mohdetai, M., El Kissi, N., & Dufresne, A. (2016). Cellulose nanocrystal reinforced oxidized natural rubber nanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 137, 174-183.

Monash, P., & Pugazhenthii, G. (2014). Utilization of calcined Ni-Al layered double hydroxide (LDH) as an Adsorbent for removal of methyl orange dye from aqueous solution. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(1), 154-159.

Monopoli, V. D. (2012). Síntesis ambientalmente compatible de 2-etil-1-hexil acetato y p-metoxiacetofenona catalizada por heteropoliácidos Keggin inmovilizados en soportes no convencionales (Doctoral dissertation, Departamento de Química).

Mujica-F., V.-C., Linares, C. F., & Velásquez, I. (2017). Estudio estadístico de la incidencia de ciertas variables de síntesis sobre la cristalinidad y otras propiedades de hidrotalcitas Ni, Fe. *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, 25(1), 85-94.

Nascimento, I. V. D. S. R., Souza, M. K. D. S., Barbosa, W. T., Fideles, T. B., Marinho, T. M. A., & Fook, M. V. L. (2016). Development and Characterization of Chitosan Membranes as a System for Controlled Release of Piperine. In *Materials Science Forum* (Vol. 869, pp. 864-868). Trans Tech Publications.

Noreen S., Nawaz H. B., Nausheen S., Sadaf S., Ashfaq S., (2013), Batch and fixed bed adsorption study for the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent, *Industrial Crops and Products* 50 pp. 568–579.

Obalová, L., Valaskova, M., Kovanda, F., Lacny, Z., & Kolinová, K. (2004). Study of the Catalytic Activity of Calcined Ni/Mg/Al (Mn) Hydrotalcites for N<sub>2</sub>O Decomposition. *Chemical Papers-Slovak Academy of Sciences*, 58(1), 33-40.

Ogata, F., Ueta, E., & Kawasaki, N. (2018). Characteristics of a novel adsorbent Fe–Mg-type hydrotalcite and its adsorption capability of As(III) and Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 56–63.

Otero Izquierdo, R. (2015). Aplicación de hidrotalcitas y sólidos mesoporosos ordenados como adsorbentes de herbicidas. Tesis profesional para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Córdoba.

Owusu Agyeman, I., Shen, J., & Schäfer, A. I. (2018). Renewable energy powered membrane technology: Impact of pH and ionic strength on fluoride and natural organic matter removal. *Science of the Total Environment*, 621, 138-147.

Pandi, K., Periyasamy, S., & Viswanathan, N. (2017). Remediation of fluoride from drinking water using magnetic iron oxide coated hydrotalcite/chitosan composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1569–1577.

Park M, Lee D & Hyun J (2015) Nanocellulose-alginate hydrogel for cell encapsulation. *Carbohydr Polym* 116:223–228

Pedley, D. G., Skelly, P. J., & Tighe, B. J. (1980). Hydrogels in biomedical applications. *British Polymer Journal*, 12(3), 99-110.

Pérez Escobedo, A., Díaz Flores, P. E., Rangel Méndez, J.R., Cerino Cordova, F.J., Ovando Medina, V.M. y Alcalá Jáuregui, J.A., (2016). Evaluación de la capacidad de adsorción de

floururo en compositos a base de quitosano - zeolita - algamarin. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(1), pp. 139-147.

Pérez, N., González, J., & Delgado, L. A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2), 168-191.

Pinzón-Bedoya, M. L., & Villamizar, L. E. V. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76(160), 95-106.

Ramos, K., Jiménez, Y., & Linares, C. (2015). Síntesis y caracterización de óxidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl para la degradación de fenol con foto-fenton solar. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 35(2), 315-325.

Rubiano, K., Cárdenas, J., & Velásquez, H. J. C. (2015). Evaluación de las propiedades termodinámicas y térmicas del d-limoneno encapsulado mediante secado por aspersión. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*, 18(2).

Salazar Pérez, C. (2016). Adsorción de fluoruro por alúmina activada. Tesis profesional para obtener el Grado de Licenciado en Ingeniería Química Industrial, Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Tecnología.

Salazar, M. C., & Valderrama Negrón, A. (2013). Preparación y caracterización de películas de quitosano despolimerizado y reticulado con tripolifosfato de sodio. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 79(3), 195-208.

Sampath, U. G. T. M., Ching, Y. C., Chuah, C. H., Singh, R., & Lin, P.-C. (2017). Preparation and characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of chitosan hydrogel. *Cellulose*, 24(5), 2215–2228. doi:10.1007/s10570-017-1251-8

Sánchez, A., Ballesteros, M. R. S., Vega-Baudrit, J. R., & Rojas, M. (2007). Utilización de soportes de hidrogel de quitosano obtenidos a partir de desechos del camarón langostino (*Pleuroncodes planipes*) para el crecimiento "in vitro" de fibroblastos humanos. *Revista iberoamericana de Polímeros*, 8(5), 347-362.

Sánchez-Duarte, R. G., López-Cervantes, J., Sánchez-Machado, D. I., Correa-Murrieta, M. A., Núñez-Gastélum, J. A., & Rodríguez-Núñez, J. R. (2016). Chitosan-based adsorbents gels for the removal of tris-azo dye: isotherms and kinetics studies. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 15(11).

- Sánchez-Duarte, R. G., Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., & Correa-Murrieta, M. A. (2012). Adsorption of allura red dye by cross-linked chitosan from shrimp waste. *Water Science and Technology*, 65(4), 618-623.
- Seghir, B. B., & Benhamza, M. H. (2017). Preparation, optimization and characterization of chitosan polymer from shrimp shells. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 11(3), 1137-1147.
- Sikander, U., Sufian, S., & Salam, M. A. (2017). A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(31), 19851–19868.
- Silva, S. M., Braga, C. R., F HDLC Ni-Al-Q ook, M. V., Raposo, C. M., Carvalho, L. H., & Canedo, E. L. (2012). Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposites. In *Infrared spectroscopy-materials science, engineering and technology*. IntechOpen.
- Sivarajasekar, N., Paramasivan, T., Muthusaravanan, S., Muthukumar, P., & Sivamani, S. (2017). Defluoridation of water using adsorbents-a concise review. *Journal of Environment & Biotechnology Research*, 6(1), 186-198.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.
- SSA, 2000. Norma Oficial Mexicana PROY–NOM–040–SSA1–2000. Bienes y servicios. Sal yodada y sal yodada y fluorurada. Especificaciones sanitarias. Diario Oficial de la Federación. México.
- Thennakoon MSUG, Ching YC, Chuah CH (2016) Enhancement of curcumin bioavailability using nanocellulose reinforced chitosan hydrogel. *Polymers*. doi:10.3390/polym9020064www.mdpi
- Thomas, S., Ninan, N., Mohan, S., & Francis, E. (Eds.). (2012). *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNs*. CRC press.
- Tomar, V., Prasad, S., & Kumar, D. (2013). Adsorptive removal of fluoride from water samples using Zr–Mn composite material. *Microchemical Journal*, 111, 116–124.

Tran, H. N., Lin, C.-C., Woo, S. H., & Chao, H.-P. (2018). Efficient removal of copper and lead by Mg/Al layered double hydroxides intercalated with organic acid anions: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Applied Clay Science*, 154, 17–27. Santiago, Chile, Universidad de Chile.

Universidad Nacional de la Plata. 2012. Técnicas de caracterización. Conceptos generales, Buenos Aires.

Valdés, H., Sánchez-Polo, M., & Zaror, C. A. (2011). Impacto del tratamiento con ozono sobre las propiedades superficiales del carbón activado. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 19(2), 174-185.

Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., Sol, J. A., & Reyes, J. A. (2011). Alternativas para la Eliminación Doméstica de Flúor en el Agua de Consumo Humano. *Información Tecnológica*, 22(2), 23–32.

Vasco, A. P., & Betancur, M. V. (2014). Estudio de la cinética de adsorción de índigo carmín en piezas abrasivas. *Investigaciones Aplicadas*, 8(2), 131-139.

Velázquez Peña, G. C., & Martínez Miranda, V. (2014). Influencia de los Aniones presentes en el Agua sobre la Adsorción del Ión Fluoruro mediante una Zeolita modificada.

Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 304-308.

Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M., (2006), Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab and shell particles. *Bioresource Technology*. 97.

Vinati, A., Mahanty, B., & Behera, S. K. (2015). Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review. *Applied Clay Science*, 114, 340–348.

Wang, L., & He, D. (2014). Removal of fluoride from water by NiAl layered double hydroxide prepared by solvothermal method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(3), 413–417.

Wilkinson, A. J., & Hirsch, P. B. (1997). Electron diffraction based techniques in scanning electron microscopy of bulk materials. *Micron*, 28(4), 279-308.

Worch, E. (2012). Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter.

Wu, P., Wu, J., Xia, L., Liu, Y., Xu, L., & Song, S. (2017). Adsorption of fluoride at the interface of water with calcined magnesium–ferri–lanthanum hydrotalcite-like compound. *RSC Advances*, 7(42), 26104–26112.

Younes, I., & Rinaudo, M. (2015). Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Marine Drugs*, 13(3), 1133–1174.

Zhang, H., Wu, H., Yang, Q., Wang, D., Zhang, W., & Yang, X. (2017). Calcined Chitosan-Supported Layered Double Hydroxides: An Efficient and Recyclable Adsorbent for the Removal of Fluoride from an Aqueous Solution. *Materials*, 10(11), 1320. doi:10.3390/ma10111320

Zhang, Y. X., & Jia, Y. (2016). Fluoride adsorption onto amorphous aluminum hydroxide: roles of the surface acetate anions. *Journal of colloid and interface science*, 483, 295-306.