

S.E.P.

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

T.N.M.

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

***“EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE FLUORUROS  
UTILIZANDO PERLAS DE HIDROGEL Q-EGDE-PVA”***

**TESIS**

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

**PRESENTA:  
BEATRIZ MAGDALENA MILLÁN OLVERA  
No. De CONTROL: 8928M0408**

**DIRECTORA DE TESIS:  
DRA. BEATRIZ GARCÍA GAITÁN**

**CO-DIRECTOR:  
DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS**

**METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, JUNIO 2015.**

*A la luz de los conocimientos ya logrados, lo felizmente conseguido parece evidente, y cualquier estudiante inteligente lo comprende sin demasiado esfuerzo, pero la búsqueda en la obscuridad, año tras año, de lo anhelado, bajo tensiones, alternativas de confianza y desánimo, hasta obtener lo perseguido, eso no lo conoce quien no lo ha vivido.*

*Albert Einstein*

## DEDICATORIAS

A Dios por darme la vida, por estar conmigo en los momentos difíciles y por darme la fortaleza necesaria para ser lo que soy.

A mi papá Eduardo †, por su ejemplo de lucha y no darse por vencido para alcanzar sus sueños.

A ti mamá Chayito, por ser mi amiga, mi confidente y estar conmigo en cada momento, siempre pendiente de mí.

A ti Marco, por ser mi esposo, mi compañero, por amarme y por compartir cada momento de nuestra vida.

A Ethan y Derek, por ser mi motor y la alegría en mi vida, esperando les sirva como un estímulo para alcanzar sus metas profesionales.

A Elian por ser el regalo de Dios que compartió conmigo la mitad de este proyecto.

A mi hermana Sonia, por su impulso y motivación, y por darme la oportunidad de contar contigo en cada momento.

A mi hermano Luis, a Gaby, a Lalito y a David, por su apoyo, su amor, su alegría y por creer en mí.

A mis amigos, Flor, Citlali, Coral, Osvaldo, Javier, Rodo y José Luis, por su amistad, su confianza y darme la seguridad para culminar este trabajo.

A mis amigos Rafael, Anete y Norma por brindarme su amistad y su valiosos apoyo en la realización de mis estudios.

A mis amigos y compañeros Giovany, Jesús y Agustín por su gran amistad y apoyo en este proyecto.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Beatriz García Gaitán por invitarme a formar parte de su grupo de trabajo como tesista de maestría.

Al Dr. José Luis García Rivas, por su compartir sus conocimientos y su paciencia en la realización de este trabajo.

A los doctores que formaron parte de mi comité revisor: Dr. José Luz González Chávez, Dra. Rosa Elvira Zavala Arce, Dr. José Luis García Rivas y Dra. Ma. De la Luz Jiménez Nuñez, por su tiempo y valiosas observaciones.

A la Dra. Rosa María Gómez Espinosa por las facilidades brindadas para llevar a cabo las pruebas de Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Al Lic. Darío Pozas Zepeda del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ciencias de la *Universidad de Colima*, por las micrografías realizadas.

A CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al COMECYT por el apoyo económico brindado para la asistencia al congreso de AMIDIQ.

Al Tecnológico Nacional de México, por el apoyo brindado a través del proyecto “Estudios de sorción de iones metálicos en sistemas de batch y continuo, con hidrogeles y criogeles a base de quitosano”, clave 4625.12-P.

## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	viii
RESUMEN .....	1
ABSTRACT .....	2
1. FUNDAMENTOS .....	7
1.1. Contaminación del agua por iones fluoruro. ....	9
1.2. Flúor.....	10
1.3. Remoción de iones fluoruro del agua .....	12
1.4. Quitosano .....	15
1.5. Poli (vinil alcohol) .....	16
1.6. Etilenglicol diglicidil éter .....	18
1.7. Hidrogeles.....	19
1.7.1. Entrecruzamiento .....	20
1.7.2. Caracterización de hidrogeles .....	23
1.8. Adsorción.....	26
1.8.1. Cinética de adsorción.....	29
1.8.2. Equilibrio de adsorción.....	30
1.8.3. Parámetros termodinámicos .....	34
1.9. Estado del arte.....	36
2. METODOLOGÍA .....	40
2.1. Síntesis del hidrogel Q-EGDE-PVA .....	40
2.2. Caracterización del hidrogel Q-EGDE-PVA.....	42
2.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier .....	42
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido.....	43
2.2.3. Fracción de agua.....	43
2.2.4. Punto de carga cero .....	43
2.3. Estudio de adsorción de ion fluoruro.....	44
2.3.1. Efecto del pH.....	44

2.3.2. Cinéticas de adsorción .....	45
2.3.3. Isotermas de adsorción .....	45
2.3.4. Parámetros termodinámicos.....	46
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	47
3.1. Caracterización del hidrogel Q-EGDE-PVA .....	49
3.1.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	49
3.1.2. Caracterización por microscopia electrónica de barrido .....	52
3.1.3. Fracción de agua.....	55
3.1.4. Punto de carga cero .....	55
3.2. Evaluación de la capacidad de adsorción .....	57
3.2.1. Efecto del pH .....	57
3.2.2. Cinéticas de adsorción.....	58
3.2.3. Isotermas de adsorción.....	63
3.3. Determinación de los parámetros termodinámicos .....	68
4. CONCLUSIONES .....	70
5. FUENTES CONSULTADAS .....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Distribución del agua en la tierra.....	8
Figura 1.2. Entorno hidrogeológico en México. ....	10
Figura 1.3. Estructura del quitosano (Lárez, 2006). ....	15
Figura 1.4. Estructura del poli (vinil alcohol): (a) parcialmente hidrolizado, (b) totalmente hidrolizado. ....	17
Figura 1.5. Fórmula estructural propuesta de Quitosano-PVA (Jin y Bai, 2002). ....	18
Figura 1.6. Estructura molecular del EGDE.....	19
Figura 1.7. Sitios de ataque para el grupo epoxi.....	19
Figura 1.8. Tipos de isotermas de adsorción.....	31

Figura 2.1. Esquema general del método.....	38
Figura 3.1. Espectro FTIR del quitosano.....	50
Figura 3.2. Espectro FTIR del EGDE. ....	50
Figura 3.3. Espectro FTIR del PVA. ....	51
Figura 3.4. Espectro FTIR del Q-EGDE-PVA antes y después de la adsorción de iones fluoruro.....	52
Figura 3.5. Micrografías del hidrogel Q-EGDE-PVA a) X45, b) Análisis puntual EDS del hidrogel Q-EGDE-PVA-F c) X150 y d).X500. ....	53
Figura 3.6. Análisis EDS del hidrogel Q-EGDE-PVA-F. ....	54
Figura 3.7. Análisis EDS semicuantitativo del Q-EGDE-PVA-F. ....	54
Figura 3.8. Punto de carga cero para esferas Q-EGDE-PVA sin sorber. ....	56
Figura 3.9. Punto de carga cero para esferas Q-EGDE-PVA sorbidas con iones fluoruro. ....	56
Figura 3.10. Cinéticas de adsorción del hidrogel con respecto al tiempo a diferentes temperaturas. ....	59
Figura 3.11. Ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden a 30°C.....	61
Figura 3.12. Ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden a 40° C.....	61
Figura 3.13. Ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden a 50°C.....	62
Figura 3.14. Isotermas de adsorción a 30, 40 y 50 °C. ....	63
Figura 3.15. Ajuste no lineal a la isoterma de Langmuir a 30 °C.....	64
Figura 3.16. Ajuste no lineal a la isoterma de Langmuir a 40 °C.....	64
Figura 3.17. Ajuste no lineal a la isoterma de Langmuir a 50 °C.....	65
Figura 3.18. Ajuste no lineal a la isoterma de Freundlich a 30 °C.....	65
Figura 3.19. Ajuste no lineal a la isoterma de Freundlich a 40 °C.....	66
Figura 3.20. Ajuste no lineal a la isoterma de Freundlich a 50 °C.....	66
Figura 3.21. Ecuación de Van't Hoff.....	68

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Métodos de remoción de ión fluoruro en agua potable (ENOHSA, 2005)	13
Tabla 1.2. Investigaciones realizadas para la remoción de fluoruros usando quitosano y sus derivados (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2011).....	37
Tabla 3.1. Viscosidades de soluciones con diferentes concentraciones de PVA. ....	47
Tabla 3.2. Fracción de agua de esferas Q-EGDE-PVA con diferentes concentraciones de PVA. ....	47
Tabla 3.3. Capacidad de adsorción con diferentes concentraciones de PVA. ....	48
Tabla 3.4. Fracción de agua del hidrogel Q-EGDE-PVA.....	55
Tabla 3.5. Porcentaje de remoción a 30, 40 y 50 °C.....	60
Tabla 3.6. Parámetros cinéticos de la adsorción de iones fluoruro. ....	62
Tabla 3.7. Parámetros de las isothermas de adsorción. ....	67
Tabla 3.8. Parámetro adimensional $R_L$ de la ecuación de Langmuir.....	67
Tabla 3.9. Parámetros termodinámicos obtenidos .....	68



## RESUMEN

En la actualidad, debido a la presencia de sustancias indeseables en las aguas naturales se ha requerido una mayor atención en los métodos utilizados en el de tratamiento de ellas, que sean de mayor eficiencia pero que sean amigables con el entorno ambiental. Un método ampliamente estudiado, es el de adsorción utilizando el quitosano,  $\beta$  (1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa, el cual es extraído de la quitina y es considerado un biosorbente. Sin embargo, al ser soluble en medios acuosos ácidos, ha sido necesario mejorar sus propiedades mecánicas y su capacidad de sorción para lo cual se le ha realizado modificaciones con poli(vinil alcohol) (PVA) entrecruzándolo con etilenglicol diglicidil éter (EGDE).

En este trabajo utilizaron esferas de un hidrogel a base de quitosano y PVA entrecruzadas con EGDE para evaluar la remoción de ion fluoruro en soluciones acuosas preparadas en el laboratorio. Este material fue caracterizado mediante el porcentaje de agua, la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier para determinar la presencia de los grupos funcionales del EGDE y los homopolímeros utilizados en la síntesis, además se observó la morfología del material adsorbente sintetizado mediante la microscopia electrónica de barrido.

Las esferas de hidrogel Q-EGDE-PVA fueron utilizadas en un proceso de adsorción en condiciones discontinuas de flujo (tipo batch) para evaluar la capacidad de remoción de iones fluoruro con influencia del pH en soluciones acuosas. Además se realizaron estudios de cinética y el equilibrio de adsorción con la finalidad de conocer los mecanismos que limitan dicho fenómeno.

La capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) de iones fluoruro del hidrogel Q-EGDE-PVA se alcanzó a un pH de 3, la cual fue de 4.25 mg/g en un tiempo de 120 min, con una velocidad de agitación de 200 rpm, a temperatura de 30°C, con una concentración inicial de 10 mg/L de ion fluoruro en solución acuosa.

Los datos experimentales de la cinética se ajustaron satisfactoriamente al modelo de pseudo segundo orden (Ho-McKay), mientras que las isotermas de adsorción al modelo de Langmuir.

## ABSTRACT

At present, due to the presence of undesirable substances in natural waters is required greater attention on methods used in the treatment of them, that are more efficient and are friendly with the environment. A widely studied method is adsorption using the chitosan,  $\beta$  (1-4) -2-amino-2-deoxy-d-glucose, which is extracted from chitin and is considered a biosorbent. However, chitosan is soluble in acidic aqueous media, so that it has been necessary to improve its mechanical properties and sorption capacity by modifying its structure with poly (vinyl alcohol) (PVA) and crosslinking with ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE).

On this work, beads of a hydrogel based on chitosan and PVA crosslinked with EGDE were used to evaluate the removal capacity of fluoride ion in aqueous solutions prepared at laboratory. This material was characterized by the percentage of water, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) in order to determine the presence of functional groups of EGDE and homopolymers used in the synthesis, on other hand, adsorbent morphology was observed by scan electron microscopy (SEM).

Q-EGDE-PVA hydrogel beads were used in an batch adsorption process to evaluate influence of pH on the ability for removing fluoride ions pH. In addition to, kinetics and adsorption equilibrium studies were performed in order to understand the mechanisms that limit this phenomenon.

The adsorption capacity at equilibrium ( $q_e$ ) fluoride ion Q-EGDE hydrogel-PVA was reached at pH 3, which was 4.25 mg / g in a time of 120 min, with a stirring rate of 200 rpm at 30 °C, with an initial concentration of 10 mg / L of fluoride ion in aqueous solution.

Kinetics experimental data was successfully adjusted to pseudo second order model (Ho-McKay), while adsorption isotherm data were fitted to the Langmuir.

## INTRODUCCIÓN

El flúor está ampliamente distribuido en el ambiente geológico (Abe *et al.*, 2004) y generalmente es liberado por la disolución lenta de las rocas que contienen este elemento (Banks *et al.*, 1995). Por lo anterior, el agua subterránea se ve contaminada por los iones fluoruro, y así es utilizada en la realización de sus actividades cotidianas (Noyola-Medrano *et al.*, 2009).

En México el Sector Salud ha reportado la presencia de casos de fluorosis, el cual es un defecto en la formación del esmalte por altas concentraciones de fluoruros, que se puede dar desde la gestación y a lo largo de los periodos de desarrollo del diente. La gravedad depende de la concentración ingerida de ión fluoruro y la duración de la exposición (Wang y Reardon, 2001).

La caries dental es un problema de salud pública significativa y a menudo se observa en poblaciones de bajo nivel socioeconómico. Mientras que el fluoruro es eficaz para prevenir la caries, el consumo excesivo puede poner los huesos y los dientes en riesgo de desarrollar fluorosis. En términos clínicos, la fluorosis dental puede resultar en diversos grados de daño como son a la estructura dental, a la porosidad superficial, y a la pérdida de la capa de esmalte dental. La fluorosis puede ser más que un defecto cosmético si el esmalte se fractura y se pierde, causando dolor, afectando el consumo de alimentos, poniendo en peligro la eficiencia al masticar, y que requiere tratamiento dental complejo. La intoxicación crónica por el consumo de fluoruro es un problema que se observa principalmente en áreas con niveles de fluoruro por arriba del nivel máximo permisible en el agua potable (Jiménez-Farfán *et al.*, 2011).

En México, los niveles de fluoruro en el agua subterránea varían sustancialmente entre las diferentes regiones. Las altas concentraciones de ion fluoruro en los ríos y arroyos suelen aumentar en primaveras muy calurosas por la evaporación del agua y

la solubilidad del elemento, lo que ocasiona que el ion fluoruro llegue a los océanos en mayor cantidad. El ion fluoruro presenta una gran distribución en la naturaleza por encontrarse con frecuencia en suelos y rocas de un ambiente geológico árido y semiárido, los cuales durante las lluvias se disuelven y contaminan los cuerpos de agua subterráneos y superficiales (Alarcon-Herrera, *et al.*, 2013).

Derivado de esta preocupación, se han generado varios métodos para disminuir los niveles de ion fluoruro del agua, sin embargo, el uso de algunas tecnologías convencionales como: intercambio iónico, coagulación, uso de membranas y tratamientos electroquímicos, pueden ser ineficientes o extremadamente costosos, principalmente cuando los iones fluoruro están disueltos en concentraciones muy bajas (Viswanathan *et al.*, 2009).

En los últimos años, el uso de adsorbentes que contienen polímeros naturales ha sido uno de los métodos eficaces para proveer nuevos materiales poliméricos. 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 aniónicas debido a una atracción electrostática (Kandile y Nasr, 2014)

Jin y Bai (2002) han reportado que el quitosano mezclado con PVA, tiene buenas propiedades mecánicas y químicas. Aprovechando dichas ventajas, los hidrogeles hechos a base de quitosano y poli (vinil alcohol) entrecruzados con etilenglicol diglicidil éter han demostrado tener la capacidad de remover iones de plomo disueltos en condiciones estáticas. Por esta razón en esta investigación se pretende buscar las condiciones necesarias para lograr la remoción de iones fluoruro en agua sintetizada en el laboratorio para alcanzar los límites permisibles en la normatividad mexicana.

En México hay comunidades como la de Mexxicacán en el estado de Jalisco, que utilizan fuentes subterráneas, en algunos casos de origen hidrotermal para el suministro de agua para uso y consumo humano sin que se le dé un tratamiento de potabilización, lo que conlleva un riesgo importante a la salud. Estudios previos muestran que estas fuentes de agua hidrotermal contienen altas concentraciones en cobre, plomo, selenio, cromo, estroncio, aluminio, arsénico y flúor, los cuales se convierten en elementos tóxicos al ser ingeridos por la población (Pérez Patiño, *et al.*, 2007).

Así mismo en Los Azufres y Araró Michoacán, en donde el agua es de origen hidrotermal la concentración de ion fluoruro rebasa lo establecido por la norma, siendo estos sitios una fuente de contaminación de este ion (Alarcón-Herrera *et al.*, 2013).

Bajo esta perspectiva resulta evidente la necesidad de buscar soluciones para la remoción de los elementos tóxicos como los iones de fluoruro para que el tratamiento del agua que se destina al consumo humano mejore su calidad y no cause daños a la salud, sobre todo en lugares en donde las condiciones ambientales generan agua con altos contenidos de flúor que no son benéficos para la vida.

La búsqueda de alternativas para la disminución de iones fluoruro ha llevado al uso de materiales adsorbentes de bajo costo y amigables con el medio ambiente, los cuales han resultado interesantes para la investigación en tratamiento del agua. Algunos de estos materiales son los hidrogeles, los cuales pueden ser de origen natural disminuyendo así su costo y su impacto al ambiente.

Los hidrogeles hechos a base de quitosano y poli (vinil alcohol) entrecruzados con etilenglicol diglicidil éter han demostrado tener la capacidad de remover iones como el  $\text{Cu}^{2+}$  en condiciones estáticas (García-Rivas *et al.*, 2010).

El objetivo de este proyecto fue evaluar la capacidad de remoción de iones fluoruro presentes en agua sintetizada en el laboratorio, estableciendo las condiciones de temperatura y tiempo de contacto mediante un sistema por lotes con perlas de hidrogel de quitosano-poli (vinil alcohol) entrecruzado con etilenglicol diglicidil éter (Q-EGDE-PVA).

El quitosano, es un polímero natural, el cual, una vez entrecruzado químicamente con el polivinil alcohol (PVA) empleando etilenglicol diglicidil eter (EGDE) mejora sus condiciones mecánicas, lo que evita que las esferas se fracturen y de esta manera se optimiza la capacidad que tiene de adsorber a los iones fluoruro presentes en el agua.

Aunado a esto cabe destacar las características que presenta de ser un material biodegradable y no tóxico, por lo que resulta una buena alternativa para ser utilizado como adsorbente de iones fluoruro.

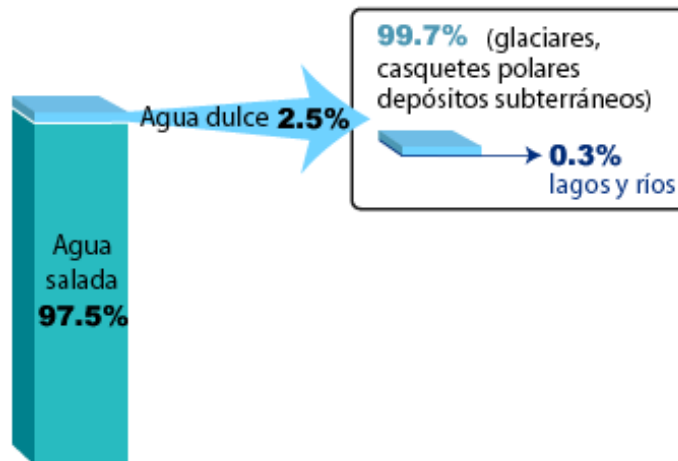
## 1. FUNDAMENTOS

La contaminación es uno de los principales problemas que enfrentan los acuíferos en México. Si bien es cierto que las aguas subterráneas suelen ser más difíciles de contaminar que las superficiales, cuando esta contaminación se produce, es más costosa y difícil de eliminar. Sucede así porque las aguas del subsuelo tienen un ritmo de renovación muy lento. Se calcula que mientras el tiempo medio de permanencia del agua en los ríos es de días, en un acuífero es de cientos de años, lo que hace muy difícil su saneamiento. En muchas ocasiones la situación se agrava por el reconocimiento tardío de que se está deteriorando el acuífero, ya que como el agua subterránea no se ve, el problema puede tardar en hacerse evidente.

La calidad del agua es un factor determinante en la salud pública y de los ecosistemas, que restringe la oferta de agua y su distribución potencial para los diferentes usos. El agua está asociada a la transmisión de enfermedades que afectan la salud humana, ya sea por ingestión directa o mediante la contaminación de los alimentos, por lo que su calidad está absolutamente relacionada con la calidad de vida de la población.

En México los problemas de calidad del agua son severos y tienen un fuerte rezago en su atención comparados con los relativos a la cantidad y a la provisión de servicios a la población. El monitoreo a la calidad del agua es un proceso que debe ser eficaz, regulado y actualizado (Carabias *et al.*, 2006).

Aunque tres cuartas partes de la tierra están cubiertas por agua, 97.5% es salada (forma mares y océanos) y sólo 2.5% es agua dulce, de la cual sólo 0.3% se localiza en lagos y ríos de donde el hombre toma la mayor parte del agua que utiliza, el resto se encuentra en glaciares y casquetes polares en forma de hielo y en depósitos subterráneos, como se observa en la figura 1.1.



**Figura 1.1.** Distribución del agua en la tierra.

El agua, recurso natural imprescindible para la vida, es la sustancia química más abundante en la naturaleza, y constituye el componente principal de la estructura celular de los seres vivos. Del 50 al 90% de la masa de los organismos vivos está constituida por agua.

Debido al crecimiento demográfico y la inminente sobreexplotación de los recursos hídricos, actualmente no sólo su escasez y disponibilidad restringen su uso; al día de hoy se ha convertido en un elemento central de la política ambiental, ya que su disponibilidad condiciona la posibilidad de desarrollo de algunas regiones de nuestro país y su calidad es un factor determinante para la salud de la población (Carabias, *et al.*2006).

De acuerdo con estudios de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) en 2013 en México existía una disponibilidad natural promedio de 471.5 km<sup>3</sup> de agua al año, el 82% de ésta era de origen superficial y el resto de fuentes subterráneas. Sin embargo, las pocas fuentes de agua disponibles para uso y consumo humano han sido contaminadas por el hombre con el pasar de los años (CONAGUA, 2013).



De ahí que la contaminación se ha convertido en una limitante más para el empleo de estas aguas. Las ciudades, las industrias, las actividades agropecuarias, la erosión del suelo y otras acciones humanas aportan grandes cantidades de contaminantes.

### **1.1. Contaminación del agua por iones fluoruro.**

Existen diferentes efectos nocivos por la contaminación en agua de consumo, uno de ellos llama la atención a nivel mundial, la fluorosis, provocada por el consumo de agua potable con iones fluoruro en cantidades por arriba del nivel permisible 1.5 mg/L (NOM-127-SSA1-1994). El consumo de agua con iones fluoruro con una concentración por arriba de 4 mg/L produce esta endemia que se ha detectado en por lo menos en 25 países. Las aguas subterráneas con alta concentración de iones fluoruro se presentan en regiones de altitud media en gran parte de África, sur de China, el Este Medio y sur de Asia (India y Sri Lanka), Estados Unidos, México, Chile y Argentina (Alarcon-Herrera *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2013; Rango *et al.*, 2012).

En México, como se observa en la figura 1.2, en diversos estados como Chihuahua, Zacatecas, Durango, Baja California, San Luis Potosí, Jalisco, Querétaro y Aguascalientes, entre otros, los iones fluoruro se presentan principalmente en rocas ígneas y suelos alcalinos. Por lo que la fluorita es el compuesto de mayor disponibilidad, el cual está en el granito, la gneis y la pegmatita. La concentración de iones fluoruro en el agua de un acuífero depende de varios factores, entre los que destacan la concentración de fluoruro en el mineral, descomposición, disociación, disolución, tiempo de residencia y cinética de la reacción química. Algunos estudios indican que la solubilidad de iones fluoruro en el agua difiere según el tipo de roca (Alarcon-Herrera *et al.*, 2013). Debido a lo anterior, en los estados ubicados en el norte de la República Mexicana el agua destinada al consumo humano, contiene concentraciones de iones fluoruro que exceden el valor de la norma oficial mexicana (NOM-127-SSA1-1994) de 1.5 mg/L (Victorica-Almeida, 2002).

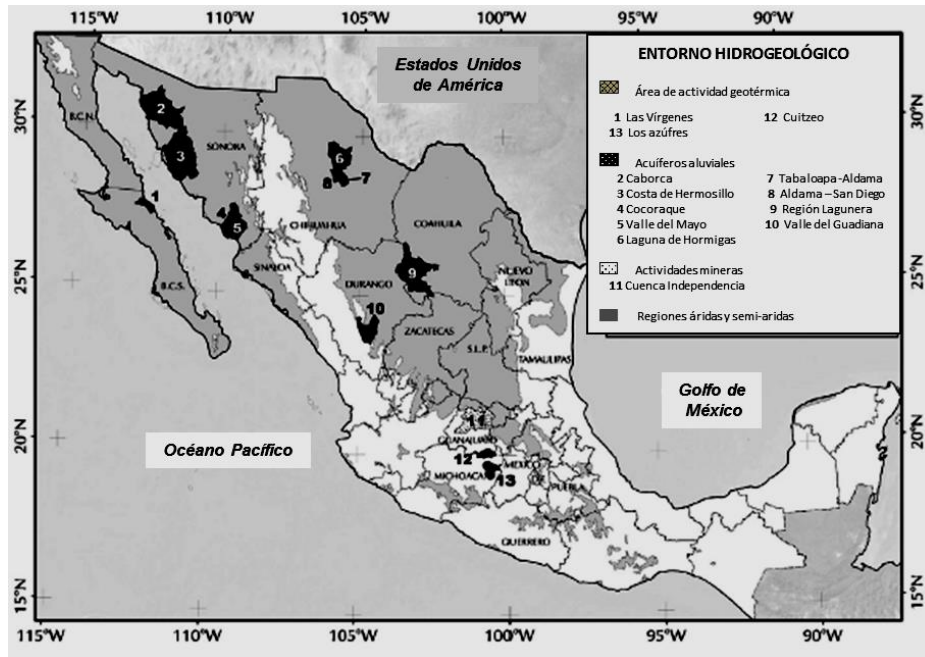


Figura 1.2. Entorno hidrogeológico en México.

La presencia de iones fluoruros en el agua de consumo humano por arriba de 1.5 mg/L ocasiona diversos trastornos a quienes la consumen, dependiendo de la concentración ingerida y del tiempo durante el cual se está expuesto. El padecimiento más común es la fluorosis dental, aunque también están asociados la fluorosis esquelética, lo que origina una mayor incidencia de fracturas óseas en adultos y otros padecimientos aún más severos (Bonilla-Petricolet *et al.*, 2002).

## 1.2. Flúor

El flúor es un elemento químico, de símbolo F, con número atómico 9, miembro de la familia de los halógenos, es el elemento más electronegativo de la tabla periódica, y por un margen importante, el elemento no metálico más energético químicamente. La reactividad del flúor es tan grande que reacciona con facilidad a temperatura ambiente con muchas otras sustancias elementales, entre ellas el azufre, el yodo, el fósforo, el bromo y la mayor parte de los metales. Es clasificado como una base dura

debido a su alta electronegatividad y su pequeño tamaño iónico, presenta fuerte afinidad a iones metálicos electropositivos multivalentes (Emsley, J. 2011).

A bajas concentraciones el flúor es un elemento esencial para todos los seres vivos, sin embargo a concentraciones elevadas puede causar efectos tóxicos y puede causar quemaduras severas y profundas. Hay que tener cuidado para prevenir que líquidos o vapores que contienen flúor entren en contacto con la piel y los ojos. La norma NOM-127-SSA1-1994 marca como límite máximo permisible 1.5 mg/L en agua para consumo humano.

El flúor es esencial para mantener la solidez de huesos y también puede proteger de la pérdida de piezas dentales si es aplicado con el dentífrico dos veces al día. Si se absorbe con demasiada frecuencia, puede provocar caries, osteoporosis y daños a los riñones, huesos, nervios y músculos (Chen S. *et al.*, 2013).

El flúor se encuentra en la corteza terrestre de forma natural; se estima que se encuentra en un 0.065%, y está presente en rocas, carbón y arcilla. Los compuestos cuyas moléculas contienen átomos de flúor están ampliamente distribuidos en la naturaleza. Los minerales que contienen cantidades pequeñas del elemento se encuentran tanto en rocas ígneas como en rocas sedimentarias. Los procesos de combustión en las industrias pueden liberar fluoruro de hidrógeno al aire. Los fluoruros que se encuentran en el aire acabarán depositándose en el suelo o en el agua (Banks *et al.*, 1995).

Los compuestos que contienen flúor se utilizan para incrementar la fluidez del vidrio fundido y escorias en la industria vidriera y cerámica. El espato de flúor (fluoruro de calcio) se introduce dentro del alto horno para reducir la viscosidad de la escoria en la metalurgia del hierro. La criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) se utiliza para separar el aluminio presente en el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en la metalurgia debido a que con éste óxido

se forma una mezcla la cual se funde con la criolita mediante electrólisis (Tomar *et al.*, 2013).

El uso de halocarburos que contienen flúor como refrigerante se patentó en 1930, estos compuestos estables y volátiles encontraron un mercado como propelentes de aerosoles, así como también en refrigeración y en sistemas de aire acondicionado. Sin embargo, el empleo de fluorocarburos como propelentes ha disminuido en forma considerable a causa del posible daño a la capa de ozono de la atmósfera. Mientras que para los consumidores la utilización de compuestos de flúor en la industria pasa casi inadvertida, algunos compuestos se han vuelto familiares a través de usos menores pero importantes, como aditivos en pastas de dientes y superficies fluoropoliméricas antiadherentes sobre sartenes (teflón por ejemplo) y hojas de afeitar (Fersman, 2010).

En el agua, aire, plantas y animales hay presentes pequeñas cantidades de flúor. Como resultado los humanos están expuestos al flúor a través de los alimentos, el agua potable y al respirar el aire. El flúor se puede encontrar en cualquier tipo de comida en cantidades relativamente pequeñas. Se pueden encontrar grandes cantidades de flúor en el té y en los mariscos (Emsley, 2011).

Las industrias liberan la forma gaseosa del flúor. Este gas es muy peligroso, ya que en elevadas concentraciones puede causar la muerte. En bajas concentraciones puede causar irritaciones de los ojos y la nariz (Emsley, 2011).

### **1.3. Remoción de iones fluoruro del agua**

Se han desarrollado métodos para la eliminación excesiva del ion fluoruro del agua potable, tales como el uso de columnas de intercambio de iones, la coagulación, el uso de membranas, métodos electroquímicos, pero el alto costo de estas tecnologías

no es práctico para los países en desarrollo. Entre estas técnicas, la adsorción parece ser una solución eficaz, ambientalmente fácil y económica.

Para tal fin, diferentes adsorbentes se han utilizado en la remoción de flúor, entre ellos, zeolita natural (clinoptilolita) (Montiel *et al.*, 2012), alúmina activada (Valdivieso *et al.*, 2006), bauxita enriquecida con titanio (Das *et al.*, 2005), resinas sintéticas, alúmina recubierta con óxido de manganeso (Maliyekkal *et al.*, 2006), nanotubos de carbón (Li *et al.*, 2003), huesos carbonizados (Medellin-Castillo, 2007), dobles hidróxidos laminares (Lv, 2007), caolinita (Meenakshi *et al.*, 2008), entre otros. En la tabla 1.1 se muestran a manera de resumen las ventajas y desventajas de algunos de los métodos mencionados.

**Tabla 1.1.** Métodos de remoción de ión fluoruro en agua potable (ENOHSA, 2005)

Tecnología	Remoción (%)	Ventajas	Desventajas
Ablandamiento con cal	M	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método sencillo</li> <li>- Bajo costo</li> <li>- Productos químicos fáciles de obtener</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Necesidades de subir el pH a valores altos</li> <li>- Disposición del barro</li> </ul>
Coagulación con sulfato de aluminio	B	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método sencillo</li> <li>- Bajo costo</li> <li>- Productos químicos fáciles de obtener</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poco eficiente para altos valores de flúor en el agua a tratar</li> <li>- El pH bajo.</li> <li>- Disposición del barro</li> </ul>
Adsorción con hueso molido	A	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método sencillo</li> <li>- Bajo costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Necesidad de un adecuado desengrasado del hueso para evitar problemas de olor y sabor en el agua tratada</li> </ul>
Adsorción con alúmina activada	A	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Operación de acuerdo a la demanda</li> <li>- Altamente selectiva para flúor y arsénico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Necesidad de bajar el pH</li> <li>- Se requiere una base y un ácido para su regeneración</li> <li>- El medio tiende a disolverse produciendo partículas finas</li> <li>- Disposición del residuo</li> </ul>
Ósmosis inversa	A	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Muy buena eficiencia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Preacondicionamiento del agua</li> <li>- Alto costo de producción de agua</li> <li>- Cambio de membrana cada 4 años</li> <li>- Disposición final del residuo</li> </ul>

Intercambio iónico	A	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Técnica selectiva de iones</li> <li>- Operación de acuerdo a la demanda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto costo de tratamiento.</li> <li>- Regeneración.</li> <li>- Disposición final del residuo</li> </ul>
<p>A = Alta = mayor a 80%, M = Media = de 20 a 80%, B = Baja = menor a 20%</p>			

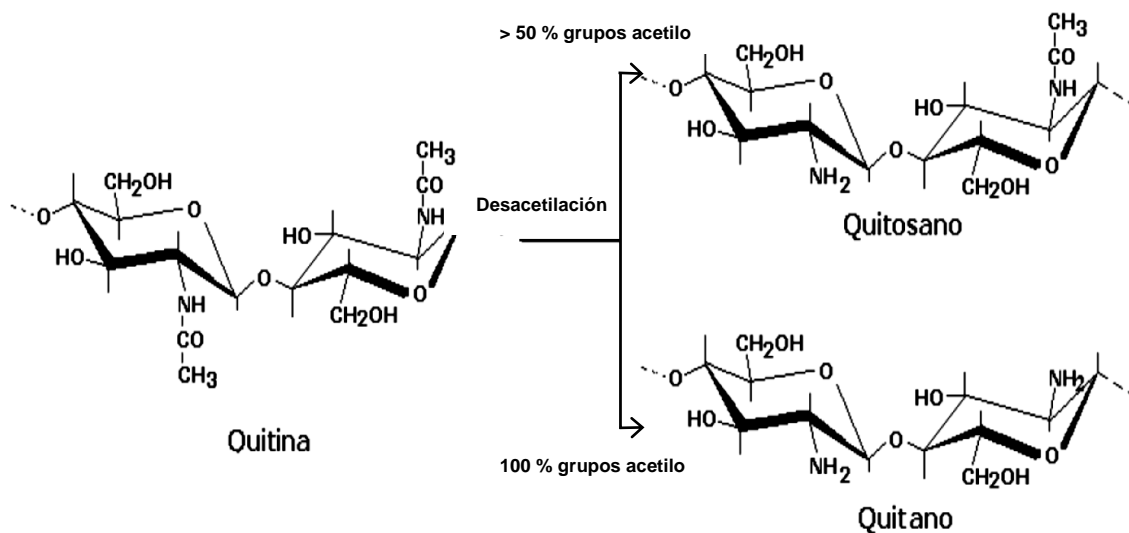
La alúmina activada (óxido de aluminio calcinado) ha sido el sorbente más comúnmente utilizado para la eliminación del ion fluoruro en el agua potable, es utilizada en la misma forma que las resinas de intercambio iónico; se piensa que la alúmina activada remueve ciertas especies del agua debido a una adsorción hidrolítica. Es una sustancia anfótera y su punto isoeléctrico está asociado a un pH de 9.5; por lo tanto removerá aniones por debajo de este pH y cationes por encima del mismo; pero su grado óptimo de adsorción a menudo trabaja a valores de pH bajos, hecho que permite el aumento de la disolución de aluminio en el agua tratada. Puesto que la capacidad de adsorción del ion fluoruro en la mayoría de los adsorbentes convencionales no es satisfactoria, y un gran número de materiales que han sido probados en concentraciones relativamente altas de iones fluoruros presentaron una muy baja capacidad en la eliminación de estos iones siendo ésta por debajo de 2 mg/L (Fan *et al.*, 2003), en los últimos años las investigaciones se han enfocado en el estudio de nuevos materiales sorbentes que puedan ser utilizados para la remoción de esta sustancia en aguas para consumo humano. Algunas características importantes de estos materiales es que sean de origen natural, no tóxico y amigable con el ambiente en el momento de la disposición final.

El uso de adsorbentes que contienen polímeros naturales ha causado gran atención en la investigación en materia ambiental, en particular los polisacáridos tales como la quitina y su derivado el quitosano.

## 1.4. Quitosano

El quitosano, es un polisacárido que se encuentra de forma natural en los caparazones de crustáceos y forma parte de los exoesqueletos de los insectos, así como también en las paredes extracelulares de muchos hongos, levaduras y algas. Sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina ( $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa) en medio alcalino, usualmente con hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas, ya que ésta es completamente insoluble en agua o en medio ácido (Lárez, 2006).

El quitosano es un polímero lineal y está compuesto por tipos de unidades estructurales distribuidas de manera aleatoria a lo largo de la cadena:  $\beta(1-4)$ -2-acetamida-2-desoxi-D-glucosa y  $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa. En la figura 1.3 se muestra la estructura del quitosano.



**Figura 1.3.** Estructura del quitosano (Lárez, 2006).

Cabe destacar que este polímero es biodegradable, biocompatible y no tóxico debido a que no produce respuesta del sistema inmune, características que unidas a su naturaleza policatiónica generan sus diversas aplicaciones. En el área de la

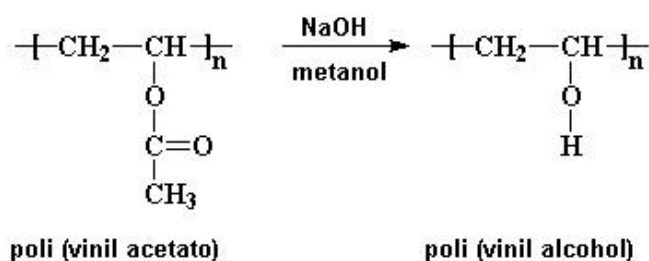
biomedicina se emplea para la formación de membranas útiles en tratamientos de hemodiálisis (Sánchez *et al.*, 2007); en la agricultura se utiliza en el recubrimiento de semillas para mejorar su germinación y con ello generar un mayor rendimiento en la cosecha. También es utilizado en ganadería y en la industria cosmética (Pastor, 2004). Además ha sido estudiado para la adsorción de iones metálicos en soluciones acuosas o aguas residuales debido a su gran cantidad de grupos  $-NH_2$  (Jin y Bai, 2002; Varma *et al.*, 2004; Crini, 2005). También debido a su comportamiento catiónico, en medio ácido, la protonación de los grupos amino permite la adsorción de iones metálicos por intercambio iónico (Chatterjee y Woo, 2009).

A pesar de que la estructura molecular de este polímero contiene grupos funcionales hidrofílicos, el quitosano es normalmente insoluble en agua a pH cerca del neutro y en la mayoría de los solventes orgánicos. Esta insolubilidad es resultado de su estructura cristalina, la cual es atribuida a gran cantidad de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre cadenas (Yui *et al.*, 1994). La solubilización ocurre por la protonación de los grupos  $-NH_2$  en la posición del carbono 2 (C2) de la unidad D-glucosamina, aunque la distribución de los grupos acetilo a lo largo de la cadena puede modificar su solubilidad (Rinaudo, 2006).

### **1.5. Poli (vinil alcohol)**

El poli (vinil alcohol) (PVA) es un polímero sintético obtenido por la hidrólisis del poliacetato de vinilo, el cual se obtiene mediante la hidrólisis parcial o total del acetato de polivinilo para eliminar los grupos acetato. Éste se comercializa como total o parcialmente hidrolizado. El PVA que es altamente soluble en agua caliente (80-90 °C aproximadamente) tiene un grado de hidrólisis del 90 % (Vincent *et al.*, 2006).

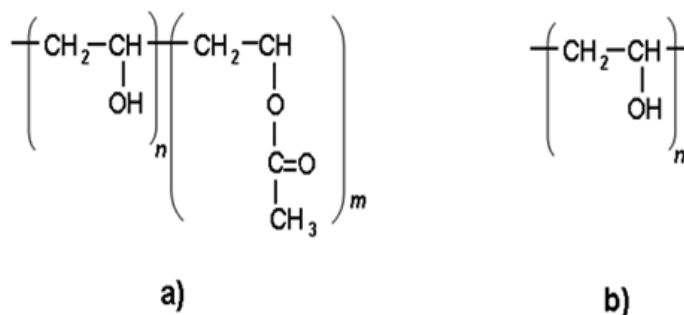




**Figura 1.4.** Hidrólisis del poli (vinil alcohol).

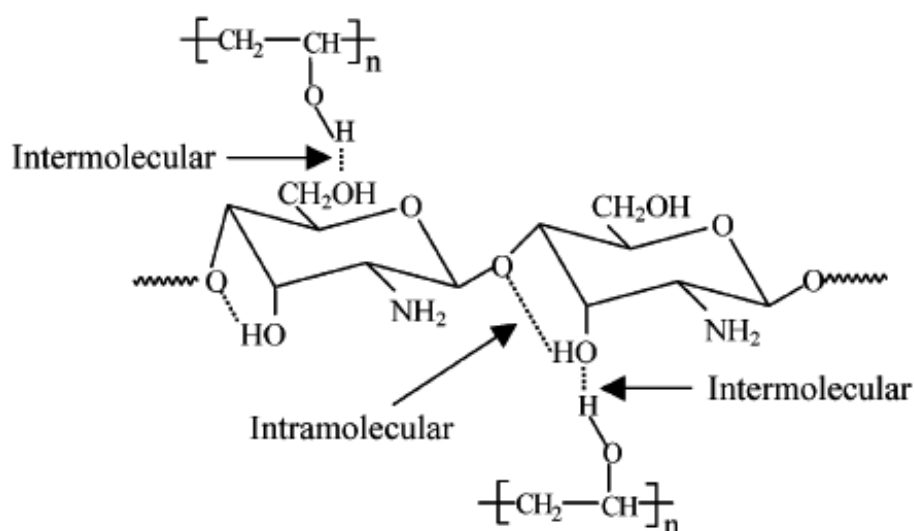
Algunas de las características importantes de este polímero son que es biocompatible, biodegradable, no tóxico, no cancerígeno, tiene buenas propiedades mecánicas y es estable durante largos periodos, aún en condiciones variables de temperatura y pH (Vincent *et al*, 2006).

Al igual que el quitosano, el PVA es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica como excipiente y en la biomedicina para la elaboración de diversos materiales como: hidrogeles, espumas, esponjas, películas, entre otros, los cuales son capaces de simular tejidos naturales que son fácilmente aceptados por el cuerpo humano (Papancea *et al.*, 2008; Patachia y Baciú, 2007; Patel y Vavia, 2010; Peppas y Tennehouse, 2004). En la figura 1. 4 se presenta la estructura del PVA.



**Figura 1.4.** Estructura del poli (vinil alcohol): (a) parcialmente hidrolizado, (b) totalmente hidrolizado.

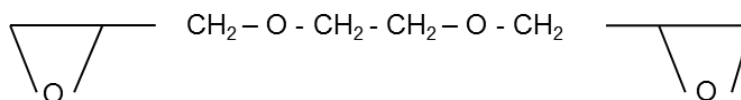
Actualmente la mezcla de polímeros se ha utilizado como un método eficaz para proveer nuevos materiales poliméricos deseables para usos prácticos. Jin y Bai (2002) reporta que el quitosano mezclado con poli (vinil alcohol) (PVA), tiene buenas propiedades mecánicas y químicas. En la figura 1.5, se observan los sitios activos que son los grupos amino en los cuales puede realizarse la adsorción mediante enlaces intramoleculares, como el enlace iónico y covalente; así como enlaces intermoleculares como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals (Jin y Bai, 2002).



**Figura 1.5.** Fórmula estructural propuesta de Quitosano-PVA (Jin y Bai, 2002).

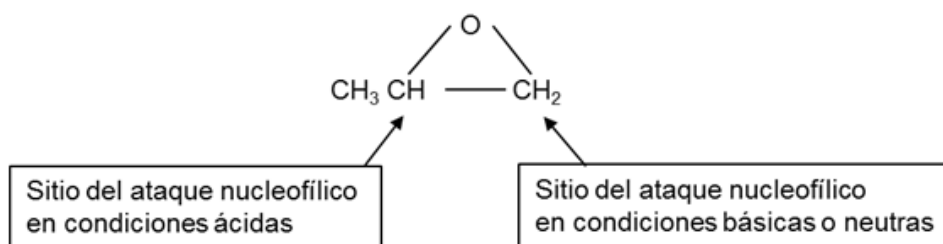
### 1.6. Etilenglicol diglicidil éter

El etilenglicol diglicidil éter (EGDE) es un compuesto que tiene dos grupos funcionales epóxido (éteres cíclicos constituidos por anillos de tres miembros) localizados en ambos extremos de cada molécula (figura 1.6). Estos éteres son mucho más reactivos que otros éteres debido a la alta energía asociada a las considerables tensiones que existen en el anillo de tres miembros.



**Figura 1.6.** Estructura molecular del EGDE.

Para llevar a cabo una reacción de entrecruzamiento con este tipo de agente, la apertura del anillo y la interacción química con los grupos funcionales amino, carboxilo o hidroxilo puede ocurrir en medio ácido o básico (Vargas *et al.* 2008; McMurry, 2012). El sitio de ataque nucleofílico a un epóxido asimétrico, bajo condiciones neutras o básicas (cuando el epóxido no está protonado) y temperaturas altas, es diferente del sitio de ataque nucleofílico (figura 1.7), bajo condiciones ácidas (cuando el epóxido está protonado) que ocurre con temperaturas alrededor de 25 °C. Los epóxidos son reactivos muy versátiles porque pueden reaccionar con una gran variedad de nucleófilos y forman una gran variedad de productos (Bruice, 2007).



**Figura 1.7.** Sitios de ataque para el grupo epoxi.

## 1.7. Hidrogeles

La forma no hidratada de un hidrogel se denomina xerogel, el cual es una red tridimensional de cadenas flexibles que se hinchan en presencia de un líquido, cuando el líquido es agua recibe el nombre de hidrogel que es un polímero que

posee la capacidad de absorber agua o fluidos biológicos (aumentando considerablemente su volumen pero manteniendo su forma hasta alcanzar su equilibrio físico-químico) sin disolverse en ellos formando así materiales blandos y elásticos (Carhuapoma y Santiago, 2005; Echeverri *et al.*, 2009; Patachia y Baciú, 2007; Pedley *et al.*, 1980).

Algunas de las propiedades más importantes que presentan los hidrogeles es el grado de hinchamiento, la permeabilidad para disolver diferentes solutos y su capacidad de adsorción (Ortiz-Lucio *et al.*, 2006). Con base en la naturaleza, a los grupos presentes, a sus propiedades mecánicas y estructurales, éstos pueden clasificarse de diferente manera.

Según la naturaleza de las uniones existentes entre los materiales utilizados en la síntesis del hidrogel, pueden clasificarse en físicos y químicos. Los primeros tienen cadenas conectadas por fuerzas electrostáticas, puentes de hidrógeno o enredados en la cadena polimérica; mientras que los químicos o entrecruzados están unidos por enlaces covalentes. Debido a que este tipo de enlace es muy fuerte, su ruptura da como resultado la degradación del material (Katime *et al.*, 2003; Patachia y Baciú, 2007; Sáenz *et al.*, 2003).

Para mejorar las propiedades mecánicas y químicas del quitosano, éste puede ser modificado por procesos físicos y químicos. La modificación química como el entrecruzamiento es de interés especial cuando no se cambia la estructura fundamental del quitosano pero si brinda nuevas propiedades.

### **1.7.1. 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 químico a partir de un físico, para obtener 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 un equilibrio físico-químico (Pedley *et al.*, 1980).

Existen varios métodos para preparar hidrogeles entrecruzados, como pueden ser a partir de una reacción química, por radiación y por la técnica de congelamiento-enfriamiento.

En particular, los hidrogeles entrecruzados obtenidos a partir de quitosano presentan una buena biocompatibilidad, baja degradación y un procesamiento sumamente fácil; la capacidad de estos hidrogeles de hincharse y deshidratarse depende de la composición y medio en el cual se obtuvo el gel. Según Berger *et al.* (2004), éstos se clasifican como: hidrogeles iónicos y covalentes. Estos últimos se dividen en tres grupos: quitosano entrecruzado consigo mismo, redes poliméricas híbridas y redes de polímeros interpenetrados.

Las principales interacciones que se presentan en este tipo de hidrogel corresponden a enlaces covalentes; pero incluso se pueden presentar otras interacciones como enlaces de hidrógeno e interacciones hidrófobas, las cuales se forman entre unidades acetiladas del quitosano. No obstante entre mayor sea el grado de entrecruzamiento tienden a predominar los enlaces covalentes.

Los agentes entrecruzantes de mayor uso son el etilenglicol diglicidil éter (EGDE), la epiclorhidrina (EPI) y el glutaradehído (GLA) (Echeverri *et al.*, 2009; Jin y Bai, 2002; Katime *et al.*, 2003; Li y Bai, 2005; Pastor, 2004).

Las principales características de los polisacaridos entrecruzados las reporta Crini (2005) y son las siguientes:

- a) Los materiales homogéneos entrecruzados son fáciles de preparar con reactivos baratos y están disponibles en una variedad de estructuras y propiedades, y también en numerosas configuraciones, por ejemplo, geles, partículas de irregular forma o esferas regulares, membranas, revestimientos, películas, fibras, cápsulas y esponjas.
- b) Son insolubles en medios ácidos o alcalinos así como en solventes orgánicos.
- c) Después del entrecruzamiento, mantienen sus propiedades, características originales (excepto la cristalinidad) y resistencia en soluciones ácidas.
- d) El entrecruzamiento reduce la cantidad de dominios cristalinos en el polisacárido. Este parámetro influye significativamente en las propiedades de sorción porque puede controlar la accesibilidad a los sitios de sorción.
- e) Los materiales entrecruzados poseen una alta capacidad de hincharse en el agua, y consecuentemente sus redes están suficientemente expandidas como para permitir una rápida difusión de sustancias.

Por otro lado, en la síntesis de hidrogeles, en función del monómero que se utilice, la elección del agente entrecruzante y de los agentes modificadores de propiedades son fundamentales en el momento de optimizar las propiedades del material a utilizar. Los agentes entrecruzantes han de poseer varios grupos reactivos en su estructura molecular para así poder entrecruzar distintas cadenas poliméricas.

## 1.7.2. Caracterización de hidrogeles

### *Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier*

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) 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 (Sócrates, 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).

Un espectro infrarrojo se obtiene haciendo pasar radiación infrarroja a través de una muestra de un compuesto; obteniendo una gráfica de la transmitancia de la radiación, en función del número de onda (o de la longitud de onda) de la radiación transmitida.

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético cubre el intervalo justo desde arriba del visible ( $7.8 \times 10^{-7}$  m) a aproximadamente  $10^{-4}$  m, pero únicamente la porción media desde  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  es utilizada por los compuestos químicos orgánicos. Por lo regular las longitudes de onda en la región IR se dan en micrómetros ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6}$  m), y las frecuencias se dan en números de onda en lugar de hertz. El número de onda es el recíproco de la longitud de onda en centímetros, y por lo tanto se expresa en unidades de  $\text{cm}^{-1}$  (McMurry, 2012).

El instrumento con el que se obtiene un espectro de infrarrojo es el espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, FT-IR (Fourier Transform - IR).

Cada señal en el espectro IR representa absorción de energía. Las señales se llaman bandas de absorción.

### **Microscopía electrónica de barrido**

La Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) permite observar y la morfología de materiales sólidos de todo tipo (metales, cerámicos, polímeros, biológicos, etc.). Así mismo cuenta con la técnica de espectroscopia de dispersión de energía (Energy Dispersive Spectrometer EDS) que sirve para hacer el análisis elemental con la cual se pueden detectar todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4 de manera cualitativa y semicuantitativa y consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que captadas con detectores adecuados, proporciona información acerca de la naturaleza de la muestra, así como un mapeo de los elementos químicos que la conforman. Lo anterior se logra separando el rayo de electrones emitido en sus longitudes de ondas componentes por un cristal de difracción y entonces, pueden ser detectadas y medidas (Wiesendanger, 1994).

### **Fracción de agua**

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, 2003).



Para determinar la cantidad de agua retenida por el hidrogel en el equilibrio se utiliza la siguiente expresión:

$$W_T = \frac{\text{peso húmedo} - \text{peso seco}}{\text{peso húmedo}} \dots\dots\dots(1)$$

Donde  $W_T$  es la fracción de agua en peso.

**Punto de carga cero**

El punto de carga cero es el valor de pH en el cual la carga total de las partículas de la superficie de un adsorbente es igual a cero, este parámetro es importante porque indica la carga de los materiales, a pH de 2 a 11, además de determinar la interacción del adsorbente con el adsorbato (Silva *et al.*, 2012).

El punto de carga cero se determina con mediciones de pH para calcular  $\Delta pH$ , mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta pH = pH_f - pH_i \dots\dots\dots (2)$$

Donde:

- $\Delta pH$  = Diferencia entre  $pH_f$  y  $pH_i$ .
- $pH_f$  = Valor del  $pH$  obtenido al final de la prueba.
- $pH_i$  = Valor del  $pH$  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.

## 1.8. Adsorción

Un excelente medio de remoción de contaminantes es la *adsorción*, que se define como la adherencia o la retención de una capa fina de moléculas de un gas o una mezcla líquida en contacto con una superficie sólida, resultado del campo de fuerzas en esa superficie. Cuando la adsorción es llevada a cabo mediante un sólido de origen biológico, ésta se denomina “bioadsorción”. Mediante este proceso se retiran los componentes no deseados de una mezcla fluida, además de que las cantidades retiradas pueden ser muy altas con respecto a otros métodos (Ruthven, 2004).

Debido a la complejidad de los materiales usados y las características específicas (tales como la presencia de grupos químicos complejos, área superficial pequeña, porosidad pobre), el mecanismo de adsorción en materiales basados en polisacáridos es diferente a otros adsorbentes convencionales. Estos mecanismos son en general complicados porque implican la presencia de diferentes interacciones. Además, un amplio rango de estructuras químicas, pH's, concentraciones de sales y la presencia de enlaces a menudo complican el proceso (Kumar *et al.*, 2009). Algunas de las interacciones reportadas para el proceso de adsorción de contaminantes con materiales basados en polisacáridos son: intercambio iónico, formación de complejos, coordinación-quelación, interacciones electrostáticas, ácido-base, hidrofóbicas, puente de hidrógeno, adsorción física y precipitación (Crini, 2005).

En general, hay tres etapas involucradas en la adsorción de los contaminantes dentro del sólido (sorbente):

- i) El transporte del contaminante desde la solución a la superficie del sorbente.
- ii) Adsorción en la superficie de la partícula.
- iii) Transporte dentro de la partícula del sorbente.

Por otro lado, para la selección del mejor adsorbente, se deben considerar el área superficial, el tipo de soluto y solvente que actúan en el proceso, así como las posibles asociaciones que se establezcan entre el adsorbente y el adsorbato. Reconociendo el tipo de asociación, el proceso se puede clasificar como adsorción química o física, también llamadas quimisorción o fisorción, respectivamente (Maron y Pruton, 1978).

Si las fuerzas de Van der Waals justifican la asociación del adsorbato sobre la superficie, este proceso es del tipo de adsorción física. En este caso, el proceso libera una cantidad de calor conocida como calor de adsorción. Se conoce que la cantidad de materia adsorbida, en el caso de la adsorción física, se incrementa con la disminución de la temperatura. El proceso se interpreta como la acumulación de múltiples capas de sorbato sobre el adsorbente (Treybal, 2005).

La adsorción química se justifica por la compartición de electrones entre el adsorbato y el adsorbente. Con esto se propone la formación de un enlace justificado por la liberación de energía conocida como calor de reacción. Se sabe que este proceso restringe la adsorción a formaciones de monocapas. La cantidad de adsorbato fijado en este tipo de proceso es mayor al aumentar la temperatura (McCabe *et al.*, 1998).

De acuerdo a lo anterior, las características que describen la fisorción y la quimisorción son las siguientes:

### **Fisorción**

- Bajo calor de adsorción (<2 o 3 veces el calor latente de evaporación)
- Se lleva a cabo a relativamente baja temperatura, siempre bajo la temperatura crítica del adsorbato
- Tipo de interacción: no específica

- La adsorción tiene lugar en monocapa o multicapas
- Baja energía de activación
- Rápida, inactiva, reversible
- No hay transferencia de electrones, aunque la polarización del sorbato puede ocurrir en el proceso de adsorción
- No hay disociación de las especies adsorbidas

**Quimisorción**

- Alto calor de adsorción (>2 o 3 veces el calor latente de evaporación)
- Ocurre a altas temperaturas
- Tipo de interacción: fuerte; enlace covalente entre el adsorbato y la superficie.
- La adsorción tiene lugar solo en monocapa
- Alta energía de activación
- El proceso es reversible sólo a altas temperaturas
- Hay un incremento en la densidad de electrones en la interface adsorbente-adsorbato

La capacidad de adsorción de un material ( $q$ ) generalmente se reporta como mg/g en base seca del hidrogel y se determina mediante la siguiente expresión:

$$q = \frac{V (C_0 - C_f)}{m} \dots\dots\dots(3)$$

Donde:

- $q$  = Capacidad de adsorción (mg/g)
- $V$  = Volumen de la solución (L)
- $C_0$  = Concentración inicial (mg/L)

$C_f$  = Concentración final (mg/L)

$m$  = Masa del adsorbente (g)

### 1.8.1. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se refiere a la velocidad a la que ocurre la adsorción, donde la velocidad se define como el cambio de una cantidad determinada durante un periodo específico de tiempo (House, 2007).

El mecanismo de adsorción en el quitosano depende de la forma física de éste (hojuelas, gel, esferas, etc.), la estructura intrínseca del quitosano (grado de desacetilación, cristalinidad y peso molecular), la naturaleza del sorbato, la solución y las condiciones del proceso (temperatura, pH, velocidad de agitación, etc.).

Para probar los datos experimentales e identificar los mecanismos que controlan la velocidad del proceso de adsorción pueden ser usados modelos matemáticos simplificados. De éstos, el de pseudo-primer orden y el de pseudo-segundo orden son los mayormente utilizados para describir la adsorción del quitosano, los cuales se describen a continuación (Gerente *et al.*, 2007).

#### **Modelo de pseudo-primer orden**

La expresión matemática correspondiente al modelo cinético de pseudo-primer orden o modelo de Lagergren, se basa en la suposición de que a cada ión metálico se le asigna un sitio de sorción del material sorbente, lo que refiere un proceso de fisisorción, debido a la asociación del adsorbato por medio de las fuerzas de Van der Waals, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots (4)$$

Donde:

$k_1$  = Constante de velocidad de sorción de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_t$  = Capacidad de adsorción en un tiempo  $t$  (mg/g)

$q_e$  = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

**Modelo de pseudo-segundo orden**

Este modelo fue desarrollado por Ho; en él se supone que el sorbato se sorbe en dos sitios activos del sorbente. En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de sorción se expresa como (Gerente *et al.*, 2007):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1+k_2 q_e t} \dots\dots\dots(5)$$

Donde:

$k_2$  = Constante de velocidad de sorción de pseudo-segundo orden  
( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$q_t$  = Capacidad de adsorción en un tiempo  $t$  (mg/g)

$q_e$  = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g)

Este modelo sugiere un proceso de adsorción química debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie.

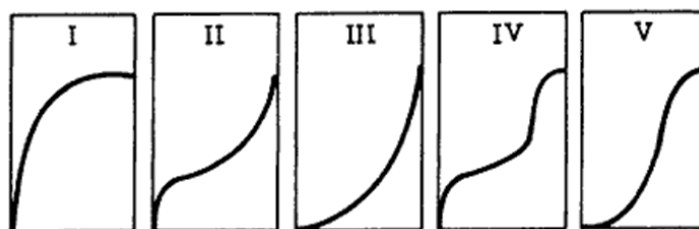
**1.8.2. Equilibrio de adsorción**

El fenómeno de adsorción es usualmente descrito por isothermas que muestran que cantidad de soluto puede ser adsorbido por el adsorbente a cierta temperatura. Una isoterma relaciona la concentración de soluto en la superficie del adsorbente con la concentración del soluto en el fluido con el cual el adsorbente está en contacto. Estos

valores son usualmente obtenidos experimentalmente pero también hay modelos para predecirlos (Benavente, 2008).

Braunauer clasificó las isothermas en cinco tipos, los cuales pueden apreciarse en la figura 1.8. La isoterma de tipo I se denomina isoterma de Langmuir, en donde la capacidad de adsorción  $q$  se incrementa constantemente hasta alcanzar el límite de adsorción, momento en el que se formó una monocapa completa. Este modelo se explica mediante la adsorción química y se observa en materiales microporosos como el carbón activado, la sílica gel y el quitosano (Ruthven, 2004).

La isoterma del tipo II se conoce como isoterma BET, es frecuente en sólidos no porosos y su modelo se caracteriza por la formación de múltiples capas del adsorbato sobre la matriz sólida. La isoterma del tipo III es semejante a la del tipo II y sugiere la formación de depósitos multicapas y se presenta en adsorbentes con un amplio rango de tamaño de poro. El tipo IV sugiere la formación de dos capas superficiales y el tipo V se observa cuando los efectos de la atracción intermolecular son grandes (Ruthven, 2004). Los tipos IV y V exhiben signos de histéresis en procesos de desorción.



**Figura 1.8.** Tipos de isothermas de adsorción.

Los dos modelos más comunes para describir el equilibrio de adsorción son los de Langmuir y Freundlich, los cuales reproducen la isoterma tipo I (Van Riemsdijk *et al.*, 1986; Van Riemsdijk *et al.*, 1987; Guibal, 2004), aunque existen otras ecuaciones de isothermas disponibles para analizar los datos de equilibrio de adsorción

experimentales, como son las isothermas de Toth, Dubinin – Radushkevich y Temkin, entre otras (Gerente, 2007).

### **Isoterma de Langmuir**

Cualquier tipo de adsorción en sólidos porosos se ve afectada por la temperatura, la presión, el pH y el tamaño de partícula. Experimental y matemáticamente el proceso se cuantifica a temperatura constante obteniéndose ecuaciones que describen el proceso a las que se las llama isothermas de adsorción, y en su gran mayoría son empíricas.

La isoterma de Langmuir, o modelo de adsorción de Langmuir, es aquella igualdad que relaciona la adsorción que presentan determinadas moléculas cuando se encuentran en una superficie en estado sólido, con las concentraciones del medio que se sitúa sobre la superficie sólida anteriormente mencionada, todo ello a una temperatura constante.

Las derivaciones matemáticas de las relaciones pueden llevarse a cabo usando como medida la cantidad absorbida. Las suposiciones de importancia de este modelo son las siguientes (Smith, 2001):

- Toda la superficie del sólido tiene la misma actividad para la adsorción.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo, y toda adsorción compleja tiene la misma estructura.
- El grado de adsorción es inferior a una capa monomolecular completa en la superficie.

En el sistema de una superficie sólida, las moléculas chocarán continuamente con la superficie y una fracción de ellas se adherirá. Sin embargo debido a su energía



cinética, las moléculas más energéticas se desprenderán continuamente de la superficie. De esta forma se establecerá un equilibrio de manera tal que la velocidad a la cual chocan las moléculas con la superficie y permanecen en ella por una cantidad apreciable de tiempo, se equilibrarán exactamente con la velocidad a la que las moléculas se desprenden de la superficie.

Por lo que la isoterma de Langmuir está definida por:

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1+k_L C_e} \dots\dots\dots (6)$$

Dónde:

- $q_e$  = Capacidad de adsorción (mg/g)
- $k_L$  = Constante de Langmuir
- $C_e$  = Concentración del componente adsorbible (mg/L)
- $q_{max}$  = Capacidad máxima de adsorción (mg/g)

El factor de separación es un parámetro adimensional de la ecuación de Langmuir, el cual es utilizado para predecir si el proceso de adsorción es favorable ( $0 < R_L \leq 1$ ), desfavorable ( $R_L > 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ) el cual se calcula con la ecuación (7) (Ngah *et al.*, 2004).

$$R_L = \frac{1}{1+k_L C_0} \dots\dots\dots (7)$$

Donde:

- $k_L$  = Constante de equilibrio de Langmuir (L/mg)
- $C_0$  = Concentración inicial de ión fluoruro (mg/L)

### **Isoterma de Freundlich**

La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto, puede describir absorciones en mono o multicapas y su forma general es:

$$q_e = kC^{1/n} \dots\dots\dots (8)$$

Donde:

$q_e$  = Capacidad de adsorción (mg/g)

$k$  = Constante de Freundlich para cada pareja adsorbente-adsorbato

$n$  = Constante de origen empírico sin ningún nombre específico

Los parámetros  $k$  y  $n$  disminuyen normalmente al aumentar la temperatura, además  $n > 1$ . Esta ecuación representa a menudo satisfactoriamente en un intervalo amplio de valores de  $q_e$ , los datos experimentales de sistemas que no siguen la isoterma de Langmuir (Smith, 2001).

### **1.8.3. Parámetros termodinámicos**

La determinación de estos parámetros permite determinar si el proceso de adsorción es factible, y el efecto de la temperatura. En este trabajo se consideraron la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y la entropía ( $\Delta S^\circ$ ).

**Entalpía de adsorción:** 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:** 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:** 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

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots\dots\dots (9)$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \dots\dots\dots (10)$$

Donde:

- $R$  = Constante universal de los gases ( $8.31434 \times 10^{-3}$  KJ/mol K)
- $T$  = Temperatura en Kelvin
- $K_c$  = Constante de equilibrio

Sustituyendo (9) en (10) se obtiene:

$$-R T \ln K_c = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots\dots\dots(11)$$

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

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots (12)$$

Realizando la gráfica, se coloca  $\ln K_c$  en el eje de las abscisas y  $\frac{1}{T}$  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  $K_c$  se podría determinar con la ecuación.

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \dots\dots\dots(13)$$

Donde:

$q_e$  = Capacidad de adsorción en el equilibrio

$C_e$  = Concentración en la solución en el equilibrio

### 1.9. Estado del arte

El flúor es un elemento esencial e indispensable para la salud dental, sin embargo a altas concentraciones ingeridas por el consumo de agua causa fluorosis. Una manera de remediar este problema ha sido el uso de materiales adsorbentes naturales que permitan reducir la cantidad de iones fluoruro presente en aguas subterráneas usadas para beber. Uno de estos materiales en los que se ha prestado atención especial es el quitosano debido a que es el segundo polisacárido más abundante natural después de la celulosa (Zhang *et al.*, 2000).

En la tabla 1.2 se muestran algunos trabajos de investigación para la remoción de ion fluoruro con quitosano, derivados de quitosano y compositos, siendo éstos los que están constituidos por más de un componente. En ésta se muestran los materiales, el pH óptimo en el que se llevó a cabo el proceso de adsorción y el mecanismo propuesto ocurrido durante el proceso de separación del ión en estudio.

**Tabla 1.2.** Investigaciones realizadas para la remoción de fluoruros usando quitosano y sus derivados (Miretzky y Fernández-Cirelli, 2011).

<b>Material adsorbente</b>	<b>pH óptimo</b>	<b>Mecanismo propuesto</b>	<b>Fuente</b>
Perlas de quitosano carboxilado y entrecruzado	7.0	Adsorción electrostática e interacción ácido-base de Lewis	Viswanathan <i>et al.</i> , 2009
Perlas protonadas de quitosano entrecruzado	7.0	Adsorción electrostática	Viswanathan <i>et al.</i> , 2009a
Composito Mg-quitosano	3.0-11.0	Atracción electrostática; enlace de H	Sundaram <i>et al.</i> , 2009
Quitosano impregnado con Al	6.5	Atracción electrostática	Swain <i>et al.</i> , 2009
Fe-quitosano (perlas de quitosano carboxilado-Fe(III))	7.0	Adsorción electrostática, formación de complejos	Viswanathan y Meenakshi, 2008a
Ti-quitosano Ti-perlas de quitosano	7.0	Intercambio aniónico entre Ti-OH y F	Japtap S., 2009
Ti-Al soportado en perlas de quitosano	3.0-9.0	Atracción electrostática	Thakre, 2010b
Quitosano cubierto de sílica	4.0	Intercambio iónico	Vijaya y Krishnaiah., 2009
La(III)-perlas de quitosano carboxilado	7.0	Adsorción electrostática, formación de complejos	Viswanathan y Meenakshi, 2008b
La-perlas de quitosano	5.0	Intercambio aniónico entre La-OH y F	Kamble <i>et al.</i> , 2007
La-quitosano	7.0	Atracción electrostática	Thakre <i>et al.</i> , 2010
Zr(IV) atrapado en una matriz polimérica de quitosano	7.0	Adsorción electrostática	Viswanathan y Meenakshi, 2009
Quitosano modificado con mezcla de tierras raras	5.0	Intercambio iónico	Peng <i>et al.</i> , 2013
Compositos Polimero/Biopolimero	4.0-6.0	Intercambio iónico	Karthikeyan <i>et al.</i> , 2011

Viswanathan *et al.*, en el 2009, realizó estudios de remoción de iones fluoruros con perlas de quitosano carboxilado (grupo carboxilo introducido con el ácido cloroacético) y entrecruzado con glutaraldehído para utilizar los grupos hidroxilos para la desfluoración en experimentos por lotes, los cuales mostraron una capacidad de adsorción máxima de 11.11 mg/g siendo un proceso de adsorción espontánea y endotérmica, para ambos estudios los datos se ajustan a las isothermas de Langmuir y Freundlich.

En otra investigación, Viswanathan *et al.* (2009a), utilizó perlas protonadas de quitosano entrecruzado y encontraron que la adsorción fue de manera espontánea y endotérmica como en los experimentos anteriores, con una velocidad de reacción ajustada a los modelos cinéticos no lineales de pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula. La capacidad máxima encontrada para este tipo de material sorbente fue de 7.32 mg/g. Sugieren como mecanismo de adsorción la formación de enlaces hidrógeno entre los grupos amino protonados y los iones fluoruro.

También se han incorporado metales multivalentes electropositivos a las perlas de quitosano, tomando en cuenta que el ion fluoruro está clasificado como una base fuerte debido a su alta electronegatividad, su pequeño tamaño iónico y su fuerte afinidad con iones metálicos de transición como Al(III), Fe(III), Ti(IV), La(III), Zr(IV), Ce(III), etc.

Atendiendo a lo anterior Swain *et al.*, (2009) experimentaron con lotes de material de quitosano impregnado con aluminio a diferentes pH's, tiempos de contacto, dosis de iones fluoruro y la presencia de diversos aniones para determinar las condiciones de adsorción óptimas. Determinaron que la capacidad máxima de adsorción de F<sup>-</sup> fue 1.73 mg/g, la cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo-primero orden de Lagergren. Los parámetros termodinámicos sugieren que la naturaleza del proceso fue espontánea y endotérmica, además al usar valores de pH bajos, la superficie del adsorbente se cargó positivamente y el ion fluoruro fue removido por un proceso de intercambio iónico.

En el caso del trabajo realizado por Viswanathan y Meenakshi (2008a), para la remoción de ion fluoruro con perlas de quitosano carboxilado y cargado con Fe(III) en lotes mostró que los datos experimentales se ajustaron a las isothermas de Langmuir y Freundlich, la capacidad máxima de adsorción fue de 15.38 mg/g a 303 K, para la cinética el modelo de pseudo-segundo orden fue el de mejor ajuste.

Otro material en estudio fue el utilizado por Peng *et al.*, (2013), el cual fue quitosano modificado con mezclas de tierras raras, obteniendo una capacidad máxima de 3.72 mg/g, esta investigación fue realizada en lotes utilizando un pH óptimo de 5.

Karthikeyan *et al.*, (2013), utilizó Polianilina-Quitosano y Polipirrol- Quitosano obteniendo una capacidad máxima de 15 mg/g y 10 mg/g respectivamente, a través del mecanismo de intercambio iónico utilizando los átomos de nitrógeno presentes en ambos los polímeros constituyentes.

## 2. METODOLOGÍA

En la figura 2.1 se presenta un bosquejo del método que se llevó a cabo para los estudios de remoción de fluoruros por medio de adsorción con perlas de Q-EGDE-PVA.

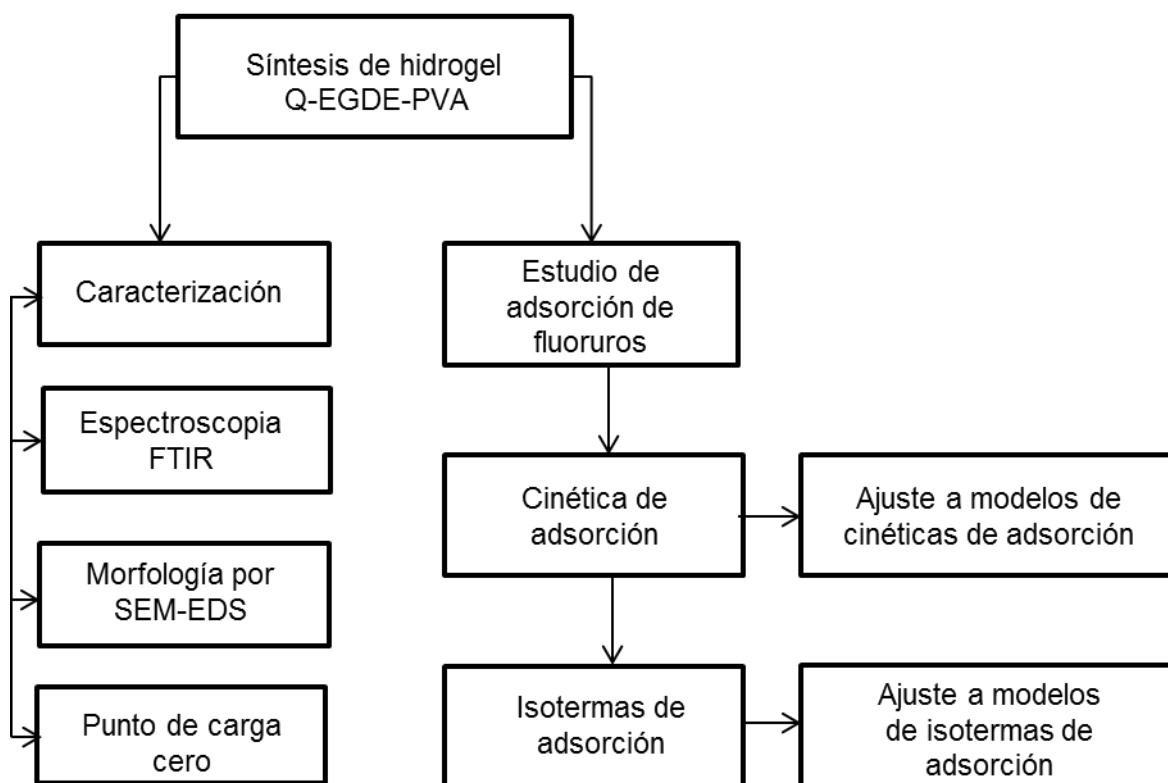


Figura 2.1 Esquema general del método.

### 2.1. Síntesis del hidrogel Q-EGDE-PVA

Para la síntesis y los experimentos de adsorción fue empleada agua desionizada (DI). Quitosano (Q) grado industrial con 68% de desacetilación marca Medican Alimentos. Alcohol (poli vinílico) (PVA) grado USP (por sus siglas en inglés *United States Pharmacopeia*) alta viscosidad, marca Golden Bell. Etilenglicol diglicidil éter (EGDE) al 100% de pureza marca TCI. Solución TISAB II (preparada en el



laboratorio con NaOH y NaCl marca Fermont, ácido acético glacial 100% puro marca J.T. Baker). NaF al 99% de pureza marca Meyer.

La solución de TISAB II, (por su siglas en inglés Total Ionic Strength Adjustment Buffer), es utilizada para realizar las lecturas con el electrodo de ión selectivo, en este caso como las pruebas se realizaron con solución de NaF preparada en el laboratorio, no se le agregó el ácido ciclohexilamino-dinitrilotetraacético, (CDTA) ya que este compuesto es utilizado para atenuar los iones existentes en un agua natural y que no exista competencia entre estos iones y los fluoruros presentes en el agua.

De acuerdo a lo descrito en García-Rivas *et al.*, (2010) para la síntesis de las esferas de hidrogel el quitosano utilizado fue grado reactivo y en el presente trabajo se modificó debido a que el quitosano utilizado fue grado industrial, por lo que al sintetizar las esferas con las proporciones descritas por García-Rivas se detectó que estas poseían muy bajas propiedades mecánicas y se fracturaban con facilidad al tacto, por lo tanto se realizaron diferentes formulaciones, considerando de quitosano 3.1% p/p y para el PVA se propusieron las cantidades de 7.7, 10 y 15 % p/p. A las soluciones preparadas se les determinó viscosidad con un viscosímetro Marca Brookfield modelo RVT, los resultados obtenidos fueron comparados con la viscosidad obtenida de la mezcla Q-PVA grado reactivo procediendo entonces a sintetizar las esferas y a caracterizarlas mediante fracción de agua. Así mismo se realizaron pruebas preliminares de sorción para evaluar el mejor material, considerando valores de pH de 5, 6, 7 y 8.

Debido a los resultados obtenidos en la síntesis preliminar se decidió trabajar con la relación Q al 3.1% y PVA 10%, por lo que se prepararon dos soluciones, una de Q y otra de PVA. Para la primera se disolvió quitosano en ácido acético 0.4 M para obtener una solución al 3.1 % en peso, dicho procedimiento se llevó a cabo a 25°C durante 24 h. Para la segunda mezcla, el PVA fue disuelto en agua desionizada (DI) para obtener una solución de 10 % en peso, este procedimiento se realizó en

un intervalo de temperatura entre 70 y 80 °C, manteniendo una agitación constante durante 1.5 h.

Posteriormente, las soluciones preparadas se mezclaron y la mezcla resultante de Q-PVA se goteó utilizando una jeringa con aguja hipodérmica de 0.90 mm de diámetro interno y 38 mm de longitud en una solución de NaOH 1 M, una vez terminado el goteo, las esferas se dejaron en agitación constante durante 2 horas, se separaron y se lavaron hasta que el pH del agua de lavado fue igual al pH del agua DI.

Finalmente la reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo empleando un reactor intermitente de vidrio, en el cual se agregaron las esferas de hidrogel, EGDE y agua DI a una temperatura de 70 °C, 125 rpm, en atmósfera inerte de N<sub>2</sub>, durante 6 horas. Terminada la reacción, las esferas de Q y PVA entrecruzadas químicamente con EGDE (Q-EGDE-PVA) se dejaron enfriar hasta 30 °C y se lavaron con agua DI hasta obtener el pH de la misma. Posteriormente las esferas son almacenadas en un recipiente tapado conteniendo agua desionizada la cual deberá cubrir las esferas para evitar su deterioro. Este frasco se almacenó en refrigeración.

## **2.2. Caracterización del hidrogel Q-EGDE-PVA**

El hidrogel caracterizado fue el que se eligió como mejor material, debido a los resultados obtenidos en las pruebas preliminares.

### **2.2.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier**

Se tomaron 15 perlas de hidrogel de cada lote sintetizado de acuerdo con la técnica de cuarteo para secarlas en un desecador al vacío a temperatura ambiente, una vez secas se trituraron en un mortero hasta obtener un polvo fino,

posteriormente se analizó la muestra en un espectroscopio infrarrojo (FTIR) marca equipo Bruker modelo TENSOR27 con accesorio ATR modelo Platinum Bruke. Las condiciones del análisis fueron: 32 barridos con resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  empleando un intervalo de frecuencia de  $4000\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ . Lo anterior con la finalidad de comparar los grupos funcionales presentes y constatar que se obtuvo el hidrogel Q-PVA entrecruzado con EGDE.

### **2.2.2. Microscopía electrónica de barrido**

Para estudiar la morfología superficial del material adsorbente sintetizado, se realizaron pruebas con esferas previamente liofilizadas sin seccionar y con un corte transversal, respectivamente. Las determinaciones se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL JSM-639OLV Scanning Electron Microscope, con alta resolución al alto vacío y una aceleración de 20 kV. Las muestras no se recubrieron con material conductor.

### **2.2.3. Fracción de agua**

La determinación de la fracción de agua se realizó por triplicado, eliminando el agua del hidrogel y llevándolo hasta peso constante mediante un desecador al vacío, una vez obtenidos los pesos se calculó la fracción de agua con la ecuación (1).

### **2.2.4. Punto de carga cero**

El punto de carga cero se determinó utilizando el método de adición de sólidos, el cual consistió en colocar 0.5 g de esferas húmedas de Q-EGDE-PVA en envases de PEAD, agregar 20 mL de solución de NaCl 0.1 M a pH ajustado en un intervalo

de 2-11 con soluciones de NaOH y HCl de concentraciones de 0.1 y 0.01 N, y mantener en agitación de 200 rpm a 30 °C durante 24 h.

Una vez transcurridas las 24 h se separó el sobrenadante y se midió el pH para calcular  $\Delta pH$ , mediante la ecuación (2) (Silva, 2012).

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

## **2.3. Estudio de adsorción de ion fluoruro**

### **2.3.1. Efecto del pH**

Para estudiar el efecto de pH en la adsorción de ion fluoruro en las esferas de hidrogel de Q-EGDE-PVA, se prepararon soluciones con una concentración inicial de 10 mg/L de iones fluoruro en agua desionizada a partir de fluoruro de sodio, los valores de pH de las soluciones se ajustaron en el rango de 2 a 8 con soluciones acuosas de NaOH o HCl.

Se pesaron 0.5 g de esferas de hidrogel y se colocaron en botellas de PEAD de 30 mL. A cada botella se le agregó una alícuota de 10 mL de solución de ion fluoruro de diferentes pHs (rango de 2 a 8), lo anterior se realizó por triplicado. Los contenidos de las botellas se llevaron a un agitador de orbital acoplado a un acondicionador de temperatura (Heidolph UNIMAX 1010 – Inkubator 1000) a 200 rpm y 30 °C. El pH de las soluciones en cada botella no se controló durante el proceso de adsorción. Después de 48 h, se separó el sobrenadante mediante un tamiz de plástico y se le agregaron 10 mL de solución TISAB II, posteriormente se determinó la concentración de fluoruros con un electrodo de ion selectivo de flúor modelo CPI 27504-14 marca Cole-Palmer.

Con los resultados de los experimentos anteriores, se calculó la capacidad de adsorción mediante la ecuación (3) y se determinó el pH óptimo en el cual se tuvo la mayor capacidad de adsorción.

### **2.3.2. Cinéticas de adsorción**

Una vez obtenido el pH óptimo para la adsorción de iones fluoruro, se procedió a realizar experimentos de cinéticas de adsorción a dicho pH; para lo cual se consideraron los siguientes tiempos de contacto 5, 10,15, 30, 45 y 60 min, así como 2, 4, 8, 16, 24, 48 y 72 h. Las cinéticas se realizaron con una concentración inicial de 10 mg/L, 10 mL de solución de fluoruros, 0.5 g de hidrogel, 200 rpm y 30 °C. Se ajustó el pH solo al inicio de las pruebas. Una vez transcurrido el tiempo de contacto, los sobrenadantes se procesaron como en el experimento anterior para determinar la concentración de iones fluoruros remanentes, lo anterior se hizo por triplicado. Posteriormente, se determinaron las capacidades de adsorción a cada uno de los tiempos de contacto para obtener la cinética de adsorción y establecer el tiempo al que se alcanza el equilibrio.

Finalmente para conocer cual es la etapa limitante del proceso de adsorción ya sea física o química, los datos obtenidos fueron ajustados a los modelos no lineales de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden con las ecuaciones (4) y (5) respectivamente, utilizando el software OriginPro 8.1.

### **2.3.3. Isotermas de adsorción**

Para describir el equilibrio de adsorción se obtuvieron tres isothermas de adsorción a temperaturas de 30, 40 y 50 °C, fijando 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 isothermas de adsorción se realizó mediante la variación de la concentración inicial del adsorbato en las soluciones

que se pusieron en con contacto con las esferas de Q-EGDE-PVA, se emplearon 10 mL de solución y 0.5 g de hidrogel, los experimentos se llevaron a cabo a 200 rpm y pH de 3.

Una vez transcurrido el tiempo de contacto, cada sobrenadante se procesó de igual forma que en los experimentos de cinéticas de adsorción y se realizó el cálculo de la capacidad de adsorción mediante la ecuación (3).

Los datos obtenidos de los experimentos se ajustaron a los modelos no lineales de las isothermas de Langmuir (ecuación 6) y Freundlich (ecuación 8) usando OriginPro 8.1.

#### **2.3.4. Parámetros termodinámicos**

El cálculo de los parámetros termodinámicos de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  se realizó a partir de la gráfica de la ecuación de Van'tt Hoff, mientras que el  $\Delta G^\circ$  se determinó con la ecuación (10).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron las esferas con el quitosano grado industrial y se observó que el material era muy flexible, y al manipularlo se fracturaba, por lo que se prepararon a la par soluciones con quitosano grado industrial y con quitosano grado reactivo, y se detectó que la viscosidad de la primera era menor que la de la segunda solución, por lo que se procedió a medirla, obteniendo como resultado para la solución de quitosano grado reactivo 16,200 cp. Dado lo anterior y con la finalidad de aumentar la viscosidad al emplear Q grado industrial, se prepararon mezclas de Q con diferentes concentraciones de PVA, considerando 7.7, 10 y 15 % p/p. Los resultados de las mediciones de viscosidad se presentan en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Viscosidades de soluciones con diferentes concentraciones de PVA.

Concentración de la solución de PVA (%)	Viscosidad centipoise (cp)
7.7	850 - 900
10	1400 - 1500
15	4500 - 5000

En la síntesis de los tres hidrogel las cantidades de Q y de EGDE se mantuvieron constantes, variando solo la de PVA. El material sintetizado se sometió a secado para determinar la fracción de agua obteniendo los resultados mostrados en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Fracción de agua de esferas Q-EGDE-PVA con diferentes concentraciones de PVA.

Concentración de la solución de PVA (%)	Fracción de agua
7.7	0.973
10	0.965
15	0.956

Los resultados muestran que con una concentración de 7.7 % el hidrogel mantiene una fracción de agua mayor, sin embargo al tacto las esferas eran muy frágiles y se fracturaban con facilidad. Las esferas con 10% de PVA presentaron buenas propiedades mecánicas a la presión aplicada al tacto. Mientras que las esferas con 15 % de PVA mantenían mayor rigidez al tacto. La preparación de quitosano con 10% de PVA presentó una fracción de agua cercana a los valores obtenidos por García-Rivas *et al.*, (2010).

En tabla 3.3 se resumen las capacidades de adsorción en las pruebas preliminares de las diferentes esferas sintetizadas a un tiempo de 48 h, 200 rpm, 30 °C y pH de 5, 6, 7 y 8, con los resultados obtenidos se pone en evidencia que las esferas Q-EGDE-PVA al 10 % son las que tuvieron una mayor adsorción de iones fluoruro.

**Tabla 3.3.** Capacidad de adsorción con diferentes concentraciones de PVA.

pH	Capacidad de adsorción (mg/g)		
	7.7%	10%	15%
5	1.098	1.236	0.868
6	0.925	1.048	0.665
7	0.975	1.078	0.740
8	0.867	0.839	0.570

Con base en estos resultados se seleccionó la ruta de síntesis de las esferas Q-EGDE-PVA al 10 % para las pruebas de caracterización y evaluación de la adsorción de iones fluoruro.



### **3.1. Caracterización del hidrogel Q-EGDE-PVA**

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del hidrogel mediante FTIR, SEM y fracción de agua, del mejor material obtenido, el cual corresponde a las esferas entrecruzadas con EGDE obtenidas a partir de Q con una solución de PVA al 10% p/p.

#### **3.1.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.**

Se caracterizaron por FTIR muestras de polvo de quitosano grado industrial (Q), poli (vinil alcohol) (PVA), etilenglicol diglicidil éter (EGDE), polvo de perlas secas de Q-EGDE-PVA y polvo de perlas de Q-EGDE-PVA-F sorbidas con fluoruros.

En la figura 3.1 se muestra el espectro normalizado del quitosano grado industrial. En el cual, se observa que en la banda de 3361- corresponde a un estiramiento de una amina primaria ( $-NH_2$ ) y al grupo OH, en la banda de 1573 - 1646  $cm^{-1}$  se encuentra una vibración del grupo NH. En el rango de 2959 - 2875 se aprecia el estiramiento correspondiente a los grupos  $-CH$ ,  $-CH_2$  y  $-CH_3$  y en el intervalo de 1066-1026  $cm^{-1}$  observa un enlace C-O-C característico de los polisacáridos como es en este caso el quitosano (Coates, J., 2000).

Como se puede observar en el espectro del EGDE en la figura 3.2, se presentan las bandas correspondientes a  $-CH$ ,  $-CH_2$ , en el rango de 2700-2950  $cm^{-1}$ , el grupo característico de los éteres C-O es encuentra entre 700 y 900  $cm^{-1}$ .

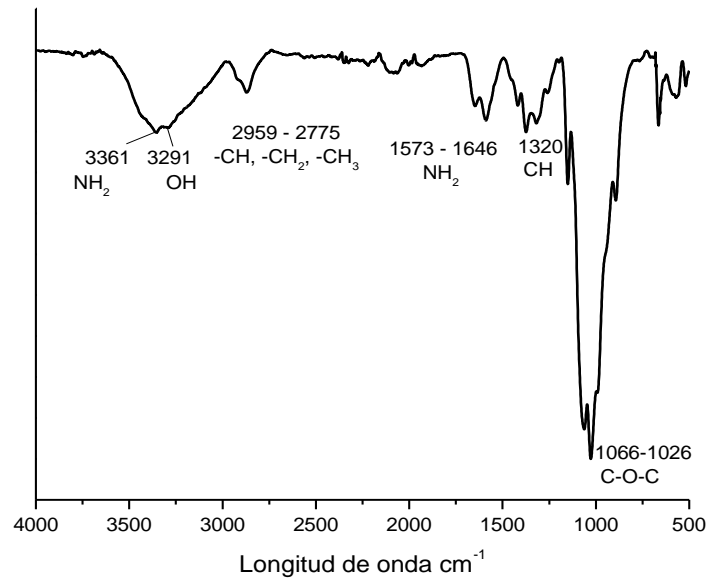


Figura 3.1. Espectro FTIR del quitosano.

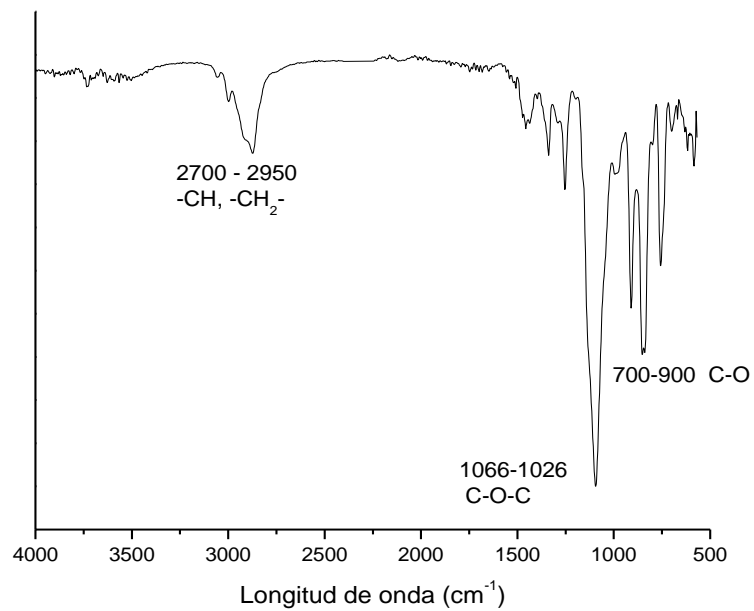
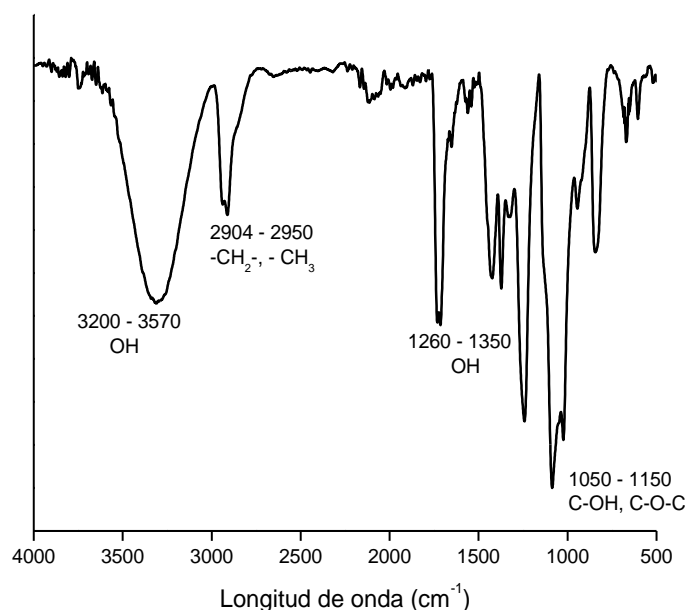


Figura 3.2. Espectro FTIR del EGDE.

En el caso del espectro del PVA mostrado en la figura 3.3 se pueden observar los grupos correspondientes a  $\text{-OH}$  en un rango de  $3200$  a  $3570\text{ cm}^{-1}$ , así como los grupos metilo-metileno ( $\text{-CH}$ ,  $\text{-CH}_2$  y  $\text{-CH}_3$ ) en la banda de  $2950$  -  $2904\text{ cm}^{-1}$  y en la banda  $1050$  -  $1150\text{ cm}^{-1}$  los enlaces  $\text{C-OH}$  y  $\text{C-O-C}$ , característicos de los alcoholes.

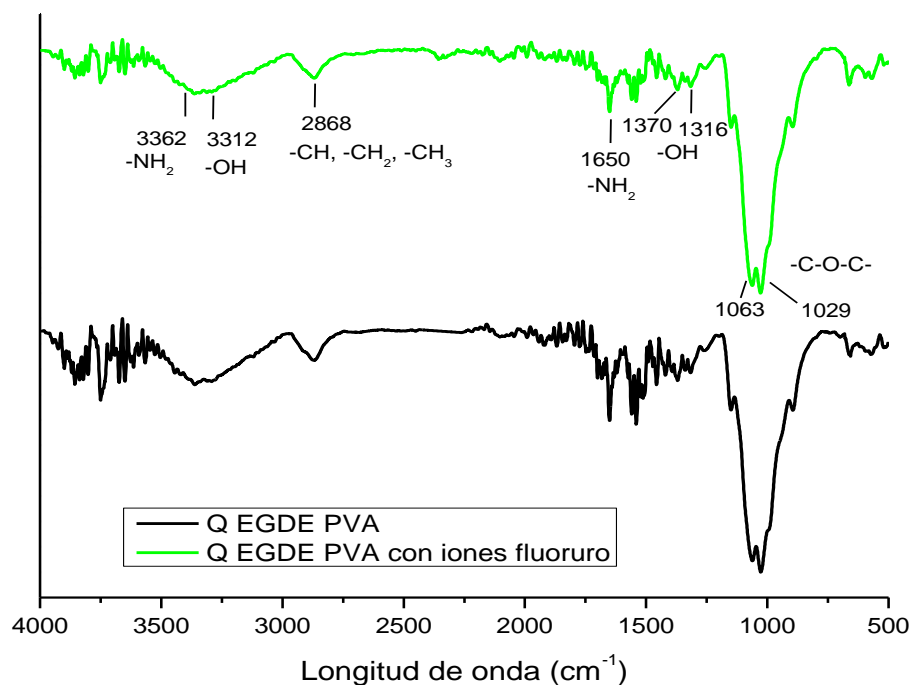


**Figura 3.3.** Espectro FTIR del PVA.

En la figura 3.4 se muestra el espectro FTIR del hidrogel quitosano-PVA entrecruzado con EGDE, en la banda de  $3725\text{ cm}^{-1}$  se observan vibraciones características del grupo  $\text{-OH}$  característicos del PVA, en el  $3349\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un estiramiento de una amina primaria del quitosano. La banda observada en el  $1066\text{ cm}^{-1}$  pertenece al enlace  $\text{C-O-C}$  característica de los polisacáridos, debida entonces la presencia del quitosano en la estructura del hidrogel.

El espectro de infrarrojo de Q-EGDE-PVA-F corresponde a las esferas después de someterlas al proceso de adsorción de iones fluoruro, en el cual se aprecian cambios significativos, en la banda de  $3353$  -  $3301\text{ cm}^{-1}$  se observa un desplazamiento, lo cual

sugiere una atracción electrostática ejercida por el grupo amino sobre los iones fluoruro.



**Figura 3.4.** Espectro FTIR del Q-EGDE-PVA antes y después de la adsorción de iones fluoruro.

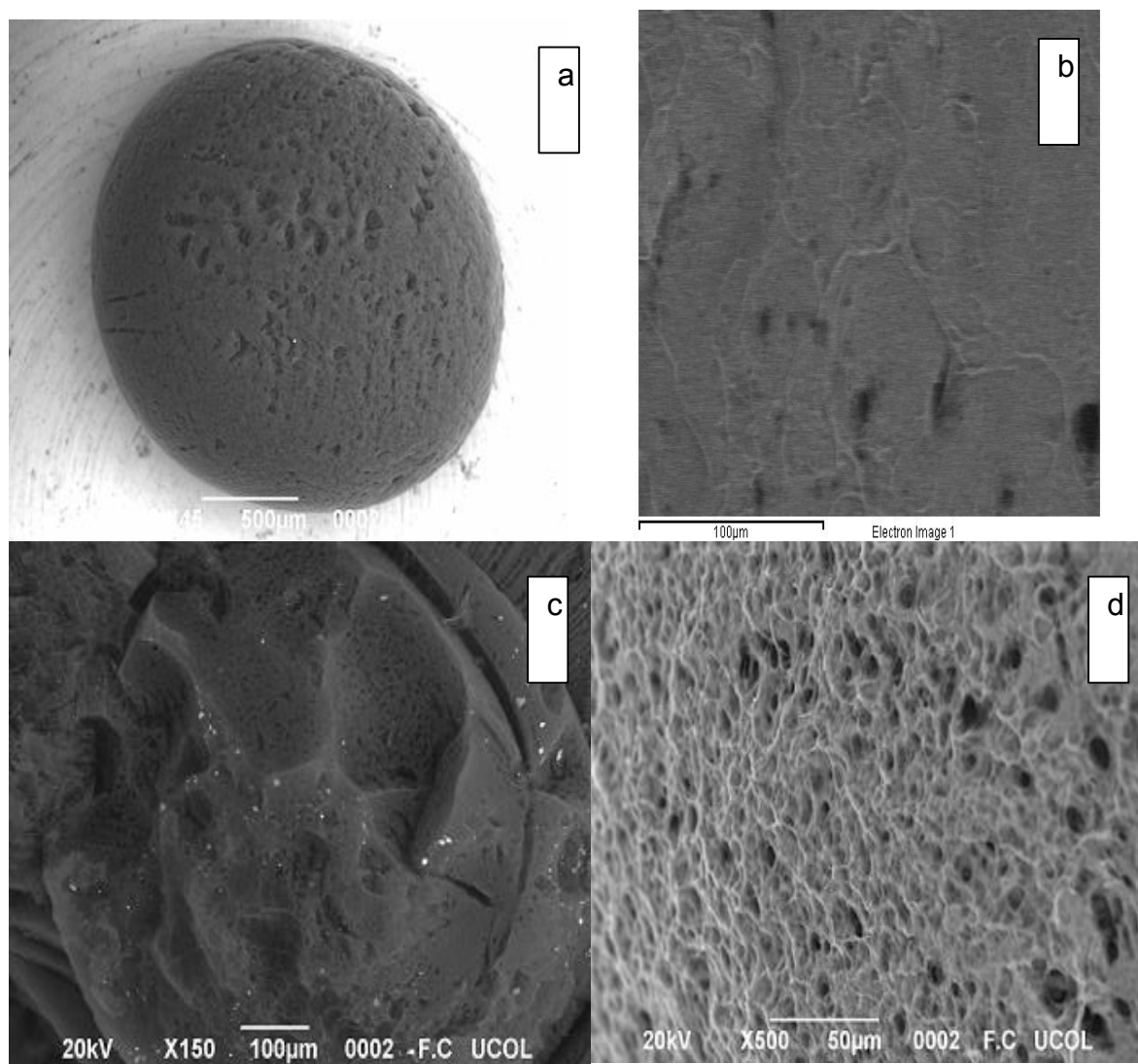
### 3.1.2. Caracterización por microscopía electrónica de barrido

Las imágenes obtenidas por SEM al alto vacío del hidrogel Q-EGDE-PVA-F se muestran en la figura 3.5. En las figuras 3.5a y 3.5b se puede apreciar que las esferas presentan una superficie porosa en su exterior.

En el corte transversal que se presenta en las figuras 3.5c y 3.5d se puede observar que el interior de la esfera, es más poroso que en la superficie externa, con canales formados que promueven la difusión del adsorbato a los sitios activos.

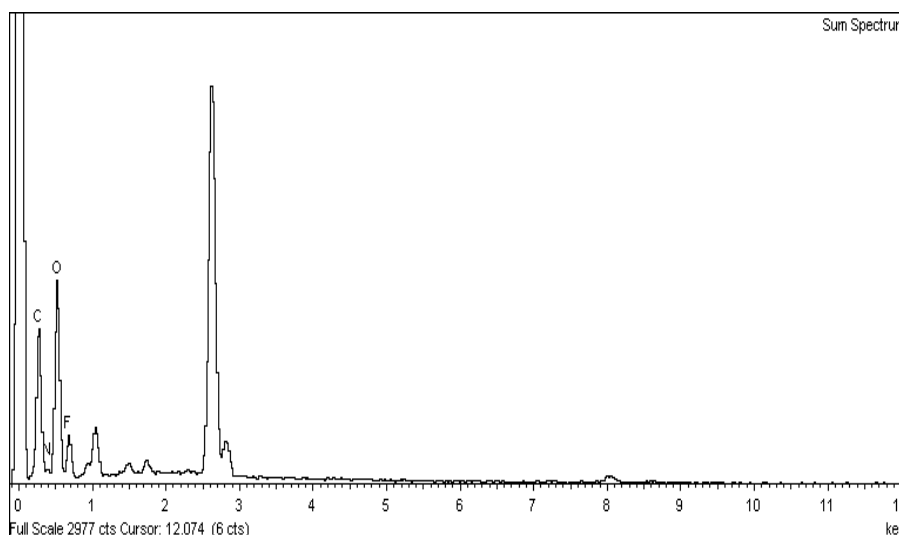
Así mismo en la figura 3.5b puede observarse en la superficie externa se presenta cierta rugosidad debido a la capa que forma el entrecruzamiento con el EGDE y los grupos aminos del quitosano.

Estas micrografías confirman que la adición del PVA al quitosano, le proporciona porosidad en comparación con las micrografías de quitosano y quitosano entrecruzadas con EGDE obtenidos por Li y Bai (2005).

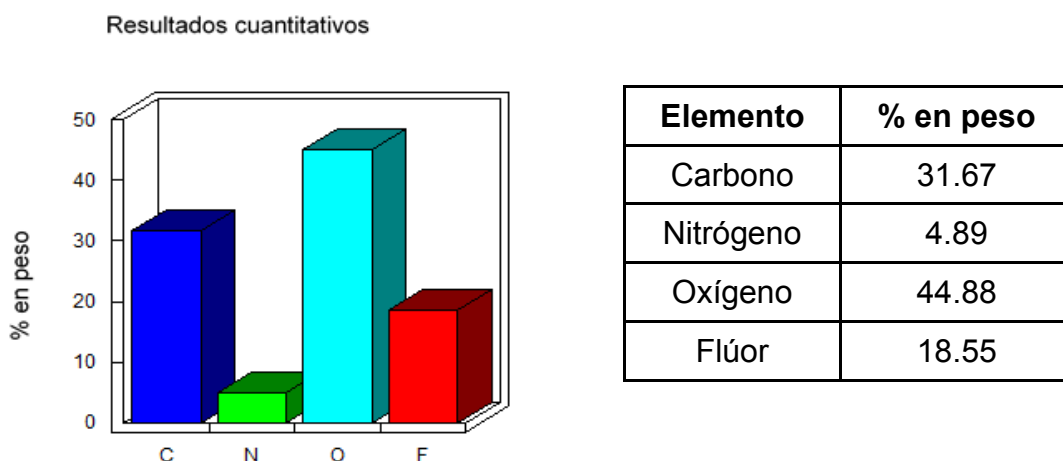


**Figura 3.5.** Micrografías del hidrogel Q-EGDE-PVA a) X45, b) Análisis EDS del hidrogel Q-EGDE-PVA-F c) X150 y d).X500.

En el análisis EDS realizado al hidrogel Q-EGDE-PVA-F (sorbido con ion fluoruro) correspondiente a la figura 3.5b, se observa la presencia de carbono, nitrógeno y oxígeno, los cuales son los principales componentes en el quitosano, este análisis fue realizado después de llevar a cabo la sorción, por lo que se observa la presencia de flúor, lo que confirma que en el hidrogel se está llevando a cabo la adsorción de dicho ion.



**Figura 3.6.** Análisis EDS del hidrogel Q-EGDE-PVA-F.



**Figura 3.7.** Análisis EDS semicuantitativo del Q-EGDE-PVA-F.

En las figuras 3.6 y 3.7 se puede observar los elementos existentes en el hidrogel, además del ion fluoruro presente, lo cual indica que la adsorción se está llevando a cabo satisfactoriamente.

### 3.1.3. Fracción de agua

Las fracciones de agua obtenidas se presentan en la tabla 3.4, estos resultados muestran una fracción promedio de agua de  $0.9650 \pm 0.0003$ , lo cual se aproxima con el resultado reportado por García-Rivas *et al.*, (2010) de 0.967 para el mismo material.

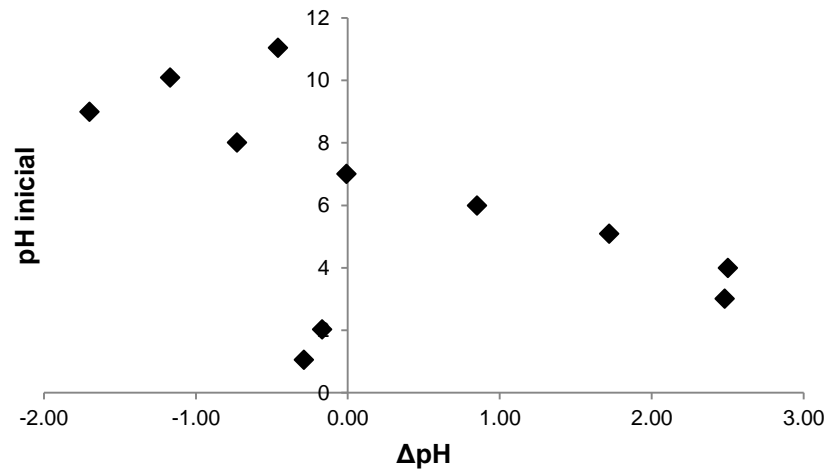
Por lo anterior, se concluye que el hidrogel Q- EGDE-PVA puede ser clasificado como un hidrogel de alta hidratación de acuerdo con Katime *et al.*, (2003).

**Tabla 3.4.** Fracción de agua del hidrogel Q-EGDE-PVA.

No. de muestra	Peso húmedo (g)	Peso seco (g)	Fracción de agua
1	0.9943	0.0345	0.9653
2	0.9978	0.0351	0.9648
3	0.9941	0.0348	0.9650

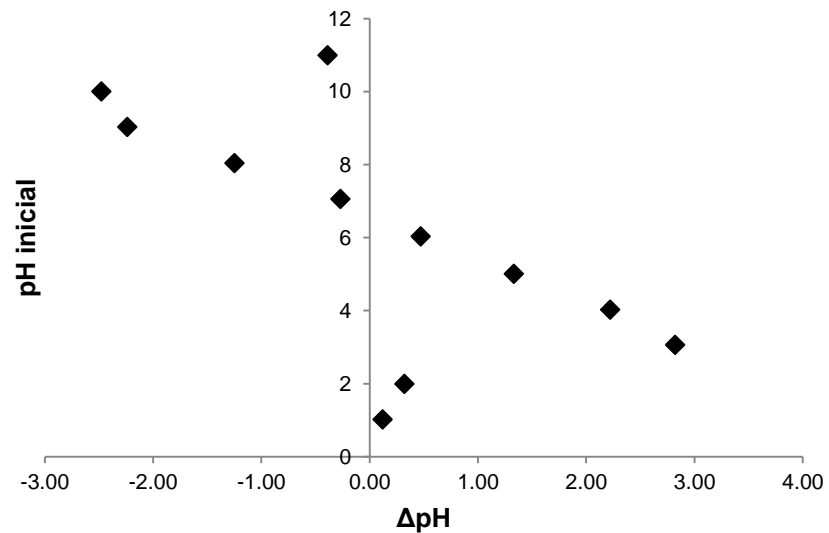
### 3.1.4. Punto de carga cero

El punto de carga cero se determinó en las esferas Q-EGDE-PVA antes de llevar a cabo la sorción de iones fluoruros, siendo los resultados obtenidos presentados en la figura 3.8 en la cual se observa que el punto de carga cero corresponde a pH de 7.



**Figura 3.8.** Punto de carga cero para esferas Q-EGDE-PVA sin sorber.

Para las esferas sorbidas con iones fluoruro, como se observa en la figura 3.9 el punto de carga cero corresponde a pH de 7.



**Figura 3.9.** Punto de carga cero para esferas Q-EGDE-PVA sorbidas con iones fluoruro.



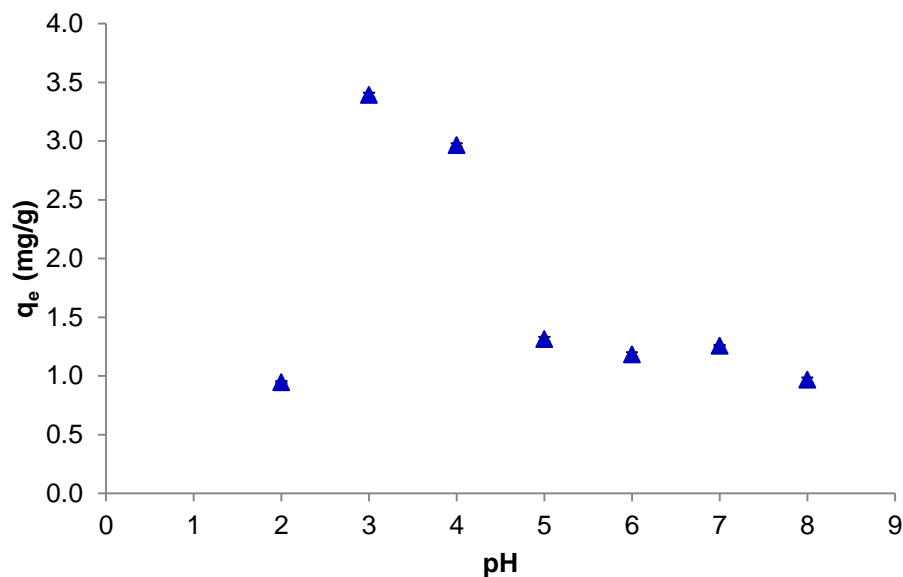
La carga superficial en ambas esferas, es positiva para valores de pH menores al punto de carga cero y negativa para valores de pH mayores al punto de carga cero (Leyva, *et al.*, 2004)

### **3.2. Evaluación de la capacidad de adsorción**

#### **3.2.1. Efecto del pH**

A continuación se presentan los resultados obtenidos del efecto de la variación del pH en la capacidad de adsorción de iones fluoruro, mediante el hidrogel Q-EGDE-PVA. La solución de fluoruros con concentración de 10 mg/L utilizada durante esta prueba antes de ajustar a los valores de pH, registró un valor de 6.5. Una vez realizado el proceso de adsorción, separados los sobrenadantes y adicionados los 10 mL de TISAB se registró un pH promedio de 5.6, esto se debió a la función amortiguadora de la solución de TISAB.

En la figura 3.10 se puede apreciar el comportamiento de la capacidad de adsorción del hidrogel, así como el pH óptimo en el cual se alcanza la capacidad máxima de adsorción, siendo a pH 3, bajo las condiciones de operación ya establecidas. Por lo que se estableció como pH para realizar todas las pruebas de adsorción.



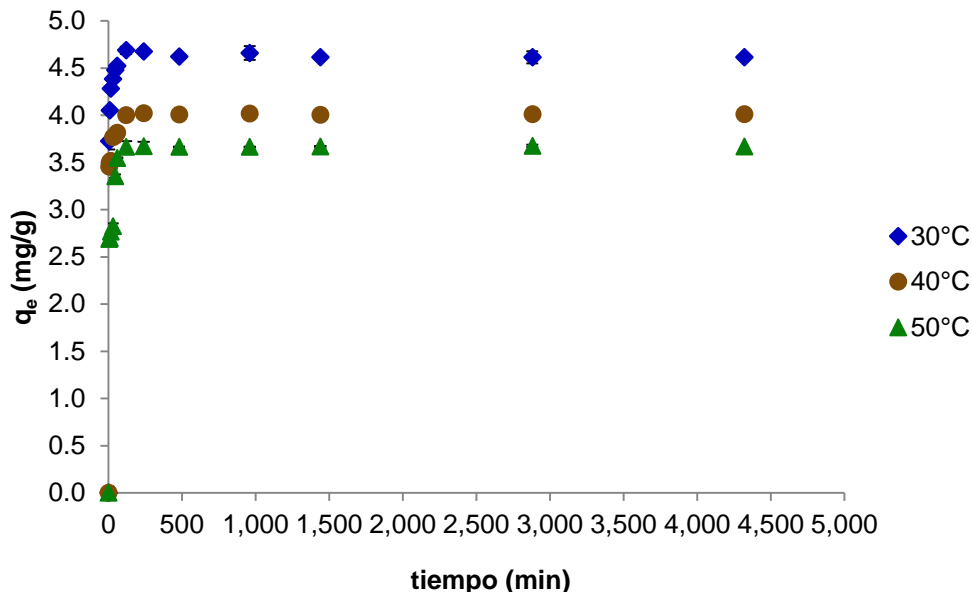
**Figura 3.10.** Efecto del pH en la capacidad de adsorción.

De acuerdo a lo descrito por Crini y Badot (2008), en medio ácido el quitosano existente en las esferas de Q-EGDE-PVA, mantiene los grupos amino protonados a lo largo de la cadena y esto facilita la interacción electrostática entre las cadenas de polímero y la carga negativa de los iones fluoruro; por lo tanto coincide con los resultados obtenidos en la experimentación.

### 3.2.2. Cinéticas de adsorción

En la figura 3.11 se muestran las cinéticas de adsorción realizadas a 30, 40 y 50 °C. Los datos obtenidos corresponden a la capacidad de adsorción promedio ( $q_t$  prom) calculada en base a la masa seca del hidrogel empleada en la cinética de adsorción.

Como se observa, la máxima adsorción se lleva a cabo a 30°C. El comportamiento de las gráficas sugiere que el proceso es exotérmico porque disminuye la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura. Para las tres temperaturas analizadas se llega al equilibrio a los 120 minutos de contacto.



**Figura 3.10.** Cinéticas de adsorción del hidrogel con respecto al tiempo a diferentes temperaturas.

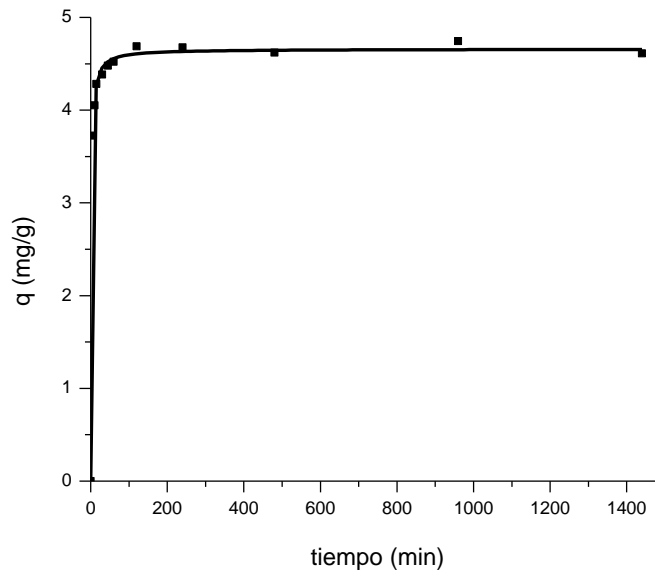
Los datos experimentales que se muestran en la figura 3.11 se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (modelo de Lagergren) y de pseudo-segundo orden (modelo de Ho) con el software OriginPro 8.1, para obtener los valores de los parámetros de cada modelo y de esta manera proponer el mecanismo que controla el proceso de adsorción, es decir la reacción química y la transferencia de masa (Ho *et al.*, 2001).

En la tabla 3.5 se puede observar que a 30 °C las esferas de Q-EGDE-PVA adsorben mayor cantidad de ion fluoruro, alcanzando una capacidad de adsorción en el equilibrio de 4.6 mg/g, el cual corresponde a un 70.6 % de remoción, a 40 °C se adsorbe 4.0 mg/g de ión fluoruro y en porcentaje corresponde a 55.5% y a 50 °C adsorben 3.0 mg/g obteniendo un porcentaje de 51.2 %, por lo que la temperatura que favorece este proceso es a 30°C.

**Tabla 3.5.** Porcentaje de remoción a 30, 40 y 50 °C.

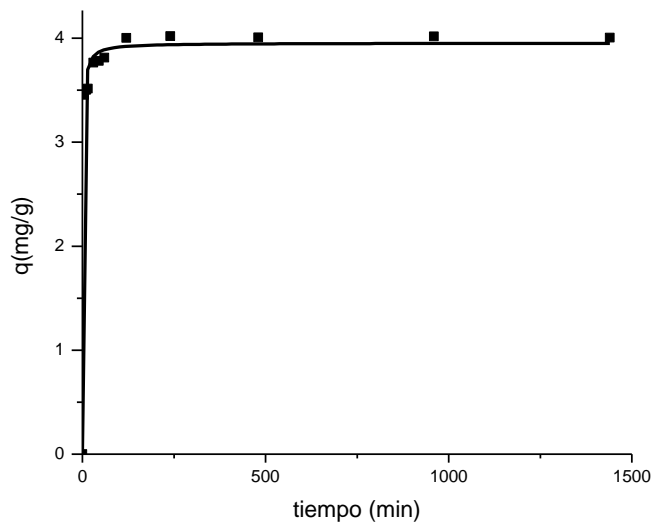
tiempo (min)	Porcentaje de remoción (%)		
	30°C	40°C	50°C
0	0	0	0
5	56.8	48.1	37.8
10	62.1	49.2	38.0
15	65.2	49.2	38.9
30	66.7	52.7	39.8
45	68.0	53.4	47.6
60	69.0	53.2	50.1
120	70.9	55.9	51.9
240	71.3	55.7	51.8
480	70.4	56.1	51.4
960	71.9	55.8	51.4
1440	70.4	55.9	51.6
2880	70.6	55.5	51.3
4320	70.6	55.5	51.2

La figura 3.12 muestra a una temperatura de 30°C, el mejor ajuste obtenido, el cual fue al modelo de pseudo-segundo orden (modelo de Ho), lo que sugiere que la etapa limitante del proceso de adsorción puede ser la quimisorción, es decir el compartimiento o intercambio de electrones entre el sorbente y el sorbato formando enlaces covalentes y no el transporte de masa (Ho *et al.*, 2001).

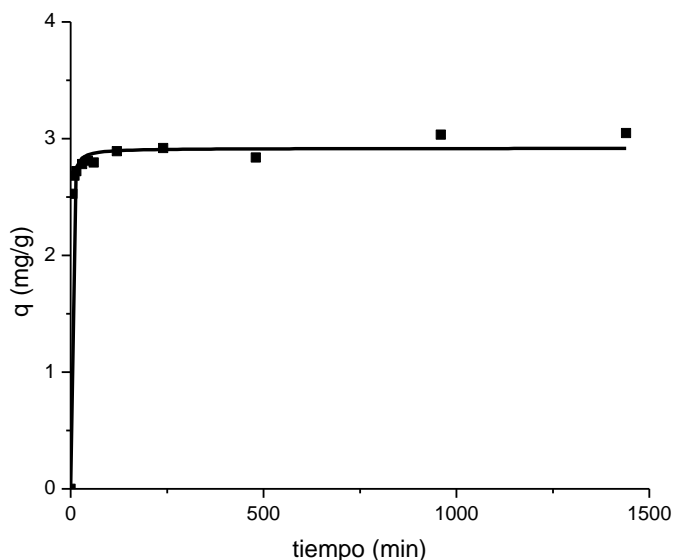


**Figura 3.11.** Ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden a 30°C.

Así mismo en las figuras 3.13 y 3.14 se muestran los ajustes de los datos experimentales realizados al modelo cinético de pseudo-segundo orden para las temperaturas de 40 y 50 °C respectivamente.



**Figura 3.12.** Ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden a 40° C.



**Figura 3.13.** Ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden a 50°C.

En la tabla 3.6 se resumen los resultados obtenidos del tratamiento de los datos experimentales para obtención de las constantes de velocidad de pseudo-primer orden ( $k_1$ ), de pseudo-segundo orden, ( $k_2$ ) para las tres temperaturas de trabajo, observando que el mejor ajuste de los resultados obtenidos fue de pseudo-segundo orden.

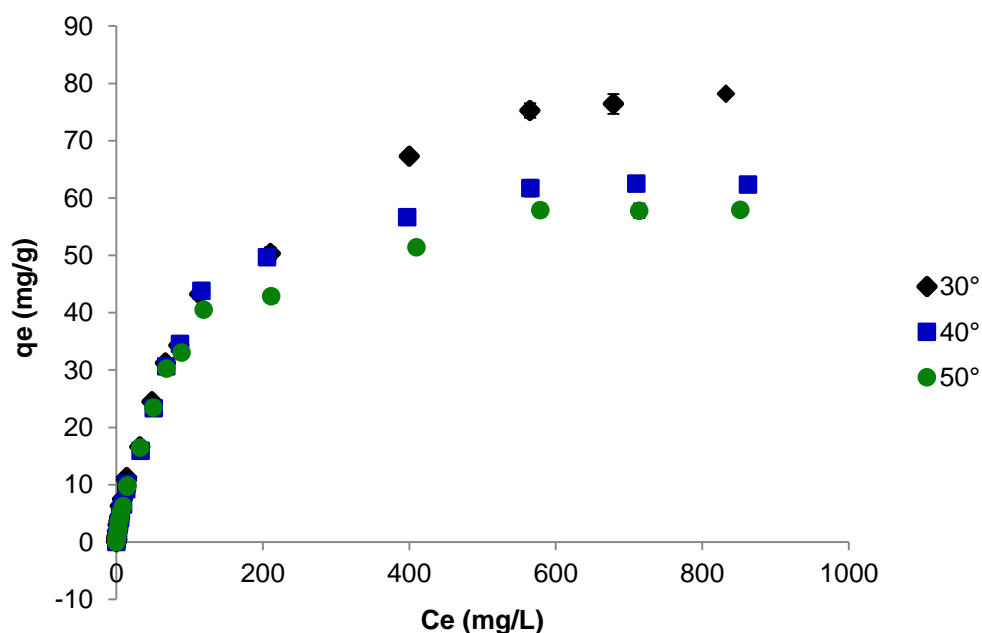
**Tabla 3.6.** Parámetros cinéticos de la adsorción de iones fluoruro.

Temperatura °C	Pseudo-primer orden Modelo de Lagergren			Pseudo-segundo orden Modelo de Ho		
	$k_1$	$q_e$	$R^2$	$k_2$	$q_e$	$R^2$
30	0.309	4.54	0.985	0.159	4.66	0.998
40	0.410	3.86	0.975	0.252	3.95	0.992
50	0.407	2.86	0.984	0.393	2.92	0.993

### 3.2.3. Isotermas de adsorción

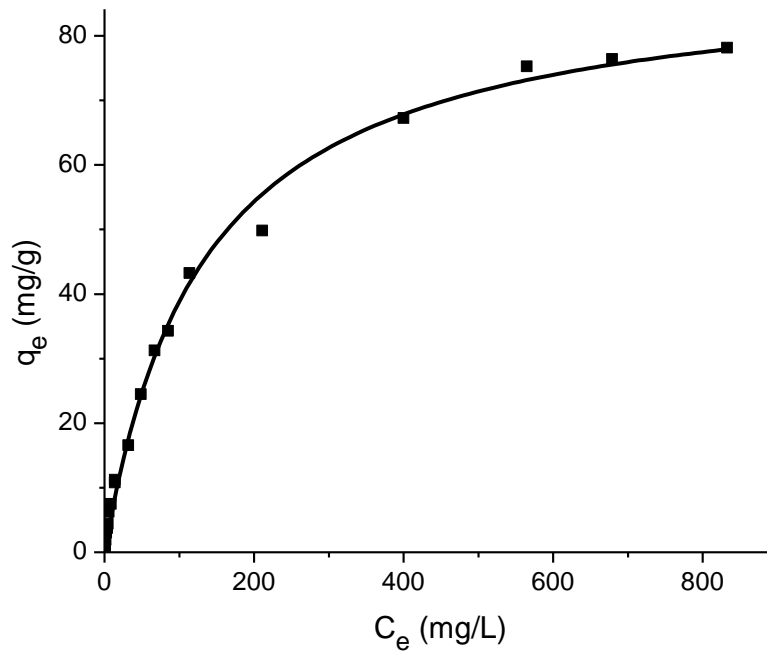
Las isotermas de adsorción muestran la cantidad de soluto que puede ser adsorbido por el adsorbente a cierta temperatura y describen como el adsorbato interactúa con el adsorbente (Febrianto *et al.*, 2009).

Los resultados del estudio de equilibrio de adsorción de las esferas Q-EDGE-PVA a temperaturas de 30, 40 y 50 °C en condiciones de pH=3 y tiempo de contacto de 150 minutos, se muestran en la figura 3.15. Como puede observarse a temperatura de 30 °C se alcanza la mayor adsorción en todas las concentraciones iniciales utilizadas

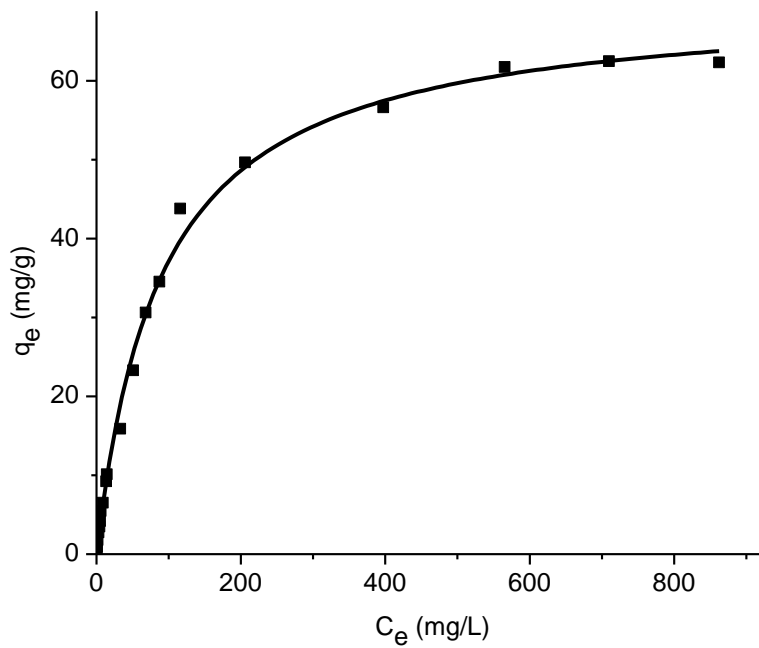


**Figura 3.14.** Isotermas de adsorción a 30, 40 y 50 °C.

En las figuras 3.16, 3.17 y 3.18 se muestran los ajustes no linealizados para la isoterma de Langmuir a temperatura de 30, 40 y 50 °C.

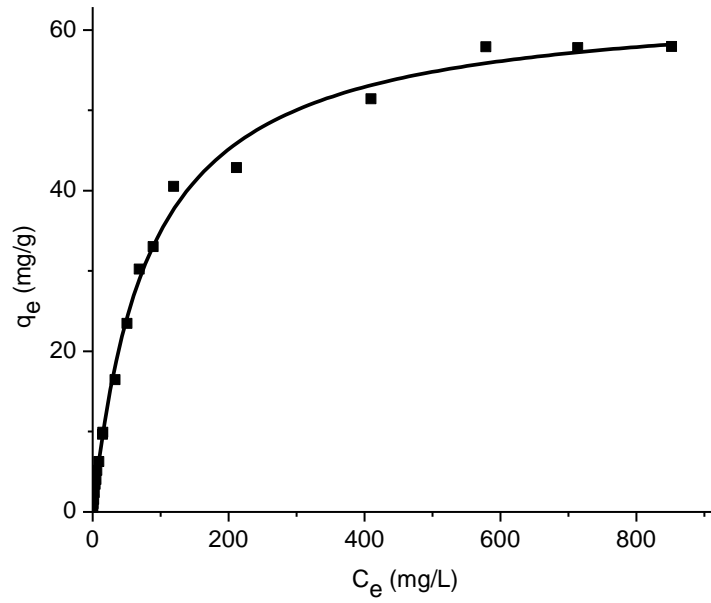


**Figura 3.15.** Ajuste no lineal a la isoterma de Langmuir a 30 °C.

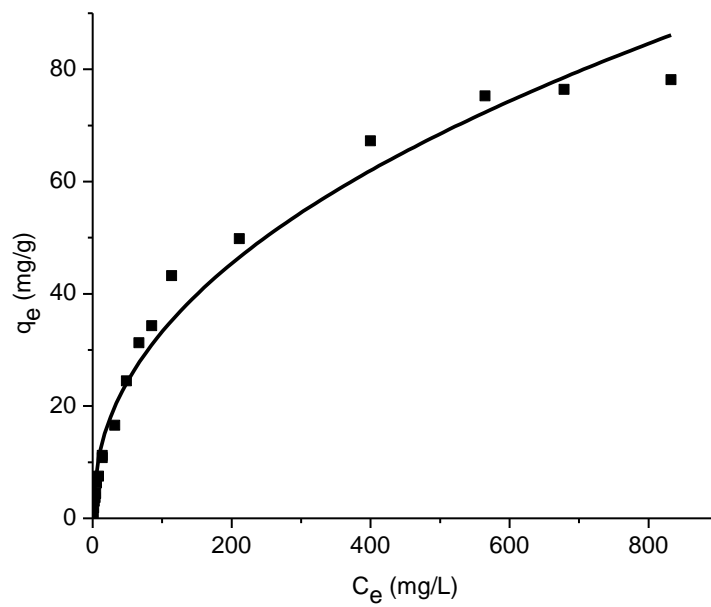


**Figura 3.16.** Ajuste no lineal a la isoterma de Langmuir a 40 °C.



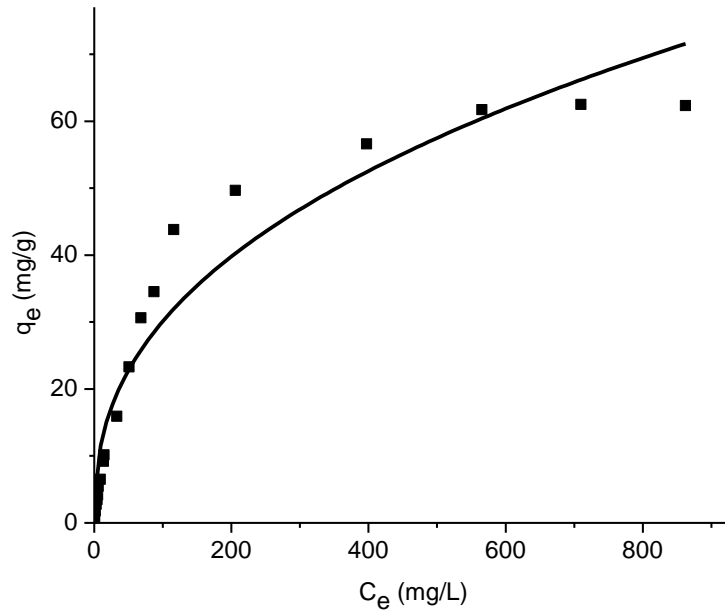


**Figura 3.17.** Ajuste no lineal a la isoterma de Langmuir a 50 °C.

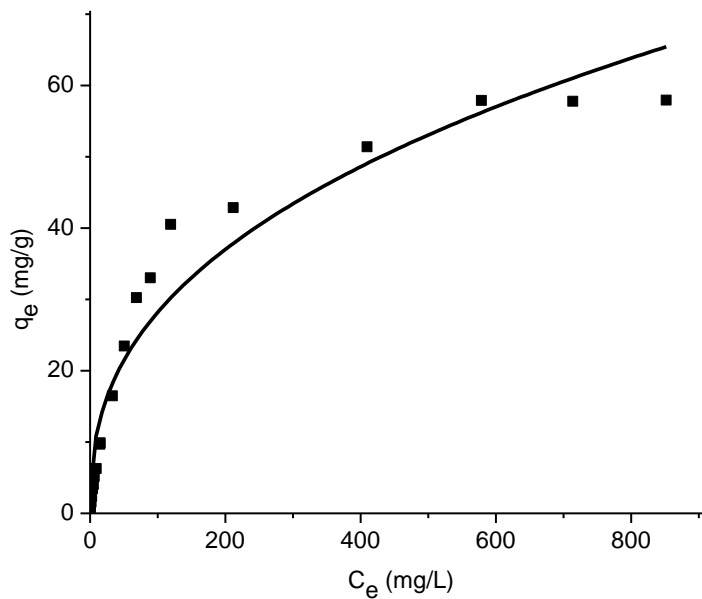


**Figura 3.18.** Ajuste no lineal a la isoterma de Freundlich a 30 °C.

Las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 nos muestran los ajustes no linealizados a la isoterma Freundlich a las temperaturas de 30, 40 y 50 °C respectivamente.



**Figura 3.19.** Ajuste no lineal a la isoterma de Freundlich a 40 °C.



**Figura 3.20.** Ajuste no lineal a la isoterma de Freundlich a 50 °C.

Los valores de los parámetros de las isothermas se pueden observar en la tabla 3.5 donde de acuerdo al coeficiente de correlación obtenido, los datos experimentales se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir para las tres temperaturas. Lo que nos indica que el proceso de adsorción que se lleva cabo es de monocapa.

**Tabla 3.7.** Parámetros de las isothermas de adsorción.

Temperatura	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}$	$k$	$R^2$	$k$	$n$	$R^2$
30°	90.32	0.007	0.995	4.21	2.23	0.98
40°	70.39	0.011	0.996	4.73	2.49	0.94
50°	63.88	0.013	0.997	4.61	2.54	0.95

Como se observa en los valores obtenidos, para valores de  $k$  pequeños, el valor de la  $q_{max}$  aumenta, mientras que para valores de  $k$  altos el valor de  $q_{max}$  disminuye, por lo que  $q_{max}$  puede ser interpretada como el total de sitios activos que pueden ser ocupados por el sorbato. Así mismo debido a que las fuerzas que se ejercen solo en la superficie de la molécula la adsorción es en monocapa.

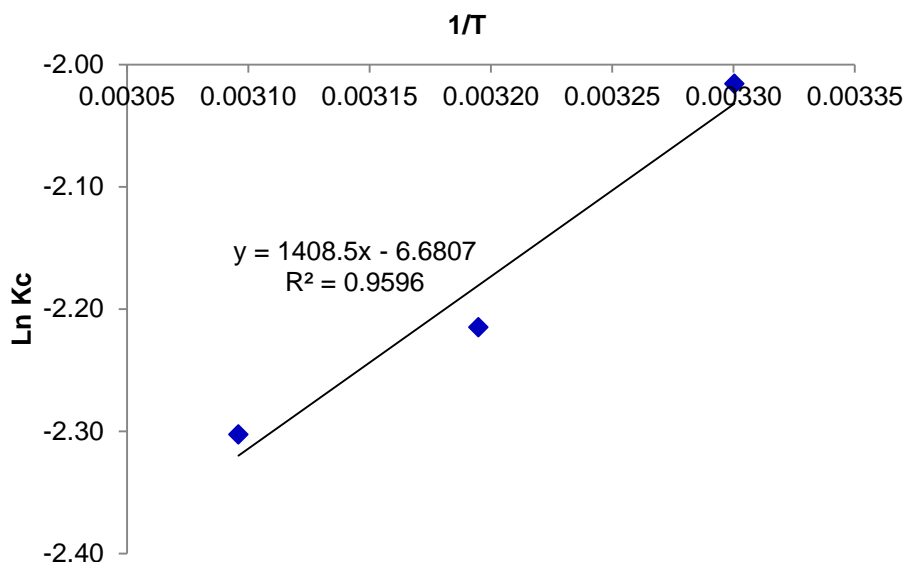
Las características esenciales de una isoterma de Langmuir se pueden expresar en términos de un factor de separación constante adimensional o parámetro de equilibrio,  $R_L$ , que se utiliza para predecir si un sistema de adsorción es favorable ( $0 < R_L \leq 1$ ), desfavorable ( $R_L > 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ) el cual se calcula con la ecuación (7). Los datos resultantes de calcular el  $R_L$  para los experimentos realizados se muestran en la tabla 3.8, por lo que se puede predecir que la adsorción de iones fluoruro mediante las esferas de hidrogel Q-EGDE-PVA es favorable.

**Tabla 3.8.** Parámetro adimensional  $R_L$  de la ecuación de Langmuir.

Temperatura °C	$C_o$	$R_L$ inicial	$C_o$	$R_L$ final
30	1.09	0.99	970.46	0.13
40	1.14	0.99	972.18	0.09
50	1.07	0.99	954.25	0.07

### 3.3. Determinación de los parámetros termodinámicos

La ecuación de Van't Hoff obtenida con la cual se realizó el cálculo de los parámetros termodinámicos se muestra en la figura 3.22



**Figura 3.21.** Ecuación de Van't Hoff.

Con los valores de la pendiente, el intercepto del gráfico y tomando en cuenta la constante de los gases ideales R, se determinó  $\Delta H^\circ$  de adsorción y  $\Delta S^\circ$  de adsorción, con la ecuación (12) se calcula  $\Delta G^\circ$ . En la tabla 3.9 se muestran los valores obtenidos.

**Tabla 3.9.** Parámetros termodinámicos obtenidos

Temperatura (K)	$\Delta G^\circ$ (J/mol)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)
303	5,077	-11,710	-55.5
313	5,763		
323	6,182		

Como se observa, los valores positivos obtenidos para la energía libre de Gibbs indican que el proceso de adsorción es espontáneo. Para la entalpía el valor negativo obtenido muestra que la reacción que se lleva a cabo es exotérmica. Mientras que el valor obtenido para la entropía indica que la reacción es reversible (Pérez N. *et al.*, 2011).

#### 4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos se concluye que:

En la caracterización mediante FTIR de las esferas Q-EGDE-PVA se observan las bandas características de los homopolímeros empleados en la síntesis.

Las micrografías muestran claramente una capa homogénea y poco porosa en la superficie posiblemente producida por el entrecruzamiento. Así como en el interior de la esfera se observa una estructura porosa, la cual le da al material la característica de gran capacidad de absorción de agua; por lo que se clasifica como un hidrogel de alta hidratación.

En el estudio de la capacidad de adsorción, se observó que el hidrogel adsorbe la mayor cantidad de iones fluoruro a pH 3, lo que sugiere que las esferas son protonadas a pH ácido, favoreciendo la adsorción de estos iones.

En las cinéticas de adsorción realizadas a 30, 40 y 50 °C se puede observar que el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio fue a los 120 min, a 200 rpm, con una concentración inicial de 10 mg/L y a un pH inicial de 3; removiéndose 4.61 mg/g hidrogel base seca siendo la mejor temperatura 30 °C, debido a que se llevó a cabo la mayor adsorción de los iones fluoruro.

Así mismo, en los ajustes de los resultados experimentales de las cinéticas de adsorción se concluye que el mejor ajuste es al modelo de pseudo-segundo orden (modelo de Ho) respectivamente, lo cual sugiere que el proceso de adsorción que se lleva a cabo es la quimisorción.

En cuanto a los estudios de equilibrio, se obtuvo que el mejor ajuste es al modelo de Langmuir para las tres temperaturas de 30, 40 y 50°C, debido a lo anterior se sugiere

que el proceso que se lleva a cabo en la adsorción de los iones fluoruro es de monocapa.

De acuerdo a los valores de  $R_L$  obtenidos se puede predecir que la adsorción de iones fluoruro en esferas de hidrogel Q-EGDE-PVA es favorable con una mejor adsorción a 30°C.

Mediante los parámetros termodinámicos estimados para la adsorción del ión fluoruro se puede concluir que el proceso es espontáneo, exotérmica y reversible.

## 5. FUENTES CONSULTADAS

- Abe, I., Iwasaki, S., Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Tanada, S. (2004). Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J. Colloid Interface Sci.* 275(1): 35-39.
- Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H. B., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V. M. (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.
- Banks, D., Reinmann, C., Skarphagen, O., Saether, H., Royset, O. M. (1995). Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters. *Appl. Geochem.* 10(1): 1-16.
- Benavente, M. (2008). Adsorption of metallic ions onto chitosan: Equilibrium and kinetics studies. Tesis de Licenciatura. Royal Institute of Technology. Department of Chemical Engineering and Technology. Division of transport Phenomena. Estocolmo, Suecia.
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. A., Gurny, R. (2004). Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *Eur. J. Pharmac. & Biopharmac.* 57(1) 19-34.
- Bonilla-Petricollet, A., Trejo-Vázquez, R., Márquez-Algara, C. (2002). Análisis del riesgo para la salud pública ocasionado por la exposición a fluoruros en el Estado de Aguascalientes, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.* 18(4): 171-177.



- Bruice, P.Y. (2007). *Química Orgánica*. 5ª. Edición. Pearson, México.
- Carabias, J., Landa, R., Collado, J., Martínez, P. (2006). Los temas críticos del agua. *Agua, medio ambiente y sociedad. Ciencias*. 85(1): 78-79.
- Carhuapoma, B. W., Santiago, C. J. (2005). Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol polivinílico obtenidos por radiación gamma. *Revista Iberoamericana de polímeros*. 6(4): 333-346.
- Chatterjee, S., Woo, S.H. (2009). The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. *Journal of Hazardous Materials*. 164(2-3): 1012–1018.
- Chen, S., Li B., Lin, S., Huang, Y., Zhao, X., Zhang, M., Xia, Y., Fang, X., Wang, J., Hwang, S., Yu, S. (2013). Change of urinary fluoride and bone metabolism indicators in the endemic fluorosis areas of southern china after supplying low fluoride public water. *BMC public health*. 13 (1):156.
- CONAGUA (Comisión Nacional del agua). (2013). “Estadísticas del agua en México, edición 2013”. Editor Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México.
- Coates, J.. (2000). Interpretation of infrared spectra: A practical approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons, Ltd.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*. 30(1):38-70.

- Crini, G., Badot, P.M.. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 33: 399-447.
- Das, N., Pattanaik, P., Das, R. (2005). Defluoradation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *J. Colloid Interface Sci*. 292(1): 1–10.
- Echeverri C. E., Vallejo C., Londoño M. E. (2009). Síntesis y caracterización de hidrogeles de alcohol polivinílico por la técnica de congelamiento/descongelamiento para aplicaciones médicas. *Revista IEA*. 12(1): 59-66.
- Emsley, J. (2011). *Nature's Building Blocks*. Oxford University Press. New York.
- ENOHsa, (Ente Nacional de Obras Hídricas y Saneamiento) (2005) "Fundamentación de la Remoción de Flúor" Editor Secretaria de obras públicas. República de Argentina.
- Fan, X., Parker, D.J., Smith, M.D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low materials. *Water Research*. 37(20): 4929–4937.
- Febrianto, J., Natasia, A. K., Sunarso J., Ju Y. H., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009). Review. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*. 162:616-645.
- Fersman A. (2010). *Geoquímica recreativa*. URSS.

- García-Rivas L., García-Gaitán B., Antonio-Cruz R. C., Zavala-Arce R. E., Granados-García M., Dadó- Lujano I., Reyes- Gómez J., Luna-Bárceñas J. G. (2010). Síntesis y caracterización de esferas de quitosano- EGDE-PVA para la adsorción de Cu(II). *Revista Iberoamericana de polímeros*. 11(7): 541-549.
- Gerente C., Lee V. K., McKay G. (2007). Application of chitosan for the removal from wastewater by adsorption-mechanisms and models review. *Environmental Science and Technology*. (37): 41-127.
- Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: Separation and Purification Technology. 38(1):43-74.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., McKay, G. (2001). Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Science and Technology*. 36 (2): 241-261
- House, J. E. (2007). Principles of chemical kinetics, 2a. Edición. USA. Elsevier.
- Jiménez-Farfán M. D., Hernández-Guerrero J. C., Juárez-López L. A., Jacinto-Alemán L. F., Javier de la Fuente-Hernández (2011). Fluoride Consumption and Its Impact on Oral Health. *Environmental Research and Public Health*.8 (): 148-160.
- Jin, L. y Bai, R. (2002). Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogels beads. *Langmuir*. 18(25): 9765-9770.
- Kamble, S. P., Jagtap, S., Labhsetwar, N. K., Thakare, D., Godfrey, S., Devotta, S., Rayalu, S. S. (2007). Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan. *Chem. Eng. J*. 129 (1-3): 173-180.

- Kandile, N. G., Nasr, A. S. (2014). New hydrogels based on modified chitosan as metal biosorbent agents. 64: 328-333.
- Katime, A. I. A., Katime, T Óscar., Katime, T. Daniel. (2003). Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Ed. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, España.
- Kumar, M., Tripathi, B.P., Shani, V. K. (2009). Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd (II) from wastewater. Journal of Hazardous Materials, 172 (2-3):1041-1048.
- Lárez, C. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. Avances en Química, 1(2): 15-21.
- Leyva Ramos, R., Díaz Flores, P.E., Guerrero Coronado, R. M., Mendoza Barrón, J., Aragón Piña, A. (2004). Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado. Revista de la Sociedad Química de México.48, 196-202.
- Li, N., Bai, R. (2005). A novel amine-shielded surface cross-linking of chitosan hydrogel beads for enhanced metal adsorption performance. Industrial Engineering Chemistry Research. 44(17):6692-6700.
- Li, Y.H., Wang, S., Zhang, X., Wei, J., Xu, C., Luan, Z., Wu, D. (2003). Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. Mater. Res. Bull. 38(3): 469-476.

- Lv, L., He J., Wei M., Evans D.G., Zhou Z.L. (2007). Treatment of high fluoride concentration water by  $MgAlCO_3$  layered double hydroxides, kinetic and equilibrium. *Water Research*. 41(7): 1534-1542.
- Maliyekkal, S., Sharma, A., Philip, L., (2006). Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water. *Water Research*. 40(19): 3497–3506.
- Maron, S. H., Prutton, C. F. (1978). *Fisicoquímica Fundamental*. Editorial Limusa. México, Capítulo 19.
- McCabe, W., Smith C. J. y Harriot P. (1998). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 4ª. Edición. Mc Graw Hill. España.
- McMurry, J. (2012). *Organic Chemistry*. 8a. Edition. Cornell University. Brooks/Cole. USA.
- Meenakshi S., Sundaram C.S., Sukumar R. (2008). Enhanced fluoride sorption by mechanochemically activated kaolinites. *J. Hazard. Mater.* 153(1-2): 164-172.
- Medellin-Castillo, N.A., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Pérez, R., de la Cruz, R. F. G., Aragon-Piña, A., Martínez-Rosales, J. M., Guerrero-Coronado, R. M., Fuentes-Rubio L. (2007). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46(26): 9205–9212.
- Miretzky, P., Fernandez-Cirelli, A. (2011). Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*. 132(4): 231-240.

- Ngah, W. W.S., Kamari, A., Koay, Y.J.,(2004). Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *International Journal of Biological Macromolecules*. 34(3):55-161.
- NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. D. O. F. 15 de agosto de 1994.
- Noyola-Medrano, M.C., Ramos-Leal, J. A., Domínguez-Mariani, E., Pineda-Martínez, L.F., López-Loera, H. y Carbajal, N. (2009). Factores que dan origen al minado de acuíferos en ambientes áridos: caso Valle de San Luis Potosí. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26 (2): 395-410.
- Ortiz-Lucio, E., Antonio-Cruz R., Cruz-Gómez, J., Mendoza-Martínez, A. M., Morales-Cepeda A. B. (2006). Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 7(4): 247-253.
- Papancea, A., Valente, A. J. M., Patachia, S., Miguel, M. G., Lindman, B. (2008). PVA-DNA cryogel membranes: characterization, swelling and transport studies. *Lagmuir*. 24(1): 273-279.
- Pastor de Abraham, A. (2004). Quitina y quitosano: Obtención caracterización y aplicaciones. Resultados de proyecto CYTED IV 14: Obtención de quitina y quitosano a partir de desechos de crustáceos. Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima, Perú. Capítulo 1. 21-65.
- Patachia, S., Baciú, F. (2007). Poly(vinyl alcohol) hydrogels interactions with electrolytes in aqueous solution. *Revue Roumaine de Chimie*. 52(12): 1145-1149.

- Patel A. R., Vavia P. R. (2010). Evaluation of synthesized crosslinked polivinil alcohol as potential disintegrant. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 13(2): 114-127.
- Pedley D. G., Skelley P.J., Tighie B. J. (1980). Hydrogels in biomedical applications. *Brit. Polym. J.* 12(3): 99-110.
- Peng L., Yi Z., Dongfeng W, Ying Xu, Lan L. (2013). Preparation of mixed rare earths modified chitosan for fluoride adsorption. *Journal of rare earths*. 31(8):817.
- Peppas, N. A., Tennehouse, D. (2004). Semicrystalline poly(vinyl alcohol) films and their blends with poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) for drug delivery applications. *Journal Drug Del. Sci. Tech.* 14(4): 291-297.
- Pérez N., González G., 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. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 31(2):168-181.
- Rango, T., Kravchenko, J., Atlaw, B., McCornick, P. G., Jeuland, M., Merola B., Vengosh, (2012). Groundwater quality and its health impact: An assessment of dental fluorosis in rural inhabitants of the Main Ethiopian Rift. *Environment International*. 43:37-47.
- Rinaudo M. (2006). Characterization and properties of some polysaccharides used as biomaterials. *Macromolecular Symp.* 245/246(1): 549-557.
- Ruthven, D. M. (2004). Adsorption (Chemical Engineering). *Encyclopedia of Physical Science and Thenology*. Academic Press. New York. 251-271.

- Sáenz V., Hernández E. Angulo L. S. (2003). Liberación controlada de fármacos. Hidrogeles. Revista Iberoamericana de Polímeros. 4(1):21-91.
- Sánchez, B. A., Sibaja, B. M., Vega- Baudrit, J., Madrigal C. S. (2007). Síntesis y caracterización de hidrogeles de quitosano obtenido a partir del camarón langostino (*Pleuroncodes planipes*) con potenciales aplicaciones biomédicas. Revista Iberoamericana de Polímeros. 8(4): 241-267.
- Silva, M., Oliveira, M., Avelino, M, Fonseca, M., Almeida, R., Silva Filho, E. (2012). Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. Chemical Engineering Journal, 203() : 259-268.
- Smith, J. M. (2001). Ingeniería de la cinética química. México: CECSA.
- Sócrates, G. 2001. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Chartes, West Sussex: 3ª edición. John Wiley and Sons Ltd.
- Sundaram, C. S., Viswanathan, N., Meenakshi, S. (2009). Defluoridation of water using magnesita/chitosan composite. J. Hazard. Mater. 163 (2-3):618-624.
- Swain, S. K., Dey, R. K., Islam, M., Patel, R. K., Jha, U., Patnaik, T., Airoldi, C. (2009). Removal of Fluoride from Aqueous Solution Using Aluminum-Impregnated Chitosan Biopolymer. Separation Science and Technology. 44(9): 2096-2116.
- Thakre, D., Jagtap, D., Bansiwala, A., Labhsetwar, N., Rayalu, S. (2010a). Synthesis of La-incorporated chitosan beads for fluoride removal from water. Journal Fluorine Chemical. 131(3): 373-377.



- Thakre, D., Jagtap, D., Sakhare, N., Labhsetwar, N., Rayalu, S. (2010b). Chitosan based mesoporous Ti-Al binary metal oxide supported beads for defluoridation of water. *Chemical Engineering Journal*. 158(2): 315-324.
- Tomar V., Prasad S., Kumar D. (2013). Adsorptive removal of fluoride from water samples using Zr-Mn composite material. *Microchemical Journal*. 111:116-124.
- Treybal R. E. (2005). *Operaciones de transferencia de masa*. 2ª Edición. Mc Graw Hill. México.
- Vargas, G. Acevedo, J.L., López, J., Romero, J. (2008). Study of cross-linking of gelatin by ethylene glycol diglicidil ether. *Material Letters*. 62(21-22):3656-3658.
- Varma, A. J; Deshpande, S.V. and Kennedy, J. F (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*. 55(1): 77–93.
- Valdivieso, A.L., Bahena, J.L.R., Song, S., Urbina, R.H. (2006). Temperature effect on zeta potential and fluoride adsorption at the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aqueous solution interface. *Journal Colloid Interface Sci*. 298(1):1–5.
- Van Riemsdijk, W.H., Bolt G.H., Koopal, L.K., Blaakmeer, J. (1986). Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science*. 109(1): 219-218.
- Van Riemsdijk, W.H., de Wit, J. C. M., Koopal, L.K., Bolt G.H. (1987). Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science*. 116(2): 512-522.

- Vicent Vela M. C., Alvarez Blanco S., Zaragoza Carbonell J. L. (2006) Principales polímeros comerciales. 1ª Edición. Universidad polimérica de Valencia. Servicios de Publicación. España.
- Victorica-Almeida J. L. (2002). Estudio de tres procesos para la reducción del contenido de fluoruros en aguas de abastecimiento público y su efecto sobre la remoción de arsénico. Memorias de XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún México. 1-6
- Vijaya, Y., Krishnaiah, A. (2009). Sorptive response profile of chitosan coated silica in the defluoridation of aqueous solution. J. Chem. 6(3):713-724.
- Viswanathan, N., Meenakshi, S. (2008). Enhanced fluoride sorption using La (III) incorporated carboxylated chitosan beads. J. Colloid Interface Sci. 322 (2):375-383.
- Viswanathan, N., Meenakshi, S. (2009). Synthesis of Zr(IV) entrapped chitosan polymeric matrix for selective fluoride sorption. Colloids Surf. B. 72(1):88-93.
- Viswanathan, N., Meenakshi, S. (2010). Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. J. Hazard. Mater. 178 (1-3): 226-232.
- Viswanathan, N., Sundaram, C. S., Meenakshi, S. (2009). Sorption behavior of fluoride on carboxylated cross-linked chitosan beads. Colloids Surf. B. 68 (1):48-54.
- Viswanathan, N., Sundaram, C. S., Meenakshi, S. (2009a). Removal of fluoride from aqueous solution using protonated chitosan beads. J. Hazard. Mater. 161 (1):423-430.

- Viswanathan, N., Sundaram, C. S., Meenakshi, S. (2009b). Development of multifunctional chitosan beads for fluoride removal. *J. Hazard. Mater.* 167 (1-3):325-333.
- Wang, Y., Reardon, E. J. (2001). Activation and regeneration of soil sorbent for defluoridation of drinking water. *Appl. Geochem.* 16(5): 531-539.
- Wiesendanger R. (1994). *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications.* Universidad de Cambridge.
- Yui, T., Imada, K., Okuyama, K., Obata, Y., Suzuki, K., Ogawa, K. (1994). Molecular and cristal structure of the anhydrous form of chitosan. *Macromolecules* 27(26):7601–7605.
- Zhang, M., Haga, A., Sekiguchi, H., Hirano, S. (2000). Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombyx mori*) pupa exuvia. *Int. J. Biol. Macromol.* 27(): 99-105.