

**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**

**Facultad de Ingeniería**

**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**Síntesis y caracterización de hidrogeles y xerogeles para  
la remoción de bromuros y fluoruros de soluciones  
acuosas**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Maestría en Tecnología y Gestión del Agua

Presenta:

**Ing. Itzia Rodríguez Méndez**

**Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo**

**Dra. Elizabeth Isaacs Páez**

**Dr. Hermann Rocha Escalante**

**Dra. María Elena García Arreola**

**Dr. Antonio Aragón Piña**

San Luis Potosí, S. L. P.

Octubre de 2019



---

---

## Agradecimientos

*“Los químicos son una clase extraña de mortales, estimulados por un impulso casi insano buscando su placer entre humo y vapor, hollín y flama, venenos y olores pero aún entre todos estos males parecemos vivir tan dulcemente, que podríamos morir si cambiásemos estos lugares por el reino máspreciado del universo.”*

Becker 1668

A mi mamá que me tuvo durante nueve meses en su vientre, me formó, me alimentó y me cuidó sin importarle si algún día yo podría regresarle tan sólo un poco de lo que ella me dio, esa mujer valiente, trabajadora y hermosa que de no ser por sus regaños y consejos no me encontraría hoy en donde estoy.

A mi papá que me enseñó a andar por el mundo con la escuela de la vida, que me ayudó a realizar los mejores trabajos escolares aún sin tener preparación, que me llevó a viajar y conocer lugares maravillosos de México, gracias por mostrarme que la vida se disfruta. Tu partida me dejó un gran dolor, sin embargo sé que a cada paso que doy estarás conmigo siempre, disfruta de tu último viaje que pronto te alcanzo.

A mis hermanos que son mis amigos, mis confidentes, mis guardaespaldas, a ustedes dos gracias por andar el camino primero para mostrarme en donde no hay que pisar y aun así dejarlo a mi elección, por darme un hombro en donde llorar, por sacarme de quicio de vez en cuando y por hacerme fuerte.

A mi cuñada que sin pedirlo ni esperarlo se ha convertido en una hermana y que dio vida a quien hasta ahora es la luz de mis ojos, mi sobrina.

A mi novio que siempre me alentó a seguir adelante y estuvo ahí para levantarme cuantas veces fue necesario. Por su apoyo, comprensión y sobre todo paciencia.

Esta tesis con todo el esfuerzo y empeño que puse en ella va para todos ustedes que estuvieron ahí en mis peores momentos.

---

---

### **Agradecimientos por apoyo técnico**

Al Dr. Raúl González García por su apoyo en la elaboración del diseño de experimentos y su análisis.

Al Dr. Antonio Aragón Piña y a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por su cooperación y realización de análisis de microscopia electrónica de barrido y dispersión de rayos X.

A la Dra. Elizabeth D. Isaacs Páez por su apoyo en la realización de los análisis termogravimétricos.

A la Dra. Adriana Isabel Moral Rodríguez por su apoyo en el análisis de fisisorción de nitrógeno.

A la Q.F.B. Thalía S. Cadena González y la Q.F.B. Alma Guadalupe de Lira Santillán por su apoyo en el análisis de calidad de muestras de agua.

A la Q. Laura Hernández de la Rosa y la Q. Korina Loredó Martínez por el análisis elemental de muestras.

### **Agradecimientos a las instituciones:**

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Facultad de Ingeniería  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)  
Proyectos No. CB 286990-2016 y PN-3947-2016  
Beca No. 490835

<b>Índice de Figuras</b> .....	8
<b>Índice de Tablas</b> .....	13
<b>Nomenclatura</b> .....	16
<b>Resumen</b> .....	17
<b>Introducción</b> .....	19
<b>1. Antecedentes sobre la contaminación del agua por bromuros y fluoruros, los métodos de remoción de contaminantes, los hidrogeles y los xerogeles</b> .....	22
<b>1.1 Contaminación del agua</b> .....	22
1.1.1 Problemática ambiental.....	23
1.1.2 Implicaciones a la salud .....	25
1.1.3 Fuentes de contaminación .....	25
1.1.4 Tipos de contaminantes presentes en el agua.....	29
1.1.5 Métodos de remoción de contaminantes .....	33
<b>1.2 Bromuros</b> .....	37
1.2.1 Química. Propiedades y usos .....	37
1.2.2 Efectos a la salud.....	37
1.2.3 Legislación .....	38
1.2.4 Problemática Ambiental .....	39
1.2.5 Métodos de remoción.....	40
<b>1.3 Fluoruros</b> .....	41
1.3.1 Química. Propiedades y usos .....	41
1.3.2 Salud.....	41
1.3.3 Legislación .....	42
1.3.4 Problemática ambiental.....	42
1.3.5 Métodos de remoción.....	43
<b>1.4 Fundamentos de adsorción</b> .....	44
1.4.1 Isotermas de adsorción.....	45
1.4.2 Materiales adsorbentes .....	48
<b>1.5 Geles</b> .....	50
1.5.1 Hidrogeles.....	51
1.5.2 Xerogeles.....	55
<b>1.6 Diseño de experimentos</b> .....	57

1.6.1 Superficie de respuesta .....	59
<b>1.7 Objetivo General .....</b>	<b>61</b>
<b>1.7.1 Objetivos Específicos .....</b>	<b>61</b>
<b>2. Síntesis y caracterización de hidrogeles mediante entrecruzamiento .....</b>	<b>62</b>
<b>2.1 Introducción .....</b>	<b>62</b>
<b>2.2 Metodología experimental .....</b>	<b>68</b>
2.2.1 Reactivos .....	68
2.2.2 Diseño de experimentos combinado .....	68
2.2.3 Síntesis de hidrogeles .....	71
2.2.4 Análisis por espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR).....	72
2.2.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	72
2.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	72
2.2.7 Punto de carga cero .....	73
2.2.8 Porcentaje de hinchamiento (%H) y grado de hidratación (GH) .....	73
<b>2.3 Discusión de resultados .....</b>	<b>74</b>
2.3.1 Diferencias morfológicas de los hidrogeles.....	74
2.3.2 Análisis por espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR).....	78
2.3.3 Análisis por microscopia electrónica de barrido .....	84
2.3.4 Análisis termogravimétrico .....	85
2.3.5 ANOVA del punto de carga cero (PCC) .....	86
2.3.6 ANOVA del porcentaje de hinchamiento (%H) y grado de hidratación (GH).....	91
<b>2.4 Conclusiones.....</b>	<b>100</b>
<b>3. Optimización de parámetros mediante diseño de experimentos para la adsorción de bromuros y fluoruros usando hidrogeles.....</b>	<b>102</b>
<b>3.1 Introducción .....</b>	<b>102</b>
<b>3.2 Metodología experimental .....</b>	<b>104</b>
3.2.1 Reactivos .....	104
3.2.2 Capacidades de adsorción de bromuros y fluoruros en agua e isothermas de adsorción .....	104
3.2.3 Determinación de la concentración de bromuros en agua .....	107
3.2.4 Determinación de la concentración de fluoruros en agua .....	108
<b>3.3 Discusión de resultados.....</b>	<b>108</b>

3.3.1 ANOVA para la adsorción de bromuros en agua .....	108
3.3.2 ANOVA para la adsorción de fluoruros en agua .....	115
3.3.3 Modelos de isothermas de adsorción de bromuros y fluoruros sobre hidrogel .....	120
3.3.4 Optimización de las capacidades de adsorción .....	124
3.3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido .....	124
3.3.6 Análisis ATR-FTIR .....	127
3.3.7 Análisis termogravimétrico .....	128
3.3.8 Relación de propiedades mecánicas y fisicoquímicas del hidrogel con las capacidades de adsorción de aniones. ....	130
<b>3.4 Conclusiones.....</b>	<b>133</b>
<b>4. Síntesis y caracterización de xerogel mediante polimerización coloidal y su aplicación en la adsorción de bromuros y fluoruros.....</b>	<b>135</b>
<b>4.1 Introducción .....</b>	<b>135</b>
<b>4.2 Metodología experimental.....</b>	<b>136</b>
4.2.1 Reactivos .....	136
4.2.2 Síntesis de xerogel por polimerización coloidal y carbonización .....	137
4.2.3 Caracterización de xerogel por ATR-FTIR, TGA, MEB, EDS, PCC y fisorción de N <sub>2</sub> .....	138
4.2.4 Capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros en agua e isothermas de adsorción .....	140
4.2.5 Determinación de la concentración de bromuros y fluoruros en agua .	140
<b>4.3 Discusión de resultados.....</b>	<b>140</b>
4.3.1 Diferencias morfológicas de los xerogel .....	140
4.3.2 Propiedades de textura y análisis EDAX.....	141
4.3.3 Propiedades fisicoquímicas y de textura .....	146
4.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	147
4.3.5 Análisis ATR-FTIR .....	150
4.3.6 Adsorción de bromuros y fluoruros en solución acuosa sobre xerogel .....	151
4.3.7 Mecanismo de adsorción .....	155
<b>4.4 Conclusiones.....</b>	<b>157</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>159</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>160</b>

---

---

<b>Apéndice</b> .....	176
A. Preparación de ácido acético .....	176
B. Preparación de quitosano .....	177
C. Preparación de reticulante .....	177
D. Preparación buffer de fosfatos .....	179
E. Preparación solución patrón de NaBr .....	180
F. Preparación de solución ISA .....	181
G. Calibración del electrodo de bromuros .....	181
H. Preparación solución patrón de NaF .....	181
I. Preparación de solución TISAB .....	182
J. Calibración del electrodo de fluoruros .....	182

---

---

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b>	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso a diferentes pH y T= 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Freundlich (Medellin y cols., 2007)	46
<b>Figura 1.2</b>	Isotermas de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre organobentonita a varios pH y T = 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir (Leyva y cols., 2008)	47
<b>Figura 1.3</b>	Isotermas de adsorción de PCF en solución acuosa sobre varios carbones activados a T = 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke (Leyva y cols., 2002)	48
<b>Figura 1.4</b>	Diversas aplicaciones potenciales de los geles (Draper y Adams, 2017)	51
<b>Figura 1.5</b>	Estructura de un hidrogel y sus posibles entrecruzamientos (Ullah y cols., 2015)	53
<b>Figura 1.6</b>	Representación esquemática de la interacción resorcinol-formaldehído (Wickenheisser y cols., 2015)	55
<b>Figura 2.1</b>	Entrecruzamiento de dos cadenas de quitosano con una de TPP (Bhumkar y Pokharkar, 2006)	64
<b>Figura 2.2</b>	Reacción de entrecruzamiento quitosano/formaldehído (Singh y cols., 2006)	65
<b>Figura 2.3</b>	Representación gráfica de la superficie de respuesta (Montgomery, 2004)	67
<b>Figura 2.4</b>	Diferencias morfológicas de los hidrogeles 15, 16 y 34 de acuerdo con la fracción de Form/TPP	76
<b>Figura 2.5</b>	Diferencias morfológicas de los hidrogeles 36, 37 y 39 de acuerdo con la concentración de polímero	77
<b>Figura 2.6</b>	Diferencias morfológicas de los hidrogeles 11, 15 y 39 de acuerdo con la concentración de reticulante	78
<b>Figura 2.7</b>	Espectros que muestran el quitosano sin reticular y sus entrecruzamientos con Form y TPP a diferentes fracciones	79



---

	en peso correspondientes a los experimentos 15, 16, 34 y 31	
<b>Figura 2.8</b>	Espectros al infrarrojo de los hidrogeles con 1.0, 2.0 y 3.0 % (p/v) de polímero con 1.0 en fracción peso de Form correspondientes a los experimentos 36,37 y 39	81
<b>Figura 2.9</b>	Espectros al infrarrojo de los hidrogeles con 3.0, 5.5 y 10 % (p/v) de reticulante con 1.0 en fracción peso de Form correspondientes a los experimentos 11, 15 y 39	82
<b>Figura 2.10</b>	Espectros al infrarrojo de los hidrogeles con 1.0 y 2.0 % (p/v) de quitosano con 1.0 en fracción peso de Form correspondientes a los experimentos 3 y 31	83
<b>Figura 2.11</b>	Espectros de hidrogeles con 1.0 y 10.0 %p de reticulante con 0.0 en fracción de Form correspondientes los experimentos 29 y 5	83
<b>Figura 2.12</b>	Micrografías de MEB a) Experimento 2, Form 0.0, 200x. b) Experimento 2, Form 0.0 2000x. c) Experimento 15, Form 1.0, 200x. d) Experimento 15, Form 1.0 2000x	84
<b>Figura 2.13</b>	Curva de velocidad de pérdida de peso del hidrogel número 15	86
<b>Figura 2.14</b>	Correlación entre los valores predichos y actuales para el PCC	90
<b>Figura 2.15</b>	Efecto de la fracción de formaldehído vs la concentración de polímero sobre el PCC de los hidrogeles	91
<b>Figura 2.16</b>	Correlación entre los valores predichos y actuales para el %H	95
<b>Figura 2.17</b>	Efecto de la fracción de formaldehído vs la concentración de polímero sobre el %H de los hidrogeles	96
<b>Figura 2.18</b>	Correlación entre los valores predichos y actuales para el GH	99
<b>Figura 2.19</b>	Efecto de la fracción de formaldehído vs la concentración de polímero sobre el GH de los hidrogeles	100

---

<b>Figura 3.1</b>	Sistema Adsorbedor de Lote. 1) Flotador plástico, 2) viales con solución y muestra de hidrogel, 3) agua en recirculación a 25 °C, 4) recirculador, 5) termómetro, 6) baño termostático	105
<b>Figura 3.2</b>	Correlación entre los valores predichos y actuales para la $q_{Br^-}$	113
<b>Figura 3.3</b>	Efecto de la fracción de formaldehído en peso (0.0-1.0) y la concentración de polímero (1.0-3.0 % p/v) sobre la capacidad de adsorción de bromuros de los hidrogeles sintetizados	114
<b>Figura 3.4</b>	Correlación entre los valores predichos y actuales para la $q_{F^-}$	118
<b>Figura 3.5</b>	Efecto de la fracción de formaldehído e peso (0.0-1.0) y la concentración de polímero (1.0-3.0 % p/v) sobre la capacidad de adsorción de $F^-$ de los hidrogeles sintetizados	119
<b>Figura 3.6</b>	Isotermas de adsorción de bromuro y fluoruro sobre el hidrogel 15 a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir	122
<b>Figura 3.7</b>	Imágenes de MEB, experimento 15 antes y después de someterse a adsorción con bromuros y fluoruros	125
<b>Figura3.8</b>	Análisis EDS del hidrogel 15 después de la adsorción de bromuros	126
<b>Figura 3.9</b>	Análisis EDS del hidrogel 15 después de la adsorción de fluoruros	126
<b>Figura 3.10</b>	Espectros al infrarrojo del hidrogel 15 antes y después de someterse a la adsorción de bromuros y fluoruros	128
<b>Figura 3.11</b>	Curva de velocidad de pérdida de peso del hidrogel 15 antes y después de la adsorción con bromuros y fluoruros	129
<b>Figura 3.12</b>	Curva de velocidad de pérdida de peso (%) del hidrogel 15 antes y después de la adsorción con bromuros y fluoruros	130
<b>Figura 3.13</b>	Correlación entre % H y la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros	132

<b>Figura 3.14</b>	Correlación entre el PCC y la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros	133
<b>Figura 4.1</b>	Diferencias morfológicas de los xerogeles. a) M/R=0.5, b) M/R=1.0, c) M/R=2.0	141
<b>Figura 4.2</b>	Xerogel M/R=0.5 carbonizado a a) 400, b) 450 y c) 550 °C	141
<b>Figura 4.3</b>	Micrografías de MEB de xerogeles a 1000x. a) M/R=0.5, b) M/R=1.0, c) M/R=2.0	142
<b>Figura 4.4</b>	Microanálisis por EDS de los xerogeles; a) M/R=0.5, b) M/R=1.0, c) M/R=2.0	143
<b>Figura 4.5</b>	Micrografías del xerogel M/R=0.5 carbonizados a diferentes temperaturas a 1000x. a) sin carbonizar b) 400 °C, c) 500 °C, d) 550 °C	144
<b>Figura 4.6</b>	Microanálisis por EDS de los xerogeles; a) M/R=0.5 400, b) M/R=0.5 500, c) M/R=0.5 550	145
<b>Figura 4.7</b>	Curva de velocidad de pérdida de peso de los xerogeles M/R =0.5, M/R =1.0 y M/R =2.0	147
<b>Figura 4.8</b>	Curva de velocidad de pérdida de peso (%) de los xerogeles M/R =0.5, M/R =1.0 y M/R =2.0	148
<b>Figura 4.9</b>	Curva de velocidad de pérdida de peso de los xerogeles M/R =0.5 400, M/R =0.5 500, M/R =0.5 550	149
<b>Figura 4.10</b>	Curva de velocidad de pérdida de peso (%) de los xerogeles M/R =0.5 400, M/R =0.5 500, M/R =0.5 550	150
<b>Figura 4.11</b>	Espectros al infrarrojo de los xerogeles M/R =0.5, M/R =1.0 y M/R =2.0	151
<b>Figura 4.12</b>	Isoterma de adsorción de bromuro sobre xerogeles a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir	153
<b>Figura 4.13</b>	Isoterma de adsorción de fluoruros sobre xerogeles a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Freundlich	154

---

<b>Figura 4.14</b>	Micrografías de MEB del xerogel a) M/R =2.0, b) M/R =2.0 bromuros y c) M/R =2.0 fluoruros	155
<b>Figura 4.15</b>	Microanálisis por EDS y composición química del xerogel M/R =2.0; a) bromuros b) fluoruros	156
<b>Figura 4.16</b>	Espectros al infrarrojo del xerogel M/R =2.0 antes y después de la adsorción con bromuros y fluoruros	157

---

---

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.1</b>	Calidad del agua de acuerdo con la DQO por regiones hidrológico-administrativas (CONAGUA, 2016)	23
<b>Tabla 1.2</b>	Desechos industriales, aplicación y efectos a la salud (Clemente y cols., 2013)	27
<b>Tabla 1.3</b>	Metales y metaloides contaminantes, sus efectos a la salud y sus fuentes de contaminación (Vu y cols., 2017)	30
<b>Tabla 1.4</b>	Tipos de patógenos y su riesgo a la salud (Cahoon, 2019)	31
<b>Tabla 1.5</b>	Ventajas y desventajas de métodos empleados para la remoción de contaminantes del agua	35
<b>Tabla 1.6</b>	Adsorbentes y algunos contaminantes que remueven en soluciones acuosas (Karmakar y cols., 2017)	49
<b>Tabla 1.7</b>	Clasificación de los tamaños de poro (Escalona y cols., 2009).	56
<b>Tabla 2.1</b>	Reactivos utilizados en la síntesis de hidrogeles	68
<b>Tabla 2.2</b>	Factores y niveles considerados para el diseño de experimentos	69
<b>Tabla 2.3</b>	Diseño de experimentos para la síntesis de hidrogeles	70
<b>Tabla 2.4</b>	Condiciones de síntesis de los experimentos 15, 16 y 34	75
<b>Tabla 2.5</b>	Condiciones de síntesis de los experimentos 36, 37 y 39	76
<b>Tabla 2.6</b>	Condiciones de síntesis de los experimentos 11, 15 y 39	77
<b>Tabla 2.7</b>	Determinación del PCC de los hidrogeles	87

---

---

<b>Tabla 2.8</b>	ANOVA para la superficie de respuesta de PCC	88
<b>Tabla 2.9</b>	ANOVA para los parámetros de respuesta del PCC	89
<b>Tabla 2.10</b>	Resultados de la determinación del %H para hidrogeles	92
<b>Tabla 2.11</b>	ANOVA para la superficie de respuesta del %H	93
<b>Tabla 2.12</b>	ANOVA para los parámetros de respuesta del %H	94
<b>Tabla 2.13</b>	Resultados de la determinación del GH para hidrogeles	97
<b>Tabla 2.14</b>	ANOVA para la superficie de respuesta del GH	98
<b>Tabla 2.15</b>	ANOVA para los parámetros de respuesta del GH	99
<b>Tabla 3.1</b>	Capacidad de adsorción de bromuros sobre hidrogeles	110
<b>Tabla 3.2</b>	ANOVA para la superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de bromuros	111
<b>Tabla 3.3</b>	ANOVA para los parámetros de respuesta de la capacidad de adsorción para bromuros	112
<b>Tabla 3.4</b>	Capacidad de adsorción de fluoruros sobre hidrogeles	116
<b>Tabla 3.5</b>	ANOVA para la superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruros	117
<b>Tabla 3.6</b>	ANOVA para los parámetros de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruros sobre hidrogeles	118
<b>Tabla 3.7</b>	Evaluación del pH de la adsorción de fluoruros sobre hidrogeles	121

---

<b>Tabla 3.8</b>	Valores de las constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de bromuro y fluoruro sobre hidrogeles a pH=5 y T=25 °C	121
<b>Tabla 3.9</b>	Cantidad de masa necesaria para la remoción de bromuros y fluoruros en 1 L de agua.	123
<b>Tabla 3.10</b>	Trabajos previos de la remoción de bromuros y fluoruros sobre diferentes materiales.	123
<b>Tabla 3.11</b>	Condiciones óptimas de síntesis para hidrogeles y la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros sobre el hidrogel 15	124
<b>Tabla 3.12</b>	Resultados del diseño de experimentos con las respuestas de $q_{Br^-}$ , $q_{F^-}$ , PCC, %H y GH	131
<b>Tabla 4.1</b>	Reactivos utilizados en la síntesis de xerogeles	136
<b>Tabla 4.2</b>	Xerogeles con diferentes relaciones molares R/M	137
<b>Tabla 4.3</b>	Xerogeles con diferente carbonización	138
<b>Tabla 4.4</b>	Propiedades de textura y fisicoquímicas de los xerogeles	146
<b>Tabla 4.5</b>	Valores de las constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de bromuro sobre el xerogeles	152
<b>Tabla 4.6</b>	Valores de las constantes de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de fluoruros sobre el xerogeles	152

---

---

## Nomenclatura

A	=	Variable de mezcla Form
B	=	Variable de mezcla TPP
C	=	Variable de proceso $C_{Pol}$
$C_{Pol}$	=	Concentración de polímero
$C_{Ret}$	=	Concentración de reticulante
D	=	Variable de proceso $C_{Ret}$
E	=	Variable de proceso $t_{cto}$
Form	=	Formaldehído
GH	=	Grado de hidratación
GL	=	Grados de libertad
M/R=0.5	=	Relación molar melamina/resorcinol=0.5
M/R=1.0	=	Relación molar melamina/resorcinol=1.0
M/R=2.0	=	Relación molar melamina/resorcinol=2.0
M/R=0.5 400	=	Relación molar melamina/resorcinol=0.5 carbonizado a 400 °C
M/R=0.5 450	=	Relación molar melamina/resorcinol=0.5 carbonizado a 450 °C
M/R=0.5 550	=	Relación molar melamina/resorcinol=0.5 carbonizado a 500 °C
PCC	=	Punto de carga cero
RF	=	Xerogel de Resorcinol/Formaldehído
RFM	=	Xerogel de Resorcinol/Formaldehído/Melamina
$t_{cto}$	=	Tiempo de contacto
TPP	=	Tripolifosfato
%H	=	Porcentaje de hinchamiento



---

---

## Resumen

El consumo de agua con exceso de fluoruro es uno de los principales contaminantes que causa enfermedades en etapa infantil relacionadas con el desarrollo del tejido, incluso puede afectar también el nivel de aprendizaje. Por otro lado, los bromuros al entrar en contacto con el cloro al desinfectar el agua, forman compuestos químicos que son asociados con la aparición de cáncer. Los hidrogeles preparados a partir de quitina y quitosano han sido probados para la remoción de aniones como arsénico, fosfato, sulfato y molibdato. En este trabajo, se realizó la síntesis de hidrogeles de quitosano entrecruzados mediante enlaces iónicos y covalentes empleando tripolifosfato de sodio (TPP) y formaldehído, respectivamente. La síntesis de los hidrogeles se realizó utilizando un diseño de experimentos combinado D-Optimal con 2 variables de mezcla A y B las cuales representan la fracción de tripolifosfato de sodio (TPP) y la de formaldehído (Form), respectivamente y 3 variables de proceso: C-Concentración de polímero ( $C_{Pol}$ ), D-Concentración de reticulante ( $C_{Ret}$ ) y E-Tiempo de contacto ( $t_{cto}$ ). Los materiales sintetizados se analizaron para determinar la capacidad ( $q$ ) para remover  $Br^-$  y  $F^-$ , el punto de carga cero (PCC), el porcentaje de hinchamiento (%H) y el grado de hidratación (GH). También, se caracterizaron por espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR) y microscopia electrónica de barrido (MEB) pudiendo corroborar el entrecruzamiento del quitosano con el formaldehído y el TPP así como la presencia de los aniones adsorbidos en la superficie. De acuerdo al ANOVA ( $p < 0.05$ ) la variable B resultó significativa para la capacidad de adsorción de  $F^-$ , las variables C y D para la capacidad de adsorción de  $Br^-$ , para el PCC ninguna variable principal resultó significativa, para el %H la variable D resultó ser significativa y para el GH las variables B, C, D y E. La máxima capacidad de adsorción experimental para  $F^-$  y  $Br^-$  fueron de 2.11 mg/g y 2.13 mg/g, respectivamente. Las condiciones óptimas de síntesis fueron: 1.0 en fracción en peso de formaldehído, 2.2 % (p/v) en concentración de quitosano, 2.8 % (p/v) en concentración de reticulante y 10 min de tiempo de contacto para la adsorción de  $Br^-$  y para la adsorción de  $F^-$  1.0 en fracción en peso de formaldehído, 2.1 % (p/v) en concentración de quitosano, 5.5 % (p/v) en

---

---

concentración de reticulante y 10 min de tiempo de contacto. Se concluyó que los hidrogeles son una alternativa de bajo costo y fácil implementación.

Además, se prepararon xerogeles con una mezcla de Resorcinol/Formaldehído/Melamina (RFM) con distintas relaciones molares de Melamina/Resorcinol (M/R) para aumentar sus grupos nitrogenados, con la finalidad de que con esto se incrementara la remoción de aniones de bromuros y fluoruros. Las relaciones fueron M/R=0.5, M/R=1.0 y M/R=2.0. El xerogel M/R=0.5 sometió a carbonización a 400, 500 y 550 °C para aumentar el área específica y la porosidad. Las isothermas de adsorción correspondieron a la isoterma de Langmuir para la adsorción de bromuros y para la adsorción de fluoruros, los datos experimentales se ajustaron mejor a la ecuación de Freundlich. Los resultados de adsorción revelaron que, en promedio, la capacidad de adsorción de bromuros del xerogel M/R=1.0 es dos veces mayor que la del xerogel M/R=0.5, mientras que el xerogel M/R=2.0 tiene una capacidad de adsorción 1.5 veces mayor que el xerogel M/R=1.0. Por otro lado, las isothermas de adsorción de fluoruros mostraron que, en promedio, el xerogel M/R=1.0 tiene una capacidad de adsorción dos veces mayor que el xerogel M/R=0.5, mientras que la capacidad de adsorción del xerogel M/R=2.0 es 1.1 veces mayor al xerogel M/R=1.0. Además, los resultados de EDS muestran que el porcentaje de nitrógeno en los xerogeles aumentó considerablemente del xerogel M/R=0.5 al xerogel M/R=2.0. El área específica de los xerogeles aumentó conforme se aumentó la temperatura de carbonización de 400, 450 y 550 °C obteniendo 11.77, 236.6 y 377.82 m<sup>2</sup>/g respectivamente, sin embargo el contenido de nitrógeno disminuyó notablemente conforme se aumentó la temperatura de carbonización de 400 a 450 °C y resultando no cuantificable en el xerogel carbonizado a 550 °C. Debido a la anterior los xerogeles carbonizados no resultaron viables para la adsorción de bromuros y fluoruros. La presencia de los grupos nitrogenados y los aniones se pudo verificar mediante las técnicas de ATR-FTIR, MEB y EDS.

---

---

# Introducción

---

---

En el presente trabajo se estudió la síntesis de hidrogeles y xerogeles mediante entrecruzamiento covalente y iónico y polimerización coloidal, respectivamente, así como su caracterización para la determinación de propiedades de textura y fisicoquímicas.

Los fluoruros causan enfermedades graves en la salud humana, principalmente en niños que están desarrollando el tejido óseo, teniendo consecuencias a corto y largo plazo por el consumo de agua con un exceso de fluoruros, afectando también sus habilidades cognitivas. Por otro lado, los bromuros son aniones que, al entrar en contacto con el cloro por medio de la desinfección del agua, forman productos químicos asociados con la aparición de cáncer.

Existen métodos fisicoquímicos para remover diversos contaminantes del agua como metales pesados, colorantes y fármacos. Algunos de los métodos fisicoquímicos son la precipitación con sales, electrocoagulación, ósmosis inversa y la adsorción. Osagie y Owabor (2015) utilizaron arcilla natural para la adsorción de benceno a un pH de 5.5 obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 37.6 mg/g. Abu y Moussab (2004) utilizaron las tecnologías de ósmosis inversa y nanofiltración para la remoción de Cu(II) y Cd(II) obteniendo eficiencias de remoción mayores al 97 %.

Los métodos de adsorción con materiales adsorbentes tradicionales como la alúmina, el carbón activado, las zeolitas y las arcillas son efectivos para la remoción de contaminantes en soluciones acuosas. Aunque han sido ampliamente utilizados, para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos tienen desventajas. Por ejemplo, el carbón activado a pesar de ser un material de bajo costo de producción tiene un alto costo de regeneración. Las zeolitas sintéticas son más efectivas en la remoción de ciertos contaminantes que las naturales, sin embargo, el costo de éstas es mayor. Peri y cols. (2004) utilizaron zeolita natural para la remoción de Zn(II), Cu(II) y Pb(II) obteniendo una máxima capacidad de adsorción de 5.9, 3.1 y 13.7 mg/g, respectivamente. Por otro lado, He y cols. (2015) sintetizaron una zeolita a partir de la ceniza de la combustión de carbón y la utilizaron para la remoción de

---

---

Pb(II) y Cu(II) obteniendo una máxima capacidad de adsorción de 56.1 y 65.7 mg/g, respectivamente, aumentando la efectividad de la remoción de la zeolita natural. Por su parte, Fungaro y cols. (2010) utilizaron una zeolita sintetizada a partir de ceniza de carbón para la remoción de azul de metileno obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 1.28 mg/g, siendo esta capacidad de adsorción menor a la capacidad que se obtuvo en la adsorción de metales.

Actualmente, se han implementado nuevos materiales con el fin de obtener mejores resultados en la capacidad de adsorción, operación y costos. Uno de los materiales de reciente uso son los hidrogeles que cuentan con propiedades tales como un alto grado de hinchamiento, se les pueden añadir sitios ácidos o básicos y se pueden elaborar a partir de polímeros de origen natural. Por otro lado, los xerogeles no cuentan con la propiedad de hinchamiento, sin embargo, se han caracterizado por ser materiales porosos con gran área superficial.

Los hidrogeles y xerogeles sintetizados en este estudio se caracterizarán para conocer sus propiedades físicas, químicas y de textura, estudiando los equilibrios de adsorción de fluoruros y bromuro, además relacionándolos con las condiciones de síntesis de los materiales. Estas propiedades se evaluaron empleando diversas técnicas entre las que se encuentran ATR-FTIR, MEB, EDS, TGA, fisorción de N<sub>2</sub>, PCC y grado de hinchamiento.

Por lo anterior, en este trabajo se planteó un diseño experimental combinado para la síntesis de hidrogeles, relacionando las variables de síntesis (concentración de polímero y reticulante y el tiempo de síntesis o contacto) con las capacidades de adsorción de estos materiales para remover bromuros y fluoruros de soluciones acuosas. Mediante el análisis de varianza (ANOVA) se logró identificar las variables de síntesis que afectan las capacidades de adsorción.

En el caso de los xerogeles, estos se sintetizarán empleando una relación molar de resorcinol y formaldehído, establecida de acuerdo con la bibliografía y funcionalizándolos con melamina para mejorar su capacidad de remoción de aniones.

Particularmente en este estudio, se tiene el interés de generar hidrogeles y xerogeles que son materiales alternativos con mayor resistencia mecánica, de bajo

---

---

costo y vida duradera, para remover contaminantes del agua, en específico, aniones como bromuros y fluoruros.

---

---

# **1. Antecedentes sobre la contaminación del agua por bromuros y fluoruros, los métodos de remoción de contaminantes, los hidrogeles y los xerogeles**

---

---

## **1.1 Contaminación del agua**

Se considera que el agua está contaminada cuando elementos físicos, químicos o biológicos producen efectos negativos cambiando su apariencia, olor o sabor (Schweitzer y Noblet, 2017). La identificación de aguas contaminadas se vuelve complicada cuando la contaminación es de manera intermitente o sus características físicas no se ven afectadas (Singh y cols., 2017).

Las características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas del agua subterránea son alteradas debido a las actividades antropogénicas como la urbanización, la industria y la agricultura. Las aguas residuales que se generan por estas actividades son fuente de varios tipos de contaminantes como patógenos, metales y compuestos orgánicos e inorgánicos (Abdalla y Khalil, 2018).

Debido a lo anterior, es necesario determinar la calidad del agua mediante la caracterización física y química de muestras de agua y su comparación con normas y estándares de calidad. De esta forma se puede identificar si el agua es idónea para los requerimientos de calidad asociados a un uso determinado, por ejemplo, el consumo humano o el ambiente, y en su caso, los eventuales procesos de depuración requeridos para la remoción de elementos indeseables o riesgosos (ONU, 2016).

Uno de los indicadores mayormente utilizados para determinar la calidad del agua es la Demanda Química de Oxígeno (DQO). En un muestreo de cuerpos de agua en México realizado por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) en el 2016, se obtuvieron los resultados de los análisis de DQO (excelente, buena calidad, aceptable, contaminada, fuertemente contaminada) en forma de distribución porcentual los cuales se muestran en la Tabla 1.1, de acuerdo con las 13 diferentes regiones hidrológico-administrativas en que está dividido el país.

Del 2015 al 2016, según la CONAGUA, se registró un incremento de contaminación por DQO en la mayoría de las regiones hidrológico-administrativas de México. De las 13 regiones hidrológico-administrativas, 4 de éstas tienen los mayores porcentajes en calidad de agua “contaminada”, 2 regiones se encuentran con el mayor porcentaje en una calidad “aceptable”, 3 regiones cuentan con una “buena calidad” y 4 regiones tienen una calidad de agua “excelente”. Es poco el porcentaje de las regiones que tienen un agua “fuertemente contaminada”, a excepción de la región XIII, aguas del valle de México que cuenta con un 34.3 %.

Esta información es importante debido a que nos ayuda a conocer la calidad del agua y las zonas donde se encuentra contaminada para poder tomar acciones correctivas y tomar acciones preventivas en las regiones donde no existe contaminación.

**Tabla 1.1** Calidad del agua de acuerdo con la DQO por regiones hidrológico-administrativas (CONAGUA, 2016).

Región hidrológico-administrativa	Excelente	Buena calidad	Aceptable	Contaminada	Fuertemente contaminada
I Península de Baja California	23.7	14.4	17.5	39.2	5.2
II Noroeste	39.9	23.2	15.8	17.9	3.2
III Pacífico Norte	43.5	25.0	20.3	9.5	1.7
IV Balsas	11.4	12.3	29.0	31.5	15.8
V Pacífico Sur	2	17.4	57.7	17.4	5.5
VI Río Bravo	37.5	27.4	15.7	19.0	0.4
VII Cuencas Centrales del Norte	27.8	37.0	25.9	7.4	1.9
VIII Lerma Santiago Pacífico	13.4	13.2	24.1	40.1	9.2
IX Golfo Norte	58.1	12.6	11.5	14.2	3.6
X Golfo Centro	16.0	12.4	36.7	28.5	6.4
XI Frontera Sur	23.9	42.6	24.0	7.6	1.9
XII Península de Yucatán	25.5	31.9	27.7	14.9	0
XIII Aguas del Valle de México	0	4.1	17.8	43.8	34.3
Nacional	24.2	19.3	24.8	24.9	6.8

### 1.1.1 Problemática ambiental

El agua es un recurso vital para todos los seres vivos, es esencial en los procesos de producción y en nuestra vida diaria. Sin embargo hay zonas en donde la cantidad de agua es limitada y debido a la destrucción del medio ambiente, la

---

---

contaminación del agua es un serio problema para la sobrevivencia de los seres humanos, las plantas y los animales (Guan y cols., 2018; Khan y cols., 2017).

Las desigualdades económicas en muchas comunidades alrededor del mundo propician la falta de acceso a este recurso. En México, existe una enorme distinción entre los estados del norte y del sur. En los estados del sur, 40% de la población no tiene acceso a agua potable lo que deriva en una alta tasa de muertes por enfermedades infecciosas (Stetson y cols., 2018; Ortiz-Pérez y cols., 2015).

En las zonas áridas y semi-áridas el abastecimiento de agua a las comunidades se realiza mediante extracción de los acuíferos subterráneos. La contaminación del agua potable se agrava debido a la tardía identificación de las fuentes de contaminación, sobretodo tratándose de acuíferos subterráneos (Rutkowski y Prokopiuk, 2018)

En los sistemas de distribución de agua, hay estaciones de monitoreo del sistema de alerta de contaminantes, sin embargo, debido al costo de instalación y mantenimiento no es posible colocar suficientes puntos a lo largo del sistema de distribución de agua. Por lo anterior, se dificulta encontrar a tiempo una fuente de contaminación y tomar acciones antes de que ocasione problemas a la salud de los consumidores (Rutkowski y Prokopiuk, 2018). Debido a la creciente contaminación del agua en México, a partir del año 2011 se incrementó de manera significativa el número de sitios de monitoreo de la calidad del agua de 1815 a 5150, llegando a los 5068 en 2016 (CONAGUA, 2016). Con lo anterior, en nuestro país, se espera tener un sistema más controlado de la detección temprana de las aguas contaminadas y alertar a los usuarios de la problemática.

Además del difícil acceso al agua potable en algunas zonas del mundo, la problemática se agrava debido al crecimiento poblacional, que deriva en una mayor producción agrícola (incrementando el uso de pesticidas y fertilizantes) y la producción industrial (generando aguas residuales). Lo anterior, aumenta la probabilidad de que las aguas subterráneas y superficiales se contaminen. Aunque la mayor parte de la población que no cuenta con acceso a agua potable de calidad se encuentra al sur de África y en Asia, aproximadamente 32 millones de personas sufren de esta situación en Latinoamérica (Ibarrarán, 2017; Stetson y cols., 2018).



---

---

### **1.1.2 Implicaciones a la salud**

Las enfermedades de mayor importancia en el sector salud están ligadas en gran parte al uso y consumo de agua contaminada. La identificación de suministros de agua contaminada a tiempo, otorga la posibilidad de actuar con mecanismos de mantenimiento para evitar enfermedades, sobretodo en el caso de que la fuente de contaminación sea antropogénica (Singh y cols., 2017).

El consumo de agua contaminada pone en alto riesgo a la salud humana, causa daños gastrointestinales como diarrea, hepatitis y vómito, puede afectar al sistema óseo y endócrino. La diarrea es la segunda causa de muerte de niños, lo que significa que aproximadamente medio millón de niños mueren a causa de esta enfermedad. Además, metales pesados como el plomo y el níquel, afectan al sistema nervioso, al hígado y la piel. (Khan y cols., 2017; Pakdel y Peighamardoust, 2018; Vilela y cols., 2018).

Otros contaminantes como los andrógenos y estrógenos ya sean naturales o sintéticos son utilizados para la producción de fármacos, pesticidas y detergentes, y tienen efectos negativos en el funcionamiento del sistema endócrino de los seres humanos, provocando un desajuste en el metabolismo, crecimiento y reproducción. Algunas condiciones patológicas causadas por las hormonas presentes en las aguas contaminadas son: cáncer de próstata y testículos, disfunción reproductiva e infertilidad (Vilela y cols., 2018).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que más de 663 millones de personas están expuestas a enfermedades debido al consumo de agua contaminada. En México, alrededor de 8.9 millones de personas no tienen acceso a agua de calidad. Esta falta de acceso ocasiona una elevada tasa de mortandad en los pobladores de estas regiones a causa de múltiples enfermedades (Stetson y cols., 2018).

### **1.1.3 Fuentes de contaminación**

La calidad del agua se ve deteriorada por los desechos de animales, los campos de agricultura, las aguas residuales producidas por los asentamientos

---

---

urbanos, la mala operación de las plantas de tratamiento de aguas residuales y las líneas dañadas de drenaje (Khan y cols., 2017).

Para poder reducir la contaminación del agua, es necesario conocer las distintas fuentes, clasificarlas y reconocerlas. Por ello, las fuentes de contaminación se han clasificado por actividad antropogénica y por actividad geotérmica.

### **Contaminación por actividad antropogénica**

La lista de los contaminantes que llegan a los cuerpos de agua debido a la acción humana es larga. Desde el uso de pesticidas y herbicidas hasta todo aquello que involucra productos derivados de la industria química, de la producción de energía y otros procesos de combustión (Schweitzer y Noblet, 2017).

Hoy en día hay diferentes tipos de industrias que, si bien son necesarias para el desarrollo de la economía y el bienestar de la población, sus productos de desecho afectan al medio ambiente en mayor o menor medida. Todas ellas tienen en común el uso del agua en su proceso de producción.

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas (UNESCO), las industrias que utilizan materias primas orgánicas son las principales contribuyentes a la contaminación orgánica del agua, mientras que las industrias del petróleo, el acero y la minería representan el mayor riesgo en la liberación de metales pesados.

Por ejemplo, la producción de fármacos, pesticidas y detergentes ocasiona que compuestos como andrógenos y estrógenos lleguen a los diferentes cuerpos de agua de forma directa o indirecta. El 90% de estos compuestos se absorben en el intestino de los humanos por lo que estar expuesto a ellos, afecta las funciones reproductivas en humanos y animales, provoca desórdenes metabólicos y cáncer. (Vilela y cols., 2018).

La minería es otra industria que contamina las aguas superficiales y subterráneas. Las minas activas y abandonadas son una fuente de contaminación debido a que las lluvias arrastran todo tipo de desechos hacia zonas no contaminadas.

Por otro lado, en la industria de los combustibles, es muy común que éstos sean transportados mediante ductos subterráneos, los cuales pueden tener fugas

por falta de mantenimiento, al estar en el subsuelo la detección de una fuga se dificulta, ocasionando que el combustible contamine las aguas subterráneas (Postigo y cols., 2018).

En la Tabla 1.2 se muestran algunos contaminantes de desechos industriales, con sus aplicaciones y efectos a la salud.

**Tabla 1.2** Desechos industriales, aplicación y efectos a la salud (Clemente y cols., 2013).

<b>Contaminante</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Efectos sobre la salud</b>
Fármacos y drogas de abuso	Esteroides, anticonceptivos, antibióticos (sulfonamidas, penicilina, tetraciclinas, etc.)	Feminización en machos. Resistencia microbiana. Alteración de la cadena trófica.
Aditivos industriales	Bisfenol-A (fabricación de plásticos)	Actividad estrogénica en ratas y hormonal en seres humanos. Aumento del riesgo de cáncer de mama. Agente anti andrógeno. Provoca feminización en machos.
	Ftalatos (fabricación de plásticos, juguetes para bebés y suelos), alquilfenoles (fabricación de detergentes)	Alteraciones en el embarazo y abortos involuntarios. Alteraciones en el desarrollo del proceso reproductivo.
Productos de higiene y cuidado personal	Fragancias con almizcle, parabenos (agentes bactericidas y antifúngicos en comidas y cosméticos), desinfectantes y antisépticos (fabricación de pastas de dientes, jabón de manos y cremas para el acné; ej. triclosan)	Poder cancerígeno en roedores. Actividad estrogénica. Resistencia microbiana y biocida.
Surfactantes	Compuestos perfluorados (ej ácido perfluorooctanoico)	Carcinogénico.

---

---

Además de la contaminación de las industrias, grandes cantidades de nitrato son añadidas por descargas de la agricultura y el uso doméstico. En las descargas de uso doméstico se encuentran grasas, detergentes, solventes para limpieza, aceites y diferentes tipos de fármacos como hormonas y antibióticos, estos contaminantes pueden alterar el ciclo del fósforo y del nitrógeno ocasionando un problema mayor que es la eutrofización, incrementando la cantidad de nutrientes y materia orgánica (Abdalla y Khalil, 2018).

### **Contaminación por actividad geotérmica**

La presencia natural de metales y metaloides tóxicos en el agua subterránea, representan una amenaza para la salud de quienes la consumen. La composición geoquímica de los acuíferos tienen un gran impacto sobre la calidad del agua subterránea, aunado a la minera y otras actividades antropogénicas como la industria y la agricultura (Abiye y Bhattacharya, 2019).

Por ejemplo, existen algunas zonas de México donde la actividad geotérmica eleva los niveles de ciertos contaminantes del agua subterránea como fluoruros y arsénico, siendo el arsénico uno de los contaminantes que está asociado con la mineralización de las rocas. En Los Azufres, Michoacán, se encontraron concentraciones de hasta 24 y 17 mg/L de arsénico y fluoruros, respectivamente, las cuales sobrepasan los Límites Máximos Permisibles (LMP) y ocasionan que el agua no sea apta para consumo humano (Abiye y Bhattacharya, 2019; Alarcón y cols., 2013).

La contaminación del agua almacenada en los acuíferos ocurre dependiendo del tipo de roca que entra en contacto con ella. El contacto con rocas como la riolita son asociadas con la presencia de flúor y arsénico en el norte de México. El cadmio es otro contaminante que se encuentra en las aguas subterráneas, en Pakistán se encontraron concentraciones de 10 µg/L, el doble del LMP. La presencia del cadmio en esta zona se debe a la existencia de rocas sedimentarias con sulfuro (Alarcón y cols., 2013; Kubier y cols., 2019).

Por ejemplo, en las aguas subterráneas de Durango y Coahuila se encontraron altas concentraciones de litio, boro, arsénico, flúor, nitratos y sulfatos.

---

---

Lo anterior, debido a la presencia de antiguos sistemas hidrotérmicos de aguas subterráneas (Alarcón y cols., 2013).

#### **1.1.4 Tipos de contaminantes presentes en el agua**

Los contaminantes encontrados con mayor frecuencia en las aguas subterráneas debido al tipo de acuífero son los fluoruros, arsénico, cadmio, manganeso y plomo (Ortiz y cols., 2015). La mayoría de los plásticos y herbicidas llegan directamente al océano debido a la actividad antropogénica (Schweitzer y Noblet, 2017).

Los contaminantes del agua pueden ser clasificados como orgánicos e inorgánicos. Dentro de los contaminantes inorgánicos se encuentran los metales y metaloides, por otro lado, la contaminación por compuestos orgánicos se desarrolla por la presencia de organismos patógenos y compuestos aromáticos.

#### **Contaminación por metales y metaloides**

Los factores como el pH y la temperatura se ven alterados debido al depósito de metales en los cuerpos de agua, afectando su calidad rápidamente. Los metales pesados se acumulan en los alimentos ocasionando daños a la salud de los seres humanos (Vu y cols., 2017). En los cuerpos de agua se encuentran metales como mercurio, níquel, cadmio, cobre y plata y metaloides como el arsénico y el antimonio, su toxicidad depende de la especiación que mantienen en el sistema acuático (Schweitzer y Noblet, 2017).

A continuación, se muestra la Tabla 1.3 con diferentes metales y metaloides encontrados en cuerpos de agua, el LMP, las implicaciones a la salud y la fuente de contaminación.

**Tabla 1.3** Metales y metaloides contaminantes, sus efectos a la salud y sus fuentes de contaminación (Vu y cols., 2017).

<b>Contaminante</b>	<b>LMP (mg/L)</b>	<b>Efectos a la salud</b>	<b>Fuentes de contaminación</b>
Arsénico	0.01	Problemas en el sistema circulatorio y piel, aumento en riesgo a cáncer.	Erosión de depósitos naturales, desechos de producción de vidrio y electrónicos.
Antimonio	0.006	Incrementa los niveles de colesterol en la sangre	Descargas de refinerías de petróleo, electrónicos, cerámicas.
Cadmio	0.005	Daños al riñón	Erosión de depósitos naturales, descargas de refinerías, desechos de baterías y pinturas.
Cobre	1.3	Enfermedades gastrointestinales, enfermedad de Wilson.	Corrosión de tuberías de casa, erosión de depósitos naturales.
Mercurio	0.002	Daños al riñón.	Erosión de depósitos naturales, descargas de refinerías e industria.
Selenio	0.5	Problemas circulatorios, pérdida de cabello.	Descargas de las refinerías de petróleo, descargas de minas.

En contraste, el cobre, cromo y zinc forman parte de los micronutrientes esenciales para el buen desarrollo y crecimiento del cuerpo humano, la toxicidad depende de la concentración en la que se encuentre en los cuerpos de agua (Walker y cols., 2019).

---

---

## Contaminación por patógenos

Las bacterias, los protozoos, los hongos y los virus se encuentran de manera natural en los cuerpos de agua. Sin embargo, la presencia de ciertos microorganismos en el agua es un indicador de contaminación fecal. Un aumento de estas poblaciones en el agua ocasiona daños graves a la salud si su uso es para consumo, riego o recreación. De acuerdo con la OMS, se pueden prevenir 1.4 millones de muertes por diarrea ocasionadas por el consumo de agua contaminada por patógenos (Khan y cols., 2017; Schweitzer y Noblet, 2017). Los diferentes patógenos que contaminan el agua pueden causar, enfermedades respiratorias e infecciones en el sistema nervioso central, además de infecciones estomacales (Cahoon, 2019).

A continuación, se muestra la Tabla 1.4 que enlista algunos microorganismos encontrados en aguas contaminadas y su riesgo a la salud.

**Tabla 1.4** Tipos de patógenos y su riesgo a la salud (Cahoon, 2019).

Patógeno	Riesgo a la salud
<b>Virus</b>	
Adenovirus	Infecciones en vías respiratorias, conjuntivitis, gastroenteritis.
Virus de hepatitis A	Náuseas, dolor abdominal, fiebre, pérdida del apetito.
<b>Bacterias</b>	
<i>Escherichia Coli</i>	Daña el recubrimiento del intestino delgado.
<i>Mycobacterium avium</i>	Fiebre, dolor abdominal, diarrea.
<i>Salmonella enterica</i>	Diarrea, dolor, vómito y náuseas
<i>Campylobacter jejuni</i>	Diarrea, dolor de cabeza, infección intestinal.

Algunos de los organismos que contaminan los cuerpos de agua son más fáciles de eliminar que otros, como las células de mayor tamaño que se remueven

---

---

por filtración, mientras que los virus no logran eliminarse mediante esta técnica debido a que son demasiado pequeños (Cahoon, 2019).

Dentro de los tratamientos más comunes para la eliminación de patógenos se encuentran los siguientes:

**Calentamiento.** Hervir el agua para consumo humano puede eliminar algunos patógenos como las esporas de *Clostridium* y *Bacillus*, se recomienda hervir el agua por 1 minuto. Esta técnica es utilizada en lugares donde el alcance al agua se ve comprometido.

**Filtración.** Los métodos de filtración incluyen filtros de membranas, filtros de cerámica y filtros con partículas de plata y de arena. Cada método de filtración remueve ciertos patógenos que dependen del tamaño de filtración de las partículas.

**Químico.** La desinfección por métodos químicos actúa matando los microorganismos o bien involucrándolos en reacciones de oxidación que los vuelve inofensivos. Se utilizan derivados del cloro como hipoclorito o dióxido de cloro, también halógenos como bromo o yodo. La oxidación avanzada que ayuda a la eliminación de patógenos se produce por medio del uso de ozono, peróxido de hidrógeno y radiación UV (Cahoon, 2019).

### **Contaminación por compuestos aromáticos**

Los compuestos orgánicos hidrofóbicos son aquellos que no se solubilizan en el agua o tienen muy poca capacidad para hacerlo. El problema con estos compuestos es que se acumulan al no poder solubilizarse (Schweitzer y Noblet, 2017).

Dentro de los compuestos orgánicos más comunes se encuentran los andrógenos y estrógenos (naturales y sintéticos), pesticidas, fármacos, detergentes y químicos industriales. Un ejemplo son los compuestos de alteración endócrina, los cuales afectan el sistema endócrino en humanos y animales debido a que son muy parecidos a las hormonas naturales. El efecto negativo más importante de estos disruptores es la alteración en las funciones reproductivas tanto de animales como de seres humanos, además de ocasionar desórdenes metabólicos y cáncer. (Vilela y cols., 2018).



---

---

Además de los compuestos de alteración endócrina, existen pesticidas que contaminan las aguas superficiales y subterráneas, tal es el caso del diclorodifeniltricloroetano (DDT). El DDT es un pesticida utilizado en el control de plagas, sin embargo, el hecho de su persistencia en el ambiente durante años, alarmó a la comunidad. A pesar de que en Estados Unidos se prohibió su uso desde 1972, sus productos de descomposición aún existen debido a la bioacumulación que se da en humanos al consumir alimentos contaminados, incluso existe en aquellas aves que se alimentaron de peces que estuvieron en contacto con el pesticida (Walker y cols., 2019).

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PHA's) son otro tipo de compuestos aromáticos que son tóxicos y se encuentran contaminando el agua. Los PHA's son introducidos al medio ambiente por actividades antropogénicas mediante la producción de combustibles fósiles y la pirolisis de materia orgánica, además de forma natural, a través de las erupciones volcánicas y los incendios forestales. Algunos ejemplos son: naftaleno (NAP), fluoreno (FLO) y antraceno (ANT) (Zhang y cols., 2019).

### **1.1.5 Métodos de remoción de contaminantes**

#### **Métodos biológicos**

Además de los procesos fisicoquímicos para la remoción de contaminantes en el agua, existen los tratamientos biológicos. Estos tratamientos emplean microorganismos para eliminar los componentes tóxicos del agua. El proceso se lleva a cabo en un reactor el cual puede ser aerobio o anaerobio. Las condiciones de operación como pH, temperatura, tiempo de retención, etc., deben ser lo óptimos de acuerdo con el tipo de sistema y tomando en cuenta las características del agua a tratar (Rubio y cols., 2013).

Los sistemas aerobios involucran procesos de lodos activos, con aireación prolongada, contacto-estabilización y reactor discontinuo secuencial, entre otros. También se utilizan cultivos fijos, en los que los microorganismos se inmovilizan en la superficie de materiales sólidos (biomasa soportada), destacándose los filtros percoladores.

---

---

Por su parte, los procesos biológicos anaerobios, donde intervienen bacterias anaerobias estrictas como facultativas, las cuales, a través de una serie de etapas (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis), en ausencia de oxígeno, degradan los compuestos orgánicos, produciendo metano y dióxido de carbono (Rubio y cols., 2013).

### **Métodos fisicoquímicos**

Los métodos fisicoquímicos que se han aplicado para la remoción de contaminantes del agua potable son:

- Intercambio iónico.
- Electrodiálisis.
- Electrocoagulación.
- Precipitación química con sales.
- Ósmosis inversa.
- Adsorción.

Cada una de las técnicas mencionadas anteriormente tiene sus ventajas y desventajas, las cuales, son resumidas en la Tabla 1.5. Estas técnicas deben ser estudiadas y analizadas de acuerdo con diferentes parámetros como la zona de aplicación, el grado de contaminación del agua y el presupuesto que se tiene para la inversión que implica. De acuerdo con lo anterior, la técnica elegida será una solución viable al problema de aniones.

**Tabla 1.5** Ventajas y desventajas de métodos empleados para la remoción de contaminantes del agua.

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Intercambio iónico</b>	La resina se puede restaurar. Porcentaje de remoción 90-95%	Uso de químicos para la restauración
<b>Electrodiálisis</b>	Bajo consumo de energía	Eficiente en aguas con dureza menor a 1 ppm
<b>Electrocoagulación</b>	Posible automatización del proceso	Alto consumo de energía
<b>Precipitación química</b>	Fácil operación y bajo impacto ambiental	Se requiere de un método complementario para aumentar el porcentaje de remoción
<b>Ósmosis inversa</b>	Eficiente con porcentaje del 85-95%	Agua de rechazo del sistema
<b>Adsorción</b>	Escalable, fácil de manipular, variedad de materiales	Control continuo del pH

En la técnica de intercambio iónico, los aniones pueden ser removidos mediante resinas de intercambio iónico que contienen grupos funcionales cuaternarios de amonio, siendo los iones de la resina reemplazados por aniones hasta que la resina es supersaturada, la resina puede ser lavada, dejando sus sitios libres para ser nuevamente utilizada. El porcentaje de remoción del método alcanza valores del 90 al 95% (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

La electrodiálisis es un proceso de operación simple sin la aplicación de presión para la remoción de iones, en su lugar, es utilizada la corriente directa como fuerza motriz transportando iones a través de membranas de intercambio iónico,

---

---

generando de esta forma agua libre de contaminantes con un bajo consumo de energía (Arahman y cols., 2016).

En el método de electrocoagulación, hidróxidos metálicos actúan como coagulantes en solución acuosa los cuales proveen sitios activos de adsorción para contaminantes. La electrocoagulación se da mediante la reacción por un ánodo que puede ser de aluminio y un cátodo en solución acuosa. Los iones aluminio e hidróxido son generados en reacciones por separado, interactuando entre sí formando varias especies que adsorben iones. Siendo además un proceso de fácil operación, con efectividad de costo y la posible automatización de todo el proceso (Thakur y Mondal, 2017).

También está la precipitación, una técnica con un bajo costo de implementación, una fácil operación y un reducido impacto ambiental. Sin embargo, esta técnica suele ser combinada con otro proceso como ósmosis inversa o filtración para aumentar el porcentaje de remoción de iones en el agua que es del 67 al 82 %. Para este método suelen utilizarse las sales de calcio y fosfato (Deng y cols., 2016). La adición de estas sales causan un aumento en el pH del agua de tratamiento (Fa y cols., 2003).

La ósmosis inversa es eficiente para la remoción de contaminantes, utiliza presión para forzar al agua a pasar a través de una membrana semi-permeable. Este proceso remueve el soluto del agua basado en el tamaño de partícula, características dieléctricas y tendencias hidrofílicas e hidrofóbicas con una remoción del 85 al 95 % de contaminantes. Sin embargo, continúa el problema del tratamiento o eliminación de forma segura del agua de rechazo del sistema (Alarcón y cols., 2013).

La adsorción es uno de los procesos más prometedores para la remoción de aniones en el agua potable, siendo una técnica extensamente utilizada debido a que es escalable y fácil de manipular. La alúmina activada, carbón activado, alúmina activada con sílica gel y zeolitas son los diferentes materiales adsorbentes presentados en la literatura. Los adsorbentes comúnmente utilizados son alúmina activada y carbón activado. Las reacciones con alúmina activada se deben llevar a

---

---

cabo en un rango de pH de entre 5 y 6, teniendo el proceso una efectividad de remoción del 90 % (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

Estudios recientes con otros materiales han demostrado ser efectivos para la remoción de aniones mediante la técnica de adsorción, como las fibras poliméricas de intercambio iónico, sílica gel con elementos de tierras raras, alúmina con nanotubos de carbono, entre otros. Actualmente se está trabajando en polímeros derivados de origen natural con propiedades amigables con el medio ambiente y de bajo costo.

## **1.2 Bromuros**

### **1.2.1 Química. Propiedades y usos**

El bromo es un elemento químico situado en el grupo de los halógenos a temperatura ambiente es un líquido rojo, volátil y denso. Tiene cinco estados de oxidación (1-, 1+, 3+, 5+ y 7+) siendo el 1- el más común. También, su reactividad es intermedia entre el cloro y el yodo. En estado líquido es peligroso para el tejido humano, sus vapores irritan los ojos y la garganta (Chang y College, 2002).

### **1.2.2 Efectos a la salud**

Cuando el agua es desinfectada con sustancias químicas como el cloro y éste entra en contacto con los bromuros forma trihalometanos (THM) y ácidos haloacéticos, estos subproductos de desinfección son asociados con la aparición de cáncer. Además del riesgo al cáncer, algunos estudios han demostrado que los subproductos de cloración son genotóxicos y mutagénicos, es decir, ocasionan daños directamente al Ácido Desoxirribonucleico (ADN). También, la exposición al agua contaminada con bromuros altera la función de la tiroides provocando a largo plazo desequilibrios hormonales (Sánchez y cols., 2006).

Cuando el yodo se reemplaza por el bromo durante el embarazo, las probabilidades de tener un parto prematuro aumentan considerablemente. Por otro lado, algunos casos de esquizofrenia y otros problemas mentales, mejoraron gracias a la reducción de bromo en los pacientes, por lo que se considera que el

---

---

bromo juega un papel importante en este tipo de enfermedades (Fonnum y Mariussen, 2009; Horton y cols., 2013).

De acuerdo a la OMS, la dosis máxima de bromuros que puede absorber el cuerpo humano es de 1 mg/kg de masa corporal y la cantidad máxima de iones bromato que se pueden encontrar en el agua potable es de 25 µg/L (Bogumila, 2015).

### **1.2.3 Legislación**

De acuerdo con la NOM-250 de agua para uso y consumo humano, los bromuros no forman parte de los parámetros a monitorear para tener una buena calidad del agua. Sin embargo, la norma menciona que si el agua se desinfecta con alguna forma de cloro, se deben de medir los THM (bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo), los cuales son compuestos que contienen bromuros en su estructura. La cantidad y proporción de THM en el agua depende de la concentración de cloro añadida, la cantidad de materia orgánica y la concentración de bromuros en el agua. De acuerdo con la NOM-250, los LMP para los bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo son 60 µ/L, 100 µ/L y 100 µ/L, respectivamente.

En 1976 después de tomar muestras en diferentes cuerpos de agua de Estados Unidos, el Instituto Nacional de Cáncer (NCI), estableció como LMP el valor de 0.1 mg/L de THM totales en el agua potable, englobando cuatro especies importantes: cloroformo, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo (Kolb, Francis, y VanBriesen, 2017). Por otro lado, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece en el agua potable como LMP de trihalometanos totales el valor de 0.2 mg/L.

Además, la Organización para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés) indicó que el nivel de tolerancia en la alimentación humana es de 0.3 mg de bromuro por kilogramo de peso corporal. En 1992, tuvo lugar en Copenhague una reunión en la que se incluyó al bromuro de metilo como sustancia activa responsable de la destrucción de la capa de ozono. En esta reunión y

---

---

posteriores, se llegó a acuerdos para disminuir progresivamente la aplicación de bromuro de metilo hasta la total prohibición de su uso.

#### **1.2.4 Problemática Ambiental**

Los bromuros se encuentran de manera natural en el océano con un promedio de 65 mg/L. Sin embargo, la concentración más alta que se ha reportado en el mar muerto es de 7 000 mg/L. Estas concentraciones se deben a la suma de diversas aportaciones, una de ellas es de la corteza terrestre que entra en contacto con el mar, la corteza aporta desde 0.1 a 100 mg/kg de bromuros, el magma arriba de los 4 mg/kg y la piedra caliza aproximadamente 6 mg/kg, las sales tienen entre 20 y 200 mg/kg y la diferente materia orgánica presente en el océano aporta desde los 2 hasta los 60 000 mg/kg.

También, las actividades antropogénicas aumentan la concentración de los bromuros. El lixiviado de los rellenos sanitarios aumenta la concentración de los cuerpos de agua cercanos hasta los 150 mg/L. Además, se encontraron niveles de bromuros superiores a lo permitido en zonas cercanas a cultivos, indicando que los pesticidas elevan la cantidad de bromuros en el agua.

Los valores de bromuro van de los 0.04 a los 18 mg/L en algunos acuíferos subterráneos de Europa (Bogumila, 2015). Sánchez y cols. (2006) reportaron que entre el 30 y 50 % del agua contaminada con bromuros son convertidos a subproductos incluso cuando se tienen concentraciones menores a los 10 µg/L. Desde 1970 hasta 2015 se descubrieron más de 600 subproductos de desinfección en el agua clorada, los cuales, al igual que los THM tienen implicaciones en la salud y el medio ambiente, por lo cual es importante conocerlos y evitar su formación en el agua potable.

Stuart y cols. (2001) estudiaron las variables que afectan la formación de THM en diversas regiones de México y Tailandia. Entre las regiones que estudiaron se encontraron León, Guanajuato y El Mezquital en la Cd. de México, las cuales contenían 0.35 y 0.85 mg/L de bromuros en el agua subterránea, respectivamente. Los autores obtuvieron los porcentajes de conversión de la concentración de bromuros a THM siendo de un 30 % en León y un 45 % en El Mezquital. Lo

---

anterior equivale a 0.1 mg/L de THM en el agua subterránea de León y 0.38 mg/L en El Mezquital, superando el LMP.

### **1.2.5 Métodos de remoción**

Sánchez y cols. (2006) estudiaron la eficacia de la adsorción de bromo y yodo en la superficie de aerogeles cargados con plata y su comparación con aerogeles cargados con plata y carbonizados a 900 °C. Los resultados del trabajo mostraron que se incrementó el área superficial del aerogel carbonizado, aumentando además su capacidad de remoción de aniones. Las isotermas de adsorción obtenidas de acuerdo a los autores siguieron la ecuación de Langmuir a 25 °C y un pH de 7 obteniendo una máxima capacidad de remoción para bromuros de 3.01 mmol/g y 4.68 mmol/g para el aerogel sin carbonizar y carbonizado, respectivamente. En el caso de la adsorción de yodo la máxima capacidad de remoción fue de 1.98 mmol/g para el aerogel sin carbonizar y de 3.71 mmol/g para el aerogel carbonizado.

Hsu y Singer (2010) probaron una resina magnética de intercambio iónico a base de poliestireno para medir su efectividad en la remoción de bromuros en el agua. Las pruebas de remoción se realizaron en un sistema en lote de dos etapas con una concentración inicial 300 mg/L de bromuros a pH 8.0. Estos autores estimaron capacidades de remoción mayores al 90 % en un tiempo de adsorción de 30 min, resultando una buena opción para la remoción de bromuros en el agua.

Además, Ateia y cols. (2019), estudiaron la remoción bromuros y yoduros usando un composito de carbón activado con cloruro de plata y encontraron que la adsorción es muy rápida alcanzando el equilibrio en 150 s con una eficiencia de remoción superior al 90 %.

Dorji y cols. (2019) utilizaron el método de electrosorción, que consta de la elaboración de una doble capa eléctrica con membranas formada por un cátodo y un ánodo con la aplicación de voltaje. En este estudio, se probó la remoción de bromuros y yoduros con concentraciones iniciales de 0.5 y 2.0 mM y voltajes de 0.6 a 1.2 V. Como resultado del trabajo, se obtuvieron porcentajes de remoción de bromuros y yoduros cercanos al 100 % utilizando una concentración de 2.0 mM y un voltaje de 1.2 V.



---

---

Ge y Zhu (2008) estudiaron la coagulación como técnica para la remoción de bromuros en agua, empleando cloruro de aluminio. La eficiencia reportada en este trabajo varió del 83 al 92.0 % obteniendo los niveles más altos de remoción con un pH de 6 y una concentración de coagulante de 15 mg/L.

### **1.3 Fluoruros**

#### **1.3.1 Química. Propiedades y usos**

El Flúor es un elemento químico miembro de la familia de los halógenos, palabra derivada del griego que quiere decir “formador de sales”. Su forma natural es el estado gaseoso el cual es tóxico y presenta un color pálido verde-amarillento.

Al estar cargado electronegativamente, tiende a atraer elementos de carga positiva formando fluoruros. La concentración de fluoruros se ve afectada de forma inversamente proporcional de acuerdo a la temperatura encontrando en las áreas de temperaturas bajas concentraciones mayores y en zonas cálidas o en temporadas de calor se observa un descenso en la concentración (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

#### **1.3.2 Salud**

Una alta ingesta de fluoruros del agua de consumo humano, puede causar fluorosis en dientes y/o el esqueleto afectando al tejido óseo, siendo irreversible sobretodo en niños de entre 8 y 10 años que son sometidos a concentraciones altas de fluoruros durante la formación de sus dientes y huesos, causa además una reducción de la densidad ósea que lleva a debilitar el tejido ocasionando mal formaciones (Liteplo y cols., 2002). Los fluoruros se absorben totalmente y de forma pasiva por la mucosa intestinal y son capaces de interferir con la mayoría de las rutas metabólicas (Salgado y cols., 2010). Wang y cols. (2007) midieron las funciones intelectuales en 720 niños expuestos a la contaminación del agua por arsénico y fluoruros. La concentración de fluoruros del agua de consumo de los niños se ubicó en  $8.3 \pm 1.9$  mg/L y utilizaron la prueba estandarizada de coeficiente de intelectual (CI) para la obtención de resultados. Estos autores encontraron que la exposición a fluoruros reduce el nivel del CI y el funcionamiento intelectual de los

---

---

niños que son expuestos a altas concentraciones de fluoruros en agua. Además, la exposición a fluoruros está familiarizada con la aparición de cáncer, infertilidad y Alzheimer (Bhatnagar y cols., 2011).

Una concentración de 0.7 a 1.2 mg/L de fluoruros ayuda a crecer y mantener los dientes y huesos sanos, evita la formación de placa bacteriana y protege a los dientes de agentes ácidos (Fan y cols., 2003; Sharma y cols., 2017). Por ello, en áreas con una baja cantidad de fluoruros, se adicionan al agua potable de manera intencional para prevenir caries dentales (Liteplo y cols., 2002).

### **1.3.3 Legislación**

La OMS estimó que para los niños y adolescentes la ingesta diaria de Flúor no debe de exceder los 2 mg/ día.

Una consulta de expertos de la OMS sobre los microelementos en la nutrición humana y la salud, clasificó al fluoruro como uno de los elementos potencialmente tóxicos. Algunos de estos elementos tóxicos en niveles bajos, son esenciales para llevar a cabo diferentes funciones vitales. El fluoruro se considera esencial, ya que la consulta consideró que la resistencia a la caries dental es una función fisiológica importante. Además, la consulta indicó que la ingesta total a los 1, 2 y 3 años de edad, sí es posible, estando limitada a 0.5, 1.0 y 1.5 mg/día, respectivamente, siendo que no más del 75% venga en forma de fluoruros solubles en el agua de consumo (Liteplo y cols., 2002).

### **1.3.4 Problemática ambiental**

Son más de 20 naciones desarrolladas y en desarrollo en las que se han detectado casos de contaminación de agua subterránea por fluoruros, entre las cuales se encuentran, Egipto, China y Estados Unidos (Meenakshi y Maheshwari, 2006). También, esta problemática se ha presentado en regiones de América Latina donde existen condiciones áridas y semiáridas (Alarcón y cols., 2013).

Normalmente el agua superficial tiene una concentración de fluoruros entre 0.01 a 0.3 mg/L, mientras que el intervalo de fluoruros en el agua de mar varía entre 1.2 a 1.5 mg/L. Por otro lado, en zonas con actividad volcánica del este de África,

---

---

se detectó una elevación en la concentración de fluoruros de hasta 50 mg/L (Liteplo y cols., 2002).

La concentración de fluoruros en el agua se incrementa de forma natural en los suelos que contienen minerales como sellaíta ( $MgF_2$ ), fluorita ( $CaF_2$ ) y criolita ( $Na_3AlF_6$ ). También el incremento se puede generar en las actividades agrícolas por el uso de pesticidas y fertilizantes y en las actividades industriales por las descargas de efluentes como las que se tienen en la producción de vidrio, aluminio y acero (Delgadillo y cols., 2017; Fan y cols., 2003).

Particularmente en México, los estados con una alta concentración de fluoruros en el agua de pozo son San Luis Potosí, Aguascalientes, Durango, Zacatecas y Jalisco donde se detectaron valores alrededor de los 10 mg/L. (Delgadillo y cols., 2017).

En los estados de Chihuahua, Sonora, Durango y San Luis Potosí se ha reportado que el material ígneo junto con los conglomerados derivados de aluvión cuaternario originan la presencia de fluoruros en el agua subterránea (Alarcón y cols., 2013).

Se estima que más de 200 millones de personas alrededor del mundo consumen agua con una concentración de fluoruros que excede el LMP de 1.5 mg/L, un problema alarmante debido a los efectos a la salud que tiene el hecho de consumir agua contaminada con este anión (Bhatnagar y cols., 2011).

### **1.3.5 Métodos de remoción**

La remoción de fluoruros en agua potable se realiza mediante métodos como precipitación, coagulación, ósmosis inversa y electrocoagulación (Bhatnagar y cols., 2011).

Ingallinella y cols. (2000) realizaron un experimento donde combinaron las técnicas de coagulación y filtración, utilizando policloruro de aluminio como coagulante con una concentración de 100 mg/L a un pH de 7. Mediante este proceso, la concentración de fluoruros disminuyó de 2.0 a 1.5 mg/L con un costo del tratamiento de 3.36 centavos de dólar por  $m^3$ .

---

---

Deng y cols. (2016) utilizaron un método de cristalización con fluoropatita y calcita en una relación de 4.8 y 1.2 g/L. El método se llevó a cabo en un sistema en lote y observaron una disminución en la concentración de fluoruros de 9.5 a 1.0 mg/L con un tiempo de contacto de 1 h.

Yang y cols. (2017) probaron un proceso de cristalización por congelamiento utilizando diferentes concentraciones de fluoruros y temperaturas (menores a -10.0 °C). Con este proceso se logró remover un 85 % de la concentración de fluoruro entre los -10.0 y los -20.0 °C, sin embargo, se observó una disminución de la adsorción utilizando temperaturas menores a los -20.0 °C, que atribuyeron a la formación de cristales.

La adsorción ha sido extensamente probada a nivel laboratorio y planta piloto en México, Estados Unidos y Canadá. A pesar de su simplicidad no ha sido implementada en América Latina (Alarcón y cols., 2013). Ku y Chiou (2002) estudiaron la eficiencia de la alúmina activada para la remoción de fluoruros en el agua, encontrando que el pH es un factor determinante para la adsorción. Los autores obtuvieron una máxima capacidad de adsorción de 16 mg/g a un pH de 6 y un tiempo de equilibrio de 3 h. Por otro lado, Tor (2006), utilizó una montmorillonita para la remoción de fluoruros del agua obteniendo porcentajes de remoción mayores al 60 % a un pH de 6. Además, encontró que la capacidad de saturación de fluoruros de la montmorillonita es de 0.26 mg/g.

#### **1.4 Fundamentos de adsorción**

La adsorción es un fenómeno en el cual una sustancia es atraída hacia una superficie normalmente porosa (Leyva, 2010). El proceso de adsorción se divide en adsorción física y química. La adsorción física es aquella en la que las fuerzas de Van Der Waals actúan entre las moléculas del adsorbente y el adsorbato. La adsorción física se puede dar en los mesoporos del adsorbente en varias capas y en los microporos todo el volumen es ocupado por el adsorbato. La adsorción química se da mediante la reacción entre el adsorbato y las moléculas en la superficie del adsorbente y solo una capa de adsorbato reacciona con las moléculas de la superficie (Wang y cols., 2009).

---

---

Las técnicas de adsorción han sido ampliamente utilizadas para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las soluciones acuosas. Las diferencias entre grupos funcionales, área superficial y porosidad de los adsorbentes poliméricos, ofrecen la posibilidad de tener materiales para la remoción específica de contaminantes (Lin y Juang, 2009). Esta técnica se ha elegido sobre otros métodos por su bajo costo, la simplicidad del diseño y su alta efectividad (Pakdel y Peighambaroust, 2018).

Las isothermas de adsorción muestran como las moléculas son distribuidas en el sólido y el líquido mientras el proceso de adsorción alcanza el equilibrio. Las isothermas de adsorción se obtienen con la medición de las concentraciones y la capacidad de adsorción en el equilibrio a una temperatura constante (Pakdel y Peighambaroust, 2018).

El equilibrio de adsorción es utilizado para determinar la capacidad máxima de adsorción de un material. Hay diferentes tipos de ecuaciones para representar las isothermas de adsorción, sin embargo las más utilizadas son las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke (Leyva, 2010).

#### **1.4.1 Isothermas de adsorción**

##### **Isotherma de Freundlich**

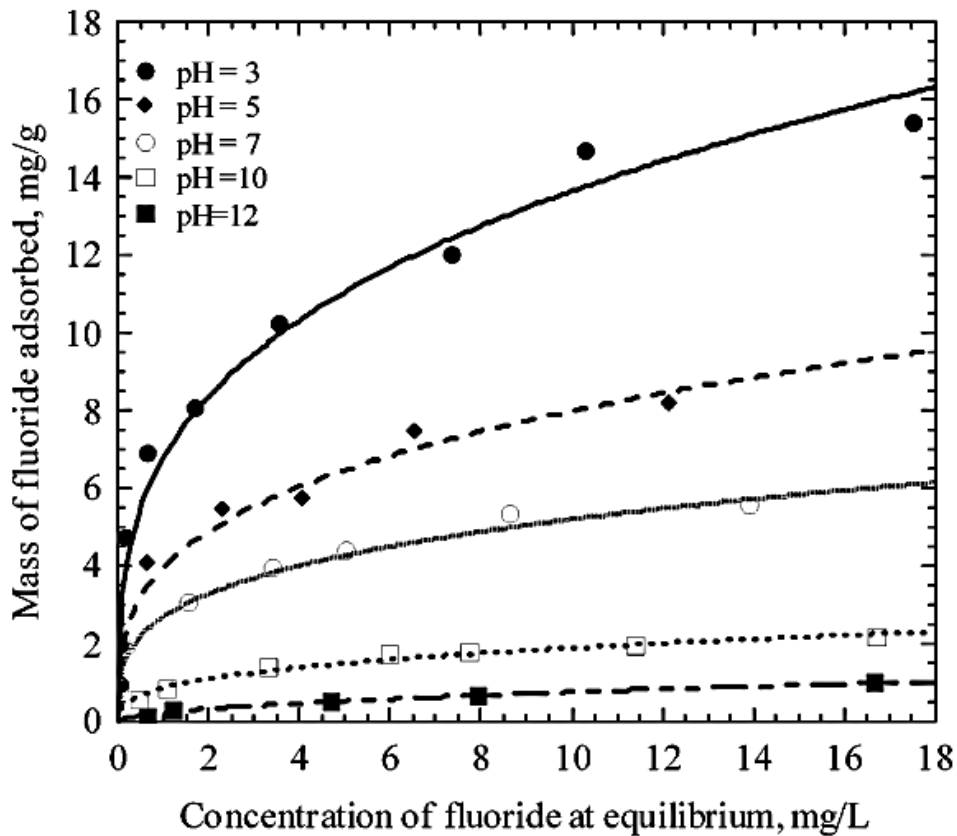
Esta isoterma describe el equilibrio en superficies heterogéneas y no asume la formación de una monocapa. La ecuación está dada por:

$$q = kC_e^{1/n}$$

Donde  $q$  es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente alcanzado en el equilibrio,  $C_e$  es la concentración de soluto en la solución,  $k$  es la constante que indica la capacidad de adsorción del material y la constante  $1/n$  la intensidad de adsorción (Leyva, 2010).

En la Figura 1.1 se muestra un ejemplo de la isoterma generada por la ecuación de Freundlich. Medellín y cols. (2007) emplearon carbonizado de hueso Fija Flúor para la remoción de fluoruros en agua, obtuvieron las isothermas en soluciones con diferentes unidades de pH, a una temperatura constante de 25 °C.

La isoterma de Freundlich representó satisfactoriamente los datos experimentales del equilibrio de adsorción de fluoruros en agua.



**Figura 1.1** Isotermas de adsorción de fluoruro sobre carbonizado de hueso a diferentes pH y T= 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Freundlich (Medellin y cols., 2007).

### Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir, describe una superficie homogénea asumiendo que todos los sitios de adsorción tienen una afinidad igual para el soluto y que los sitios de adsorción no influyen en los sitios adyacentes.

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e}$$

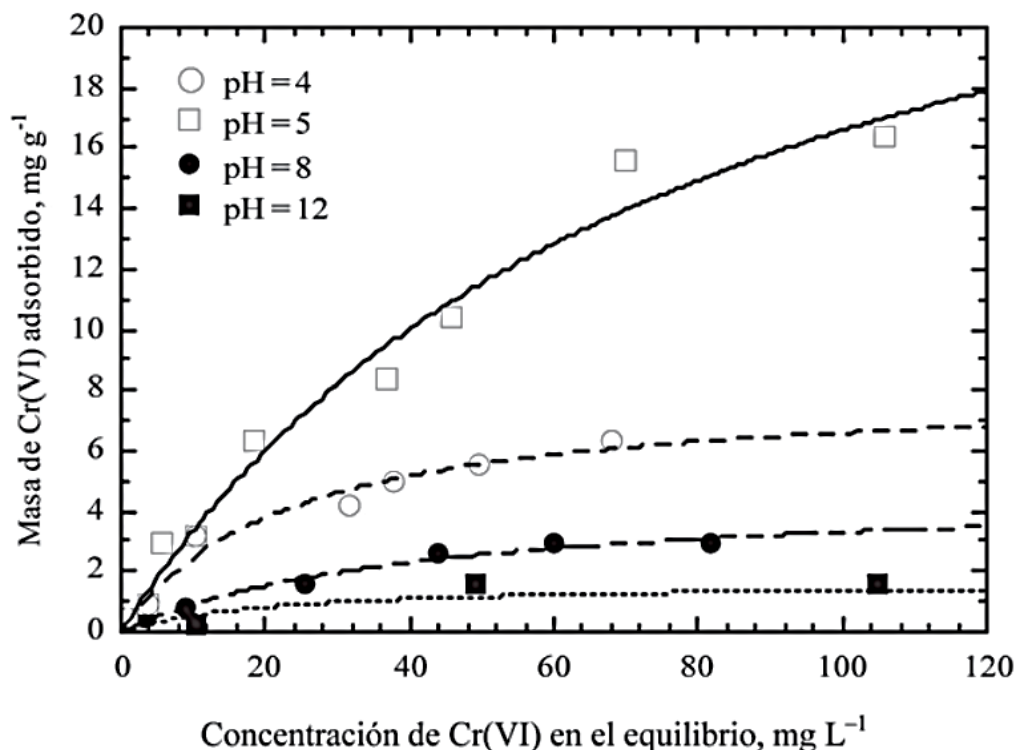
Donde, q es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente alcanzado en el equilibrio, q<sub>m</sub> es la capacidad de adsorción de la monocapa, K es la constante de energía libre de adsorción que es recíproca a la

---

---

concentración a la cual la mitad de la saturación del adsorbente es alcanzada y  $C_e$  es la concentración de soluto en la solución (Leyva, 2010).

Leyva y cols. (2008) obtuvieron los datos de equilibrio de adsorción para el dicromato (Cr(VI)) sobre una organobentonita preparada adsorbiendo un surfactante catiónico sobre una bentonita natural. En la Figura 1.2, se observa que los datos experimentales se ajustan razonablemente bien a una isoterma de Langmuir, exhibiendo el comportamiento típico.



**Figura 1.2** Isotermas de adsorción de Cr(VI) en solución acuosa sobre organobentonita a varios pH y T = 25 °C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir (Leyva y cols., 2008).

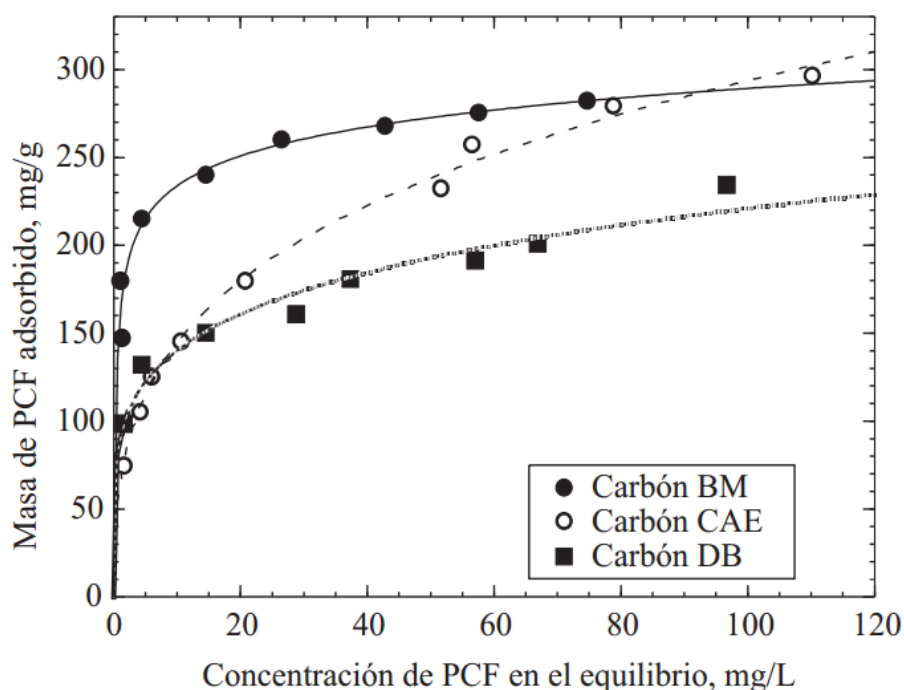
### Isoterma de Prausnitz-Radke

Esta isoterma es una combinación de las isotermas de Freundlich y Langmuir, incorporando tres parámetros empíricos que no siguen el comportamiento ideal de una monocapa.

$$q = \frac{AC_e}{1 + BC_e^\beta}$$

Donde,  $q$  es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente alcanzado en el equilibrio,  $C_e$  es la concentración de soluto en la solución A y B son las constantes de Prausnitz-Radke y  $\beta$  es un exponente que va entre 0 y 1 (Lin y Juang, 2009; Leyva y cols., 2002).

En la Figura 1.3 se muestran los datos obtenidos por Leyva y cols. (2002) de un experimento en donde probaron la adsorción de pentaclorofenol (PCF) sobre varios carbones activados en polvo. Las pruebas se realizaron a una temperatura constante de 25 °C, encontrando que la isoterma de Prausnitz-Radke es la que mejor se ajusta a los datos experimentales.



**Figura 1.3** Isotermas de adsorción de PCF en solución acuosa sobre varios carbones activados a  $T = 25$  °C. Las líneas representan la isoterma de Prausnitz-Radke (Leyva y cols., 2002).

#### 1.4.2 Materiales adsorbentes

Durante varios años se han buscado materiales que puedan remover contaminantes de soluciones acuosas, entre los cuales destacan las zeolitas naturales que tienen propiedades interesantes como capacidad de intercambio iónico y grandes áreas superficiales. La arcilla, es uno de los principales



componentes minerales inorgánicos del suelo, tiene propiedades de adsorción debido a su área superficial y capacidad de intercambio. Además, cuenta con sitios negativos en su superficie lo que les confiere a las arcillas la capacidad de ser modificados con surfactantes. El carbón activado posee una alta micro porosidad, área superficial y ha sido reportado como un buen adsorbente (Lin y Juang, 2009). Los carbones activados son conocidos como “adsorbentes universales” debido a que son de bajo costo y alta capacidad de adsorción, se ha utilizado para remover componentes orgánicos peligrosos del agua y aire (Carabineiro y cols., 2011).

En la Tabla 1.6 se muestran algunos de los adsorbentes más comunes y los contaminantes que se pueden remover de soluciones acuosas.

**Tabla 1.6** Adsorbentes y algunos contaminantes que remueven en soluciones acuosas (Karmakar y cols., 2017).

Adsorbente	Tipo de contaminante
Quitosano (modificado)	Cd <sup>2+</sup> , naranja ácido 12
Arcilla	Cr <sup>6+</sup> , benceno
Bentonita	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , amarillo supranol 4, fenol
Zeolita	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , azul de metileno,
Alúmina activada	Fluoruro, arseniato
Carbón activado	Pesticidas, compuestos orgánicos volátiles
Sílica gel	Compuestos orgánicos aromáticos

Los materiales adsorbentes anteriormente comentados tienen ciertas limitantes como alto costo al ser modificados, difícil regeneración y no remueven sólidos suspendidos ni patógenos.

Recientemente, el uso de materiales poliméricos ha tomado interés dentro de los adsorbentes. Los hidrogeles son polímeros con buenas propiedades mecánicas, fáciles de utilizar y reusables en el tratamiento de aguas contaminadas (Pakdel y Peighamardoust, 2018).

---

---

## 1.5 Geles

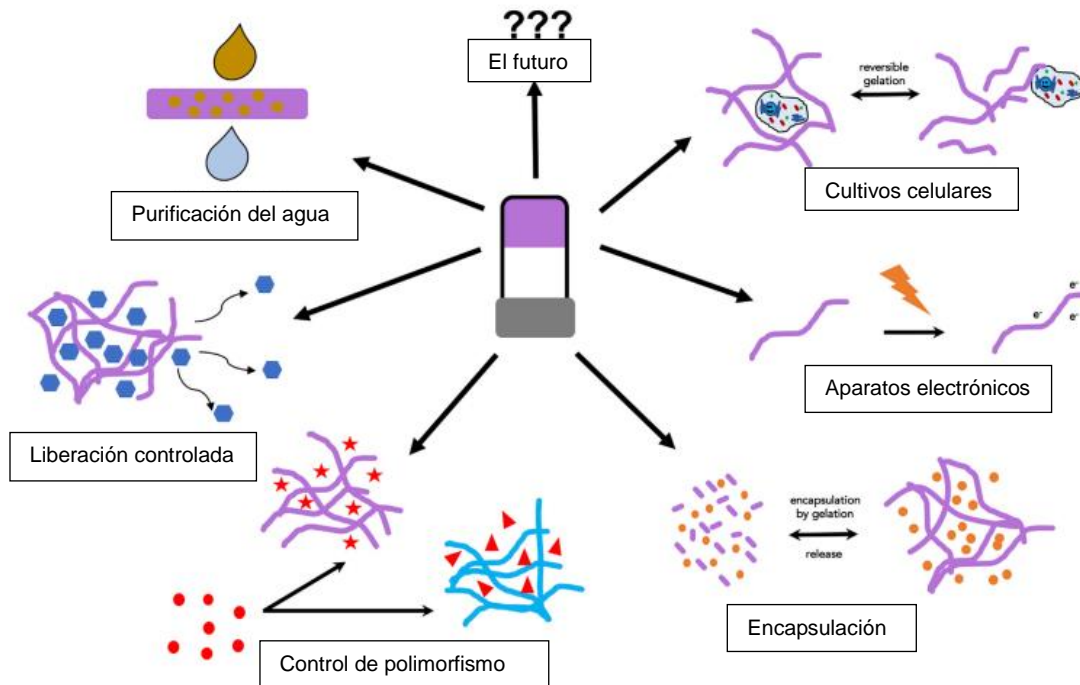
Los geles son coloides de estructura regular semisólida, donde la fase continua es sólida y la fase dispersa es líquida, al proceso por el cual se forma un gel se denomina geificación. Un gel también se define como: coloide liofílico que ha coagulado formando un sólido rígido o gelatinoso. En un gel el medio disperso forma una red de moléculas unidas a través del medio de dispersión. Un gel, es un sistema coloidal de aspecto sólido que fluye al someterlo a esfuerzos relativamente débiles (Oxford, 2003; Reyes, 2008; Wickenheisser y cols., 2015).

En la literatura se han reportado la síntesis de diferentes tipos de geles y están clasificados de la siguiente manera:

- Hidrogeles: red de cadenas poliméricas hidrofílicas característicos por su gran capacidad de retención del agua, elaborados de polímeros naturales o sintéticos.
- Xerogeles: sintetizados mediante evaporación con secado subcrítico, con ayuda de un solvente formando poros en la estructura.
- Criogeles: desarrollados por una combinación de procesos, congelamiento y sublimación a una baja presión.
- Aerogeles: sintetizados por un secado supercrítico con CO<sub>2</sub>. Caracterizados por su alta porosidad y área, con baja densidad y conductividad térmica. Se elaboran al reemplazar la fase líquida del gel por un gas (Figueiredo, 2012; Wickenheisser y cols., 2015).

El proceso de secado supercrítico para la formación de aerogeles y el secado en frío usado en la elaboración de criogeles, son costosos y de manipulación compleja, por lo que se descartó su síntesis en este trabajo (Job y cols., 2005).

Los geles de acuerdo con su composición y síntesis se utilizan en diversos campos además de la industria. En la Figura 1.4 se muestran los usos más recientes de los geles (Draper y Adams, 2017).



**Figura 1.4** Diversas aplicaciones potenciales de los geles. Adaptación de (Draper y Adams, 2017).

### 1.5.1 Hidrogeles

Un hidrogel puede ser definido como una matriz polimérica entrecruzada con la capacidad de retener una gran cantidad de agua sin disolverse. La primera vez que tuvo lugar la palabra “hidrogel” fue en 1984 para describir un gel coloidal. Hasta la fecha se está buscando desarrollar hidrogeles inteligentes que cambien su capacidad de hinchamiento con diferentes condiciones como la temperatura, el pH y el campo eléctrico. Una parte muy importante de los hidrogeles es entender el entrecruzamiento y la hidrofiliidad (S. Thakur y cols.,2017).

Debido a su habilidad de retención de agua, los hidrogeles tienen características especiales como elasticidad, permeabilidad y flexibilidad. La red tridimensional que forman los hidrogeles está basada en interacciones físicas y químicas. Las interacciones físicas se dan mediante enlaces de coordinación y de hidrógeno, así como, interacciones hidrofóbicas y electrostáticas. Por otra parte, condiciones externas de pH, temperatura, campo eléctrico y fuerza iónica se dan en hidrogeles con interacciones químicas (S. Thakur y cols., 2017).

---

---

Las diferentes cualidades de un hidrogel determinan el campo donde serán utilizados, medicina, ingeniería tisular, biosensores, farmacéutica, agricultura y adsorción. Los hidrogeles han llamado la atención de los investigadores debido a su bajo costo, alta estabilidad térmica y mecánica, alto grado de hinchamiento y su alta capacidad de adsorción (Pakdel y Peighambardoust, 2018).

Recientemente, los hidrogeles se han definido como sistemas multicomponentes que consisten en una red tridimensional de cadenas poliméricas (Ahmed, 2015).

Los hidrogeles se clasifican en distintos grupos:

- Por su origen: natural o sintéticos.
- Debido la cantidad de monómeros en su estructura: Homopoliméricos, copoliméricos o multiporiméricos.
- De acuerdo con su estructura física y composición química: amorfos, semicristalinos o cristalinos.
- Basado en el tipo de entrecruzamiento: químico o físico (unión o enredo).
- Categorizados por la carga eléctrica: Neutra, iónica (aniónica o catiónica) y anfotérica (Ahmed, 2015; Ullah y cols., 2015).

De acuerdo a las características que poseen los hidrogeles, se han empleado en diversas aplicaciones como superabsorbentes, materiales biomédicos y distribuidores de materiales catalíticos. Debido a su hidrofiliidad, propiedad con la cual las moléculas tienen tendencia a interactuar con el agua, se han considerado como súper-absorbentes porque pueden retener de 10 a 20 veces una su peso molecular en agua (S. Thakur y cols., 2017).

Los hidrogeles se han elaborado utilizando polímeros sintéticos como, poli(acrilamida), polivinil alcohol, ácido poli(acrílico) y polímeros naturales como ácido hialurónico, quitosano y alginato (Shariatinia y Jalali, 2018).

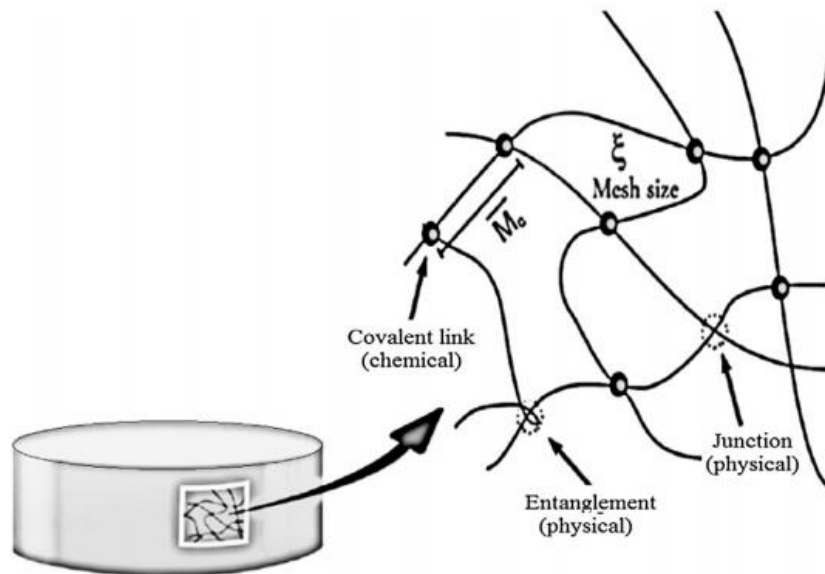
La modificación de los polímeros para crear grupos funcionales que se puedan entrecruzar, es decir, que cierta parte de una cadena del polímero pueda enlazarse con otra, es un paso básico para la formación de hidrogeles, el entrecruzamiento se puede formar por enlaces covalentes o enlaces iónico, aunque también pueden ser

---

---

el resultado de fuerzas débiles como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van Der Walls (Shi y col., 2012).

La Figura 1.5 muestra diferentes tipos de entrecruzamiento que se pueden dar en un hidrogel, sin embargo, hay una gran variación de los entrecruzamientos físicos y químicos.



**Figura 1.5** Estructura de un hidrogel y sus posibles entrecruzamientos (Ullah y cols., 2015).

### Entrecruzamiento físico

#### Con enlaces de hidrógeno

La presencia de grupos amino en algunos compuestos crea puentes de hidrógeno en medios ácidos. Este tipo de entrecruzamiento no es recomendable para el tratamiento de aguas residuales alcalinas.

#### Con interacciones hidrofóbicas

La interacción hidrofóbica entre cadenas hidrofóbicas ocasiona una disipación de energía evitando que el hidrogel se desintegre.

#### Por cristalización

En este método, la cristalización del hidrogel se induce por ciclos de congelado y descongelado. La fuerza mecánica y el grado de hinchamiento dependen del número de ciclos.

---

---

### **Por interacciones iónicas**

La interacción iónica depende del tipo de entrecruzante que se utilice, aniónica o catiónica. También se obtienen interacciones iónicas utilizando polímeros de cargas opuestas lo que resulta en la formación de complejos polielectrolíticos (Pakdel y Peighamardoust, 2018).

### **Entrecruzamiento químico**

#### **Por aldehídos**

Los aldehídos suelen ser utilizados como entrecruzantes por su bajo costo y fácil acceso. El formaldehído, acetaldehído y glutaraldehído son los más utilizados. Los polímeros con grupos amino son entrecruzados con aldehídos no requieren condiciones estrictas. Un ejemplo es el quitosano con el formaldehído.

#### **Por reacciones de condensación**

En estas reacciones, dos moléculas con grupos funcionales se combinan. Además del entrecruzamiento, se generan otros productos de condensación como el agua.

#### **Por polimerización de radicales libres**

Este método consta de tres etapas, iniciación, propagación y terminación. En la primera etapa, un iniciador químico como el persulfato de sodio genera radicales en presencia de radiación de calor, rayos gamma o rayos UV. Los radicales de monómeros se unen con otros monómeros y la cadena crece. Durante la propagación de la cadena se añade el entrecruzante que se une con la cadena formando redes tridimensionales. La terminación se lleva a cabo por un conjunto de diferentes reacciones.

#### **Por radiación**

El entrecruzamiento por rayos gamma, haz de electrones o rayos UV se realiza a temperatura ambiente sin la necesidad de un entrecruzante o reacciones de catálisis. Cuando la solución polimérica se expone a radiación, radicales libres de hidroxilos se forman y se producen monómeros de radicales libres.

Los hidrogeles a base de celulosa con un buen grado de hinchamiento son utilizados para adsorber plomo del agua. Los cationes metálicos se adsorben en

---

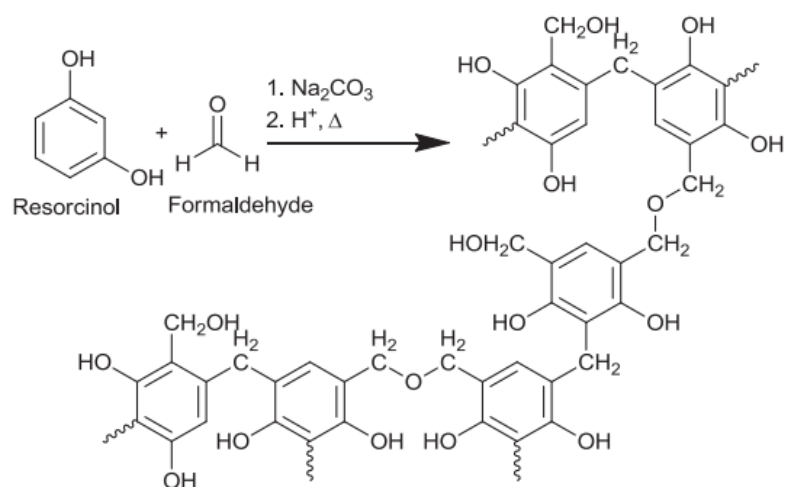
---

hidrogeles de almidón que no es tóxico, es biodegradable y de bajo costo. También existen los hidrogeles de alginato, capaces de adsorber colorantes y cationes metálicos del agua (Pakdel y Peighambardoust, 2018).

### 1.5.2 Xerogeles

Los xerogeles se podrían considerar como un hidrogel sin agua. Para la obtención de un xerogel, el gel húmedo debe de secarse de manera subcrítica en aire o nitrógeno, mediante un secado convencional (Figueiredo, 2012; S. Thakur y cols., 2017).

Para la obtención de un xerogel, se realiza un secado por evaporación, utilizando el intercambio de un solvente con la finalidad de reducir las fuerzas capilares responsables de la destrucción de la textura de los poros. Los xerogeles convencionales están formados de resorcinol y formaldehído (RF). En la Figura 1.6 se muestra un esquema de la interacción de las moléculas (Job y cols., 2005; Wickenheisser y cols., 2015).



**Figura 1.6** Representación esquemática de la interacción RF (Wickenheisser y cols., 2015).

Una vez obtenidos los xerogeles se pueden carbonizar en una atmósfera inerte formando xerogeles de carbono. La estructura que se genera es muy sensible a la síntesis y las condiciones del proceso, por ejemplo, el pH inicial de la solución del material y la forma de secado que resulta en la formación de microporos o

combinaciones de mesoporos y macroporos. La clasificación de los poros va de acuerdo al tamaño del diámetro promedio de poros en nm. En la Tabla 1.7 se muestra la clasificación y el intervalo de tamaño que abarca (Escalona y cols., 2009).

**Tabla 1.7** Clasificación de los tamaños de poro (Escalona y cols., 2009).

<b>Tipo de poro</b>	<b>Tamaño (nm)</b>
Macroporo	Mayor a 100
Mesoporo	1.5-100
Supermicroporo	0.5-1.5
Microporo	Menores a 0.5

Los xerogeles de carbono tienen propiedades como una alta área superficial, una estructura uniforme y una estabilidad química y física. A pesar de sus ventajas, se ha modificado la superficie de los xerogeles con boro, fósforo, azufre y nitrógeno para aumentar sus propiedades fisicoquímicas. En especial la modificación de xerogeles con nitrógeno propicia la formación de sitios básicos y aumenta la polaridad de la matriz de carbono (Yu y cols., 2014).

La melamina usada como fuente de nitrógeno en los xerogeles resorcinol-melamina-formaldehído (RMF) es una buena opción para introducir nitrógeno en el xerogel debido a que la síntesis es mucho más rápida que una de R/F y se puede controlar la reacción. Con la adición de melamina se aumentan los sitios básicos en el xerogel, incrementando su polaridad (Yu y cols., 2014).

Gorgulho y cols. (2009) sintetizaron xerogeles a base de R/F utilizando como precursor de nitrógeno la urea y la melamina. La relación molar resorcinol-melamina (R/M) fue de 5.0 y la relación resorcinol-urea (R/U) fue de 2.0. Los autores encontraron al cuantificar los sitios activos de los xerogeles que aquellos elaborados a base de melamina contienen un número mayor de sitios básicos que los xerogeles con urea.

Barbosa y cols. (2012) realizaron un experimento similar al de Gorgulho y cols (2009), utilizando relaciones molares distintas. La relación molar R/M fue de 2.0



---

---

y la relación R/U fue de 1.0. En la caracterización de los materiales obtuvieron el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) y la concentración de grupos ácidos y básicos. De acuerdo con los resultados, el área y los sitios básicos de los xerogeles con melamina son mayores a los xerogeles sintetizados con urea.

## 1.6 Diseño de experimentos

Un experimento puede definirse como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida. Las técnicas experimentales se usan como estrategia para planear los experimentos a realizar, poderlos analizar y obtener respuestas (Montgomery, 2004).

El Diseño de Experimentos (DoE, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas más comunes para la identificación y el control de factores en un proceso de optimización. Fisher y Yates fueron los primeros en desarrollar el DoE en 1920 e incluyeron una versión con condiciones controladas para analizar el efecto de los diferentes factores en la respuesta. Actualmente, el diseño tiene muchos más objetivos como identificar los factores que afectan la respuesta, estimar el impacto de los factores en una respuesta específica, identificar las interacciones entre los factores y la optimización y el modelado matemático que relaciona los factores y las respuestas (Mousavi y cols., 2018).

Hay diferentes diseños de experimentos que cubren las necesidades de acuerdo a lo que se quiere evaluar y analizar como resultado, el diseño completamente aleatorizado, el diseño en bloques, diseño con dos o más factores, diseños factoriales a dos niveles, diseño de mezclas y diseño combinado son algunos de ellos (Montgomery, 2004).

El diseño factorial involucra uno o más factores que serán probados, este tipo de diseño es clasificado de acuerdo con el número de niveles de cada factor y al número de factores. El diseño factorial fraccionado es utilizado para estudiar el efecto de dos o más variables sobre el resultado de un proceso de respuesta. El diseño central compuesto es una de las metodologías de superficie de respuesta

---

---

más utilizadas constando de tres componentes: un diseño factorial de dos niveles incluyendo la combinación de niveles altos y bajos, puntos axiales y puntos centrales (Mousavi, y cols., 2018).

El diseño de experimentos es una herramienta importante en áreas de la ingeniería, química y la industria debido a que se logra la optimización de cada paso en un proceso, al desarrollar buenas condiciones en el diseño, se obtiene un ahorro en tiempos y costos (Mousavi y cols., 2018).

Luga y Duran (2018), elaboraron geopolímeros con una mezcla de ceniza y escoria granulada del suelo curados al calor y activados con NaOH. Para la preparación de los geopolímeros, los autores utilizaron un diseño de experimentos combinado donde la ceniza y la escoria fueron los factores de la mezcla, mientras que los factores de proceso fueron: la temperatura en un rango de 50-100 °C, el agua y el NaOH. Después de analizar el diseño de experimentos, Luga y Duran encontraron que la ceniza y la escoria tienen un efecto directo en la geopolimerización incrementando su productividad.

Yan y cols. (2019), determinaron mediante superficie de respuesta las variables de dosificación, concentración inicial, velocidad de mezclado y temperatura que afectan en la adsorción de diclofenaco sobre grafeno tridimensional utilizando un diseño central compuesto. Como resultado de este estudio, obtuvieron una capacidad máxima de remoción del diclofenaco de 596.7 mg/g en las condiciones óptimas de 0.25g/L de dosificación, 325 mg/L de concentración inicial, 200 rpm de mezclado y 30 °C.

Anjali y cols. (2019), optimizaron mediante superficie de respuesta la adsorción de glifosato en biochar y carbón activado. Los autores utilizaron un diseño de experimentos Box-Behnken y los parámetros que optimizaron fueron, pH, concentración inicial de glifosato, temperatura, dosificación y tiempo de contacto. En este estudio, se obtuvo una capacidad máxima de remoción de 0.0173 mg/g para el carbón activado con las condiciones óptimas de pH 8.0, 0.2 mg/L de concentración inicial, 50.0 °C, 11.4 g/L de dosificación y 1.7 h de tiempo de contacto. Para el biochar, las condiciones óptimas fueron de pH 5.0, 0.7 mg/L de

---

---

concentración inicial, 50.0 °C, 12.3 g/L de dosificación y 1.9 h de tiempo de contacto, con estas condiciones la máxima capacidad de remoción fue de 0.069 mg/g.

### **1.6.1 Superficie de respuesta**

El diseño de experimentos mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) suele ser muy útil para la predicción y optimización de procesos, sin embargo, para seguir esta metodología es necesario contar con ciertas características en el diseño. Montgomery (2004), propone que un diseño de experimentos mediante MSR debe de cumplir con las siguientes características deseables:

1. Proporciona una distribución razonable de los puntos de los datos en toda la región de interés.
2. Permite que se investigue la adecuación del modelo, incluyendo la falta de ajuste.
3. Permite que los experimentos se realicen en bloques.
4. Permite que los diseños de orden superior se construyan secuencialmente.
5. Proporciona una estimación interna del error.
6. Proporciona estimaciones precisas de los coeficientes del modelo.
7. Proporciona un buen perfil de la varianza de predicción en toda la región experimental.
8. Proporciona una robustez razonable contra los puntos atípicos o los valores faltantes.
9. No requiere un gran número de corridas.
10. No requiere de demasiados niveles de las variables independientes.
11. Asegura la simplicidad del cálculo de los parámetros del modelo.

Estas características permiten que la MRS arroje mejores resultados de ajuste para la respuesta, sin embargo, debe de aplicarse la discrecionalidad al seleccionar el tipo de diseño a implementar (Montgomery, 2004).

Sun y cols. (2019), evaluaron la remoción de ciprofloxacina sobre un hidrogel de grafeno, tomaron como variables el efecto de la concentración inicial de grafeno,

---

---

la dosificación, la temperatura de síntesis y el tiempo de reacción. Los autores obtuvieron como condiciones óptimas 1.0 mg/mL de concentración inicial, 0.5 mg/mL de dosificación, 75 °C como temperatura de síntesis y 6 h de tiempo de reacción con una adsorción máxima experimental de 348 mg/g de ciprofloxacina sobre del hidrogel de grafeno.

Khalifa y cols. (2019), utilizaron el MSR para la optimización de los parámetros de masa del absorbente, pH y temperatura que afectan la remoción de cromo en cáscara de naranja. Los autores encontraron una máxima una capacidad de adsorción de 7.17 mg/g bajo las condiciones óptimas de 1.12 g de masa de adsorbente, pH de 2.0 y una temperatura de 34.17 °C.

---

---

## 1.7 Objetivo General

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar hidrogeles y xerogeles por medio de entrecruzamiento y polimerización coloidal, respectivamente, con base en un diseño experimental a fin de determinar las variables que afectan la capacidad de adsorción de fluoruros y bromuros en soluciones acuosas. Además, relacionar las propiedades fisicoquímicas y de textura con la capacidad de adsorción.

### 1.7.1 Objetivos Específicos

1. Caracterizar los materiales mediante las técnicas de ATR-FTIR, MEB, TGA, fisorción de N<sub>2</sub>, PCC, %H y GH
2. Evaluar los resultados del diseño experimental mediante análisis de varianza (ANOVA) y la metodología de superficie de respuesta (MSR).
3. Relacionar las propiedades de textura y fisicoquímicas de los materiales con la remoción de los aniones en solución acuosa.

---

---

## 2. Síntesis y caracterización de hidrogeles mediante entrecruzamiento

---

---

### 2.1 Introducción

El quitosano es un polisacárido hidrofílico que se obtiene por desacetilación de la quitina. La quitina es el polisacárido más abundante del mundo después de la celulosa (Kašpar y cols., 2013).

En medio ácido, los grupos amino del quitosano son protonados, resultando en un polisacárido cargado positivamente, conteniendo una carga por cada unidad de glucosamina. Por lo anterior, el quitosano es capaz de reaccionar con aniones (Kašpar y cols., 2013).

El quitosano posee diversas propiedades como: biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad, además, se ha utilizado en diversos campos como la industria y aplicaciones biomédicas y farmacéuticas. El quitosano, se emplea en diferentes presentaciones de acuerdo a su uso: en nanopartículas, fibras, películas e hidrogeles (Furuike y cols., 2017; Shariatinia y Jalali, 2018).

La modificación de los polímeros naturales para crear grupos funcionales que se puedan entrecruzar es un paso básico para la formación de hidrogeles, el entrecruzamiento se puede dar por diferentes interacciones, como enlaces covalentes o enlaces iónicos, aunque también pueden ser el resultado de fuerzas débiles como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals (Shi y cols., 2012).

El quitosano con entrecruzamiento químico o físico es capaz de adsorber una gran cantidad de agua. Esta característica puede ser de interés en el tratamiento de aguas residuales para la remoción de contaminantes (Shariatinia y Jalali, 2018).

Recientemente, los biosorbentes a base de quitosano y quitina han tomado interés para ser utilizados como adsorbentes debido a su bajo costo y alto contenido de grupos amino e hidroxilo que ayudan a la remoción de contaminantes del agua (Bhatnagar y cols., 2011).

Bhatnagar y cols. (2011) funcionalizaron hidrogeles de quitina y quitosano con lantano y sílica para remover fluoruros del agua. El hidrogel funcionalizado con

---

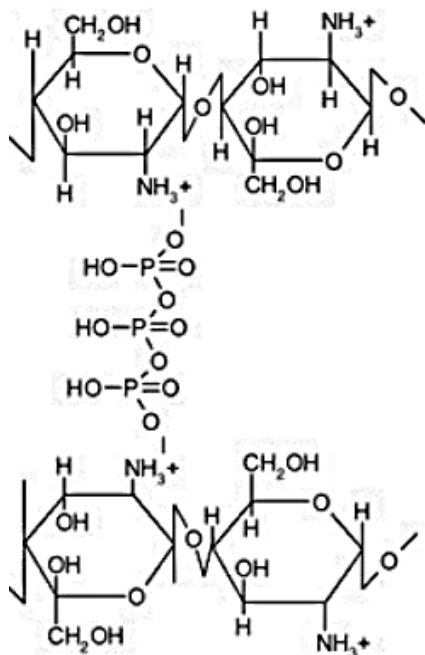
---

lantano mostró un aumento en la remoción de fluoruros comparado con el de quitosano y quitina sin modificar a un pH neutro. Con sílica, se logró una capacidad de remoción de 44 mg/g a pH 4, siendo los grupos amino e hidroxilo los responsables de la desfluorización. También, los hidrogeles de quitosano se funcionalizan con distintos materiales como la arcilla para adsorber colorantes catiónicos y aniónicos y metales pesados (Bhatnagar y cols., 2011; Pakdel y Peighambaroust, 2018).

De acuerdo con lo anterior, es factible mejorar las capacidades del quitosano haciendo un entrecruzamiento. El formaldehído se ha utilizado como entrecruzante para el quitosano, sin embargo, al ser tóxico, no es posible emplearlo en aplicaciones farmacéuticas. Recientemente, se ha utilizado el tripolifosfato (TPP) debido a su biocompatibilidad (Kašpar y cols., 2013).

El polianión más comúnmente usado para el entrecruzamiento iónico es el TPP el cual no es tóxico. El entrecruzamiento de la estructura de quitosano con TPP es determinado por la reacción entre los grupos amino del quitosano y el grupo cargado negativamente del TPP como polianión y su reacción está fuertemente asociada con el pH (Bahreini y cols., 2014), también el TPP puede ionizarse e interactuar con adsorbentes mediante una vía de interacción electrostática (Chang y cols., 2014). Además, el TPP se reconoció como un ingrediente seguro por la Administración de Medicamentos y Alimentos (FDA, por sus siglas en inglés), lo cual amplía sus campos de aplicación (Cho y cols., 2014).

En la Figura 2.1 se representa de forma esquemática la interacción por entrecruzamiento iónico entre el quitosano y el TPP. El entrecruzamiento se lleva a cabo entre los grupos positivos amino del quitosano (cadena superior e inferior) y los grupos fosfato negativos del TPP (cadena central).

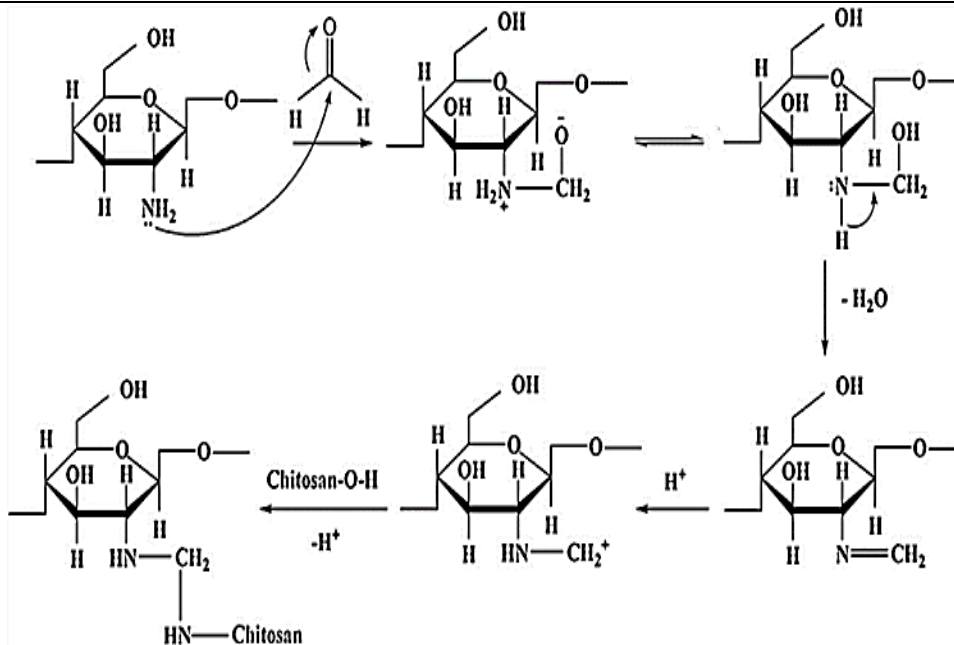


**Figura 2.1** Entrecruzamiento de dos cadenas de quitosano con una de TPP (Bhumkar y Pokharkar, 2006).

En particular, la reacción de quitosano con formaldehído se lleva a cabo en un ambiente ácido donde los grupos amino interaccionan con el solvente para formar las bases de Schiff. La formación de la base de Schiff se da por un entrecruzamiento químico mediante enlace covalente entre aminas primarias y grupos carbonilos, por medio de una condensación simple, mediante la eliminación de moléculas de agua, lo anterior, se representa de manera esquemática en la Figura 2.2 (Singh y cols., 2006).

Los compuestos con base de Schiff tienen diversas aplicaciones como agentes farmacéuticos, sensores, intermediarios en reacciones bioquímicas, sorbentes e inhibidores de corrosión. La aplicación de estos compuestos en el campo de la adsorción ha sido significativa debido a que demostró ser eficiente en la remoción de metales pesados, colorantes tóxicos y proteínas (Antony y cols., 2019).





**Figura 2.2** Reacción de entrecruzamiento quitosano/formaldehído (Singh y cols., 2006).

Laus y cols. (2010) elaboraron un hidrogel a base de quitosano entrecruzado con epíclorohidrina y TPP, formando enlaces con el covalentes quitosano-epíclorohidrina y enlaces iónicos quitosano-TPP. En este trabajo se utilizó el hidrogel sintetizado para probar su capacidad de remoción de Cu(II), Cd(II) y Pb(II), encontrando una máxima capacidad de remoción para Cu(II) de 130.7 mg/g a pH 6.0, para Cd(II) de 83.7 mg/g a pH 7.0 y para Pb(II) de 166.9 a un pH de 5.0.

Monier (2012), elaboró una resina utilizando formaldehído como entrecruzante y quitosano modificado con tiogliceraldehído, para la adsorción de Hg(II), Cu(II) y Zn(II). Monier estudió los efectos de la temperatura, el pH, el tiempo de contacto, la concentración inicial del metal y la capacidad de adsorción de la resina. En este estudio se encontró que las capacidades máximas de adsorción para Hg(II), Cu(II) y Zn(II) fueron de  $98 \pm 2$ ,  $76 \pm 1$  y  $52 \pm 1$  mg/g, respectivamente, a un pH de 5.0 y 40 °C y una velocidad de agitación de 150 rpm. El tiempo de equilibrio se alcanzó a los 50, 60 y 80 min para Hg(II), Cu(II) y Zn(II), respectivamente.

Kameda y cols. (2019) estudiaron la adsorción de Cu(II) y Ni(II) sobre un hidrogel de quitosano entrecruzado con TPP modificado con montmorillonita con

---

---

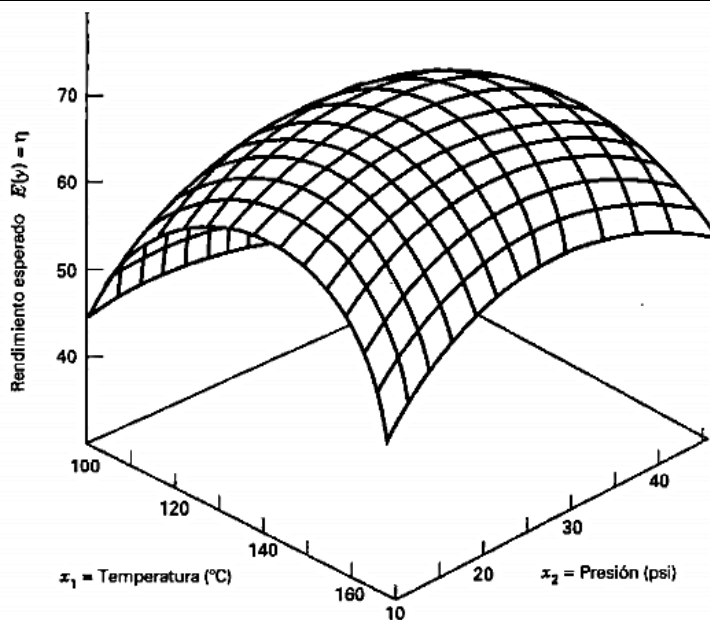
capacidad de intercambio de cationes. Los autores encontraron una máxima capacidad de adsorción de 0.55 y 0.45 mmol/g Cu(II) y Ni(II), respectivamente, con una relación en el hidrogel de quitosano-TPP/Montmorillonita=5.0. El estudio de adsorción se realizó a 30 °C y una velocidad de agitación de 150 rpm y el equilibrio se alcanzó en 24 h.

Para poder analizar ambos tipos de entrecruzamiento, enlace covalente con formaldehído (entrecruzamiento químico) y enlace iónico con TPP (entrecruzamiento físico), en este trabajo se realizó un diseño de experimentos en donde factores y variables se relacionaron para encontrar las condiciones óptimas de síntesis. Las variables de mezcla fueron la fracción de TPP y la fracción de formaldehído y los factores fueron la concentración de reticulante, la concentración de polímero y el tiempo de contacto.

Cuando se requiere analizar el efecto de factores de proceso como temperatura, presión, tiempo, entre otros. Los diseños factoriales compuestos o los diseños centrales compuestos son de los más utilizados, sin embargo, cuando se trata de modificaciones o preparaciones de mezclas, la metodología del diseño de mezclas es el más apropiado (Luga y Duran, 2018).

El diseño experimental de mezclas es aquel en el que sus componentes suman un 100 %, por lo tanto, la modificación de un porcentaje afecta al porcentaje de los otros componentes. Este tipo de diseño se puede combinar con uno factorial para estudiar simultáneamente mezclas y variables abiertas o de proceso. Un diseño combinado es aquel donde se incorporan factores de proceso a la técnica del diseño de mezclas en el mismo modelo (Luga y Duran, 2018; Rojas y cols., 2012).

El método de superficie de respuesta (MSR) es una colección de herramientas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y el análisis de problemas en los que una respuesta de interés recibe la influencia de diversas variables y donde el objetivo es optimizar esa respuesta (Montgomery, 2004). A manera de ejemplo, en la Figura 2.3 se muestra una superficie de respuesta en donde en el eje z se representa la respuesta y en los ejes x y y dos de las variables que afectan la respuesta, como ejemplo la presión y la temperatura.



**Figura 2.3** Representación gráfica de la superficie de respuesta (Montgomery, 2004).

Nayeri y cols. (2019) estudiaron la capacidad de adsorción del azul de metileno sobre carbón activado elaborado con tallo de maíz. En este estudio se utilizó un diseño central compuesto y el MSR para analizar la concentración del azul de metileno, el pH, la dosis de adsorbente, y el tiempo de contacto para la remoción. Los autores encontraron que la dosis del adsorbente y la concentración inicial del azul de metileno tienen significancia en la capacidad de adsorción. La eficiencia máxima de remoción fue del 90 % con una concentración inicial de 10 mg/L de azul de metileno, 1.4 g de dosificación de adsorbente, 50 min de tiempo de contacto y a pH 11.

Garg y cols. (2008) analizaron el efecto de la dosis del adsorbente, el pH y la velocidad de agitación para la remoción por adsorción de Ni(II) en solución acuosa sobre bagazo de caña de azúcar, los parámetros de estudio fueron el pH, la velocidad de agitación y la dosis del adsorbente. Los autores utilizaron un diseño central compuesto de cara centrada para el análisis, donde encontraron los valores óptimos de remoción con una dosis de adsorbente de 1500 mg/L, pH de 7.2 y una velocidad de agitación de 150 rpm para una capacidad de adsorción de 50 mg/L.

---

---

En este estudio resultó significativo el modelo cuadrático del ANOVA para el porcentaje de remoción de níquel.

## 2.2 Metodología experimental

### 2.2.1 Reactivos

En la Tabla 2.1 se enlistan los reactivos de grado analítico empleados en el desarrollo experimental de la síntesis de hidrogeles.

**Tabla 2.1** Reactivos utilizados en la síntesis de hidrogeles.

Reactivo	Fabricante	Aplicación
Quitosano	Sigma Aldrich	Polímero
Formaldehído 37 %	CTR Scientific	Entrecruzante covalente
Ácido acético glacial	CTR Scientific	Solubilización del quitosano
Tripolifosfato de sodio	Sigma Aldrich	Entrecruzante iónico

### 2.2.2 Diseño de experimentos combinado

De acuerdo con los datos reportados en la literatura, Laus y De Fávère (2011) utilizaron una concentración de quitosano del 1.0 % (p/v) para la elaboración de hidrogeles, por otro lado, Sacco y cols. (2014) probaron una concentración de quitosano entre el 1.5 y el 3.0 % (p/v), Yuan y cols. (2017), sintetizaron hidrogeles de quitosano con un contenido de 2.0 % (p/v) en polímero, además, Huang y cols. (2012) emplearon una concentración de 3.0 % (p/v) de polímero para la elaboración de hidrogeles de quitosano. Estos mismos autores, utilizaron 5.0 %, de 1.0 a 3.0 %, de 0.1 a 10.0 % y 2.5 % (p/v) de reticulante en la síntesis de hidrogeles, así como 10.0, 1140.0, 20.0 y 120.0 minutos de tiempo de contacto, respectivamente.

En este estudio, se eligió un diseño de experimentos combinado, de mezcla y procesos cuadrático x cuadrático para la síntesis y análisis de las propiedades de los hidrogeles de quitosano reticulados con formaldehído (reticulante covalente) y TPP (reticulante iónico). Basado en las metodologías de síntesis de hidrogeles reportadas por diversos autores, se fijaron como variables de mezcla: A-Fracción en peso de tripolifosfato de sodio (TPP) y B-Fracción en peso de formaldehído (Form) cuyos valores en fracción oscilaron entre 0.0 y 1.0 y como variables de

proceso: C-Concentración de polímero ( $C_{Pol}$ ) con concentraciones del 1.0 al 3.0 % (p/v), D-Concentración de reticulante ( $C_{Ret}$ ) con concentraciones entre el 1.0 y 10.0 % (p/v), y E-Tiempo de contacto ( $t_{cto}$ ) con duración entre los 10.0 y los 240.0 min. En la Tabla 2.2 se muestran los nombres de las variables definidas, su abreviación y si se identifican como variables de mezcla o de proceso y sus niveles mínimo y máximo.

**Tabla 2.2** Factores y niveles considerados para el diseño de experimentos.

Factores	Nombre	Abreviación	Tipo	Mín.	Máx.
A	Fracción peso de TPP	TPP	Mezcla	0.0	1.0
B	Fracción peso de formaldehído	Form	Mezcla	0.0	1.0
C	Concentración de polímero	$C_{Pol}$	Proceso	1.0 % p/v	3.0 % p/v
D	Concentración de reticulante	$C_{Ret}$	Proceso	1.0 % p/v	10.0 % p/v
E	Tiempo de contacto	$t_{cto}$	Proceso	10.0 min	240.0 min

Para la elaboración del diseño de experimentos, se utilizó el software Design-Expert (versión 7.0.0, STAT-EASE Inc. Minneapolis, Minnesota USA) y se analizó por el MSR con la finalidad de determinar la mezcla tripolifostafa/formaldehído (TPP/Form), la concentración de polímero (quitosano), la concentración de reticulante (TPP/Form) y el tiempo de contacto más favorables para la síntesis de hidrogeles. Se generaron un total de 40 experimentos que proporcionan una estimación más razonable del error experimental y de la significancia de las variables de respuesta que fueron el Punto de Carga Cero (PCC), el porcentaje de hinchamiento (%H) y el grado de hidratación (GH).

En la Tabla 2.3 se muestra el diseño de experimentos obtenido por el software después de ingresar las variables y sus valores máximo y mínimo. La primer columna de la tabla, corresponde al número de experimento (los experimentos se realizaron de manera aleatoria), la segunda columna indica la cantidad de TPP a añadir, la tercera indica la cantidad de formaldehído, la cuarta columna la concentración de polímero (quitosano), la quinta columna es el porcentaje de reticulante que se va a añadir de acuerdo a la mezcla (TPP/Form) y

la última columna corresponde al tiempo de contacto, es decir el tiempo en que están el contacto el polímero y el reticulante antes de ser secados en estufa.

**Tabla 2.3** Diseño de experimentos para la síntesis de hidrogeles.

No. Exp.	TPP	Form	C <sub>PoI</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)
1	1	0	1	10	10
2	1	0	3	1	240
3	1	0	1	5.5	125
4	0	1	2	5.5	67.5
5	1	0	3	10	125
6	0.5	0.5	2.5	7.75	125
7	0	1	2	10	240
8	0	1	1	1	10
9	1	0	1	10	240
10	0	1	1	10	10
11	0	1	3	1	10
12	1	0	1	1	240
13	0	1	3	10	10
14	0.5	0.5	3	1	240
15	0	1	3	5.5	240
16	0.5	0.5	1	5.5	10
17	0	1	1	5.5	240
18	0.5	0.5	3	1	10
19	1	0	1	1	10
20	0	1	2	1	240
21	0.5	0.5	2	10	10
22	1	0	2	5.5	240
23	1	0	2	1	125
24	0.5	0.5	1	1	240
25	0.5	0.5	3	10	240
26	0.5	0.5	3	10	10
27	0.5	0.5	1	1	10
28	0.5	0.5	1	10	125
29	1	0	3	1	10
30	0	1	3	1	125
31	1	0	2	5.5	10
32	0.75	0.25	2	1	10
33	0.75	0.25	1	1	125
34	0.75	0.25	3	5.5	10
35	0.75	0.25	3	1	125
36	0	1	1	10	10
37	0	1	2	10	240
38	0	1	2	1	240
39	0	1	3	10	10
40	0	1	3	5.5	240

Los resultados obtenidos se evaluaron mediante un análisis de varianza (ANOVA) determinando la significancia de las variables. La significancia de las

---

---

variables se evaluó con una “Prob > F” donde los valores inferiores a 0.05 indican los términos del modelo que tienen impacto en la respuesta estudiada. Se generó un modelo cuadrático utilizando un criterio D-Optimal para los factores de mezcla y de proceso con variable de holgura en la mezcla B, sin transformación y con depuración de manera jerárquica, con el fin de obtener el modelo que mejor predice las condiciones óptimas de la síntesis de hidrogeles.

Cada uno de los experimentos se realizó manteniendo constante una temperatura de secado de 30 °C y un tiempo de secado de 48 h después de la síntesis del material y 24 h de secado después del lavado del material. Mantener constantes los parámetros que no entran en el diseño de experimentos, ayudó a minimizar el error experimental.

### **2.2.3 Síntesis de hidrogeles**

Para la síntesis de los 40 hidrogeles se preparó una solución de quitosano al 1.0, 2.0 y 3.0 % (p/v) en ácido acético al 1.0 % (p/v) y una solución de reticulante al 1.0, 5.5 y 10.0 % (p/v) de acuerdo con el diseño de experimentos propuesto. Los cálculos y detalles de la preparación se encuentran reportados en los Apéndices A, B y C.

Una vez preparadas las soluciones de polímero y reticulante, la solución de polímero se colocó en una bureta de 50 mL y se añadió por goteo sobre un vaso con la solución de reticulante. Posteriormente, el vaso se colocó en agitación a 60 rpm por el tiempo determinado en la columna “t<sub>cto</sub>” de la Tabla 2.2.

Pasado el tiempo de contacto, los materiales en los que formaron esferas se decantaron y las esferas se colocaron en charolas de aluminio. Los materiales que quedaron mezclados se colocaron completos en cajas Petri. Todos los hidrogeles se sometieron a secado en estufa a 30 °C por 48 h. Transcurrido el tiempo de secado, se lavaron con 500 mL de agua desionizada para reducir impurezas producidas durante el proceso de preparación, se midió el pH del agua desionizada antes y después del contacto con el hidrogel y volvieron a secarse en la estufa a 30 °C por 24 h, cada hidrogel seco se pesó una vez transcurridas las 24 h.

---

---

#### **2.2.4 Análisis por espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)**

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier acoplado con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) es una técnica de caracterización de materiales que permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico.

Los hidrogeles sintetizados se caracterizaron con un espectrofotómetro de infrarrojo *THERMO SCIENTIFIC, modelo Nicolet iS10*, el análisis se efectuó en un rango de longitud de onda de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  y con una resolución de 16  $\text{cm}^{-1}$  y 32 escaneos.

#### **2.2.5 Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La microscopia electrónica de barrido es una técnica de caracterización de materiales que se utiliza con el fin de observar texturas rugosas en la superficie de las muestras, así como detectar porosidad y partículas adsorbidas en la superficie de estas. En esta técnica, un haz de electrones incide de manera directa sobre la muestra para explorar la superficie mostrando una imagen con una alta resolución y una gran profundidad de enfoque (Goodhew y Humphreys, 2001).

Para las pruebas de caracterización se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca *FEI Quanta 200*, en el cual se analizaron los hidrogeles para conocer las diferencias morfológicas entre ellos.

Una muestra de los hidrogeles se colocó de manera uniforme sobre una cinta de carbón doble cara añadida a un portamuestras de aluminio para posteriormente ser introducidos en la cámara del microscopio y ser analizados.

#### **2.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico permite evaluar la variación de la masa de un material cuando se calienta. Normalmente, un cambio de masa puede ser ocasionado por diversos procesos tales como la descomposición, sublimación,



---

---

reducción, desorción, adsorción y vaporización. Estos cambios pueden ser estudiados en un analizador termogravimétrico (Medellín, 2009).

En este análisis se evaluó la estabilidad térmica y el porcentaje de humedad de un hidrogel correspondiente a la muestra 15 el cual presentó 3 etapas de descomposición. El equipo que se utilizó es un Analizador Termogravimétrico Setaram Instruments, modelo Setsys Evolution TG/DSC. Para el análisis de la muestra se utilizó una masa aproximada de 35 mg. El experimento se realizó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con un rango de temperatura de 20 a 600 °C en un flujo constante de nitrógeno de 40 mL/min.

### **2.2.7 Punto de carga cero**

El punto de carga cero (PCC) es el pH al cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material es neutra, es decir, el número de cargas positivas y negativas es igual (Amaringo y Hormaza., 2013).

Para la determinación del PCC se agregó una masa de 0.02 g de cada uno de los hidrogeles sintetizados a un vial de 50 mL en el cual se añadieron 25 mL de una solución 0.1 M de NaCl. Las muestras se dejaron en contacto con la solución y se realizaron mediciones de pH por triplicado a diferentes tiempos. El PCC de cada muestra corresponde con el valor de pH medido cuando se alcanzó el equilibrio. El PCC fue considerado como una variable de respuesta del diseño de experimentos y se relacionó con las variables de síntesis y las capacidades de adsorción.

### **2.2.8 Porcentaje de hinchamiento (%H) y grado de hidratación (GH)**

La propiedad de hinchamiento de los hidrogeles tiene relación directa con la cantidad de remoción de contaminantes, es decir, entre más porcentaje de hinchamiento se presente, se elevará la capacidad de remoción. Por otro lado, una alta capacidad de hinchamiento afecta la fuerza mecánica del hidrogel. La medición del peso es la forma de poder cuantificar el porcentaje de hinchamiento de los hidrogeles.

El método de %H y GH consistió en colocar una cantidad en peso de cada hidrogel seco ( $P_0$ ), en un vial de centrífuga con 25 mL de buffer de fosfatos de pH 5

---

---

(los detalles de la preparación se encuentran reportados en el Apéndice D. Los viales se sumergieron en un baño con agua a 25 °C.

El peso final de los hidrogeles ( $P_f$ ) se estimó decantando el buffer del tubo de centrífuga en un vaso de precipitados, enseguida se retiró el hidrogel húmedo del tubo con unas pinzas y se colocó en un vidrio de reloj. Posteriormente, se quitó el exceso de buffer del hidrogel y se pesó.

El porcentaje de hinchamiento se determinó mediante la diferencia de pesos de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\%H = \frac{P_f - P_0}{P_0} * 100$$

Donde:

$\%H$ = Porcentaje de hinchamiento.

$P_0$ = Peso inicial material seco.

$P_f$ = Peso final material húmedo.

El grado de hidratación se obtiene mediante la siguiente ecuación.

$$GH = \frac{P_f - P_0}{P_f} * 100$$

Donde:

$GH$ = Grado de hidratación.

$P_0$ = Peso inicial material seco.

$P_f$ = Peso final material húmedo.

Los factores que afectan el porcentaje de hinchamiento y el grado de hidratación normalmente son: el pH, el entrecruzamiento y la temperatura (Pakdel y Peighambaroust, 2018). Los valores de  $\%H$  y  $GH$  se relacionaron mediante el MSR con la capacidad de adsorción de los hidrogeles de bromuros y fluoruros en solución acuosa.

## 2.3 Discusión de resultados

### 2.3.1 Diferencias morfológicas de los hidrogeles

En la Figura 2.4 se muestran las diferencias morfológicas que presentaron los hidrogeles que se sintetizaron de acuerdo con el diseño experimental. Las

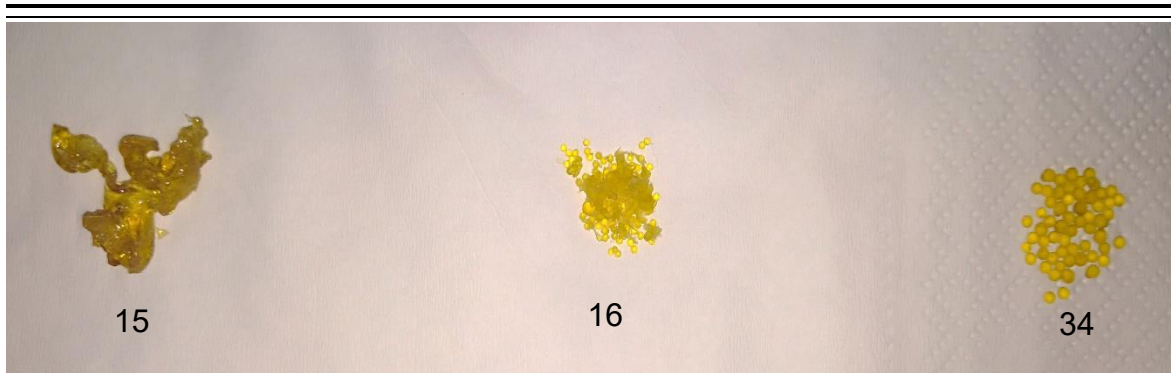
principales diferencias radican en la formación de hidrogeles con la apariencia de una lámina corrugada y otros con la forma de esferas uniformes. Las Figuras 2.4, 2.5 y 2.6 muestran las diferencias de los hidrogeles sintetizados tomando en cuenta la fracción de formaldehído, la concentración de polímero y la concentración de reticulante, respectivamente. El tiempo de contacto no se tomó en cuenta para esta comparación ya que es una variable que no resultó ser significativa para la mayoría de los análisis evaluados en este trabajo.

Para evaluar el efecto de la fracción de reticulante (formaldehído o TPP) sobre la morfología del hidrogel se compararon los experimentos 15, 16 y 34 cuyas condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4** Condiciones de síntesis de los experimentos 15, 16 y 34.

No. Exp.	TPP	Form	C <sub>Pol</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)
15	0.0	1.0	3.0	5.5	240.0
16	0.5	0.5	1.0	5.5	10.0
34	0.75	0.25	3.0	5.5	10.0

La morfología de estas muestras se puede observar en la Figura 2.4. La muestra 15 cuya cantidad de formaldehído es de 1.0 en fracción en peso, presentó una apariencia amorfa totalmente distinta a la del experimento 34 que son esferas definidas y cuya cantidad de formaldehído es del 0.25 de fracción en peso mientras que de TPP es del 0.75 en fracción en peso. El experimento 16 no tiene la apariencia del experimento 15 ya que se formaron algunas esferas, sin embargo, no son tan definidas como en el experimento 34. Esta diferencia en el experimento 16 se puede atribuir a su composición en la fracción de reticulante ya que cuenta con 0.5 en fracción en peso de formaldehído y 0.5 en fracción de TPP.



**Figura 2.4** Diferencias morfológicas de los hidrogeles 15, 16 y 34 de acuerdo con la fracción de Form/TPP.

Para evaluar el efecto de la concentración de polímero (quitosano) sobre la morfología del hidrogel se compararon los experimentos 36, 37 y 39 cuyas condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5** Condiciones de síntesis de los experimentos 36, 37 y 39.

No. Exp.	TPP	Form	C <sub>Pol</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)
36	0.0	1.0	1.0	10.0	10.0
37	0.0	1.0	2.0	10.0	240.0
39	0.0	1.0	3.0	10.0	10.0

En estos hidrogeles se puede observar la diferencia morfológica de acuerdo con la concentración del polímero (quitosano) añadidos a la mezcla del hidrogel. El experimento número 36, 37 y 39 contiene 1.0, 2.0 y 3.0 % (p/v) de polímero, respectivamente. De manera visual, la diferencia radica en dos características: la coloración y la rugosidad, entre más concentración de polímero fue añadida, el hidrogel mostró un color amarillo cada vez más opaco y a mayor concentración de polímero, el hidrogel se volvió más rugoso.

De acuerdo a Choe y cols. (2018) un aumento en la resistencia mecánica de los hidrogeles se relaciona con la viscosidad del mismo antes de que gelifique. Por lo anterior, el hidrogel que contiene una mayor concentración de polímero tiene una mayor resistencia mecánica ya que al momento de incrementar la cantidad de quitosano en la solución, ésta se volvió más viscosa.

Suo y cols. (2018) elaboraron hidrogeles de quitosano y evaluaron las propiedades mecánicas al aumentar la concentración del polímero en 0.5, 1.0 y 2.0 % (p/v). Los autores encontraron un aumento en el módulo de compresibilidad de 37.5 a 57 kPa así como en la fuerza de tensión de 3.7 a 8.9 kPa. De acuerdo a lo anterior, al incrementar la concentración de quitosano se incrementó la compresibilidad y la fuerza de tensión de los hidrogeles.



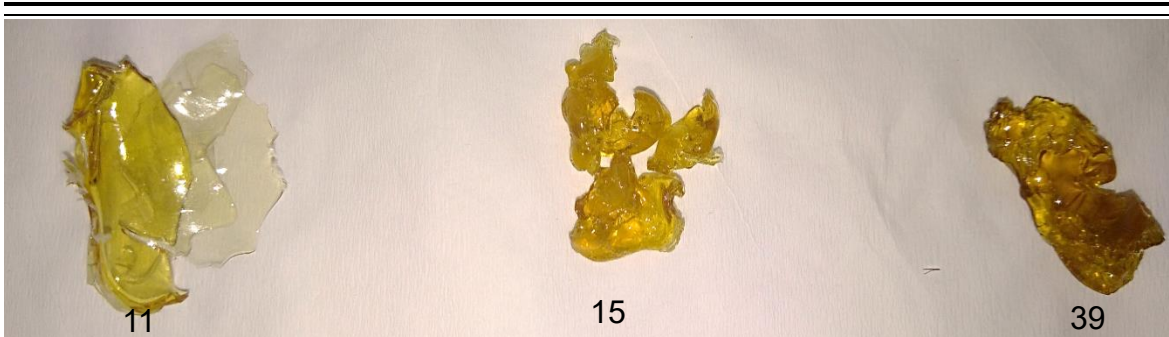
**Figura 2.5** Diferencias morfológicas de los hidrogeles 36, 37 y 39 de acuerdo con la concentración de polímero.

Para evaluar el efecto de la concentración de reticulante sobre la morfología del hidrogel se compararon los experimentos 11, 15 y 39 cuyas condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6** Condiciones de síntesis de los experimentos 11, 15 y 39.

No. Exp.	TPP	Form	C <sub>Poi</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)
11	0.0	1.0	3.0	1.0	10.0
15	0.0	1.0	3.0	5.5	240.0
39	0.0	1.0	3.0	10.0	10.0

La Figura 2.6 muestra los hidrogeles número 11, 15 y 39, los cuales varían en composición de acuerdo con el porcentaje de reticulante. En comparación con la Figura 2.5, estos hidrogeles tienen la misma coloración, la diferencia radica en la compactación y grosor del hidrogel.



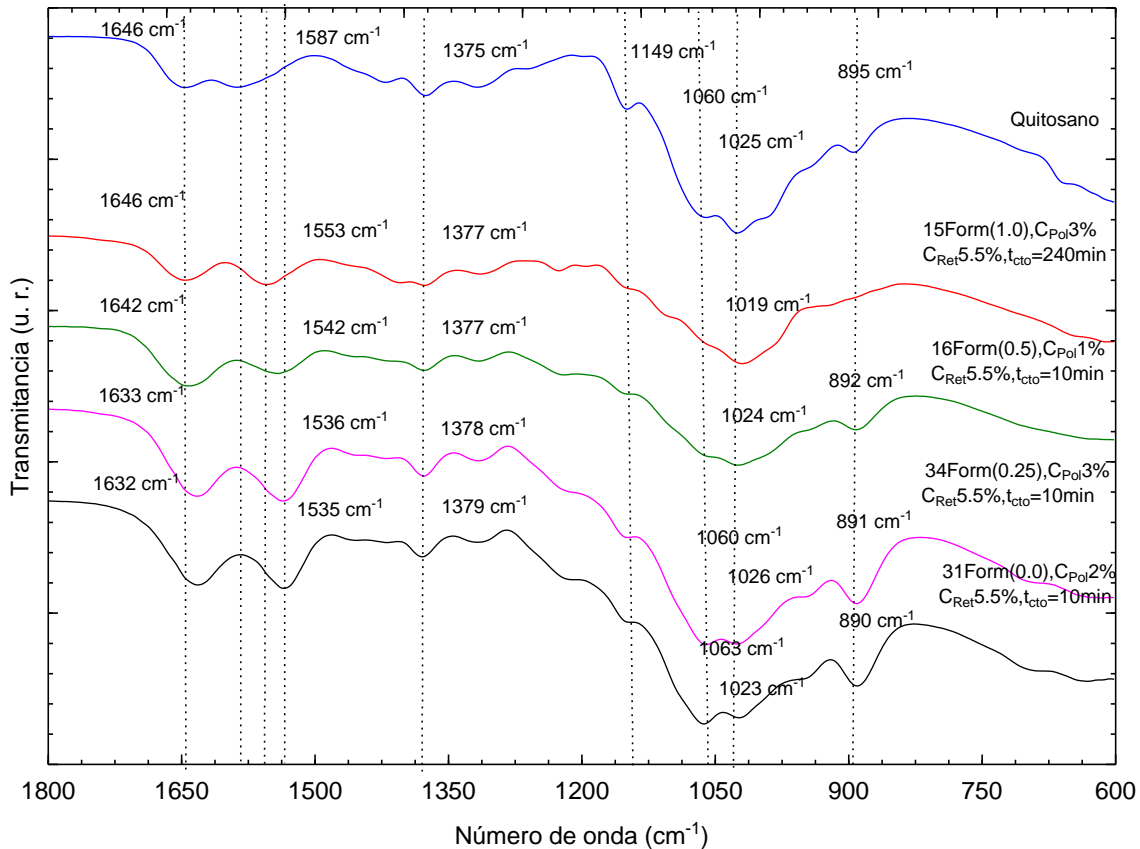
**Figura 2.6** Diferencias morfológicas de los hidrogeles 11, 15 y 39 de acuerdo con la concentración de reticulante.

### 2.3.2 Análisis por espectroscopia infrarroja (ATR-FTIR)

En la Figura 2.7 se muestra la comparación del quitosano sin reticular y 3 materiales con diferente fracción en peso de los reticulantes (formaldehído y TPP).

En el espectro correspondiente al quitosano se observan sus picos característicos. En  $1646.56\text{ cm}^{-1}$  se identificó el pico correspondiente a la vibración de estiramiento de C=O de las amidas primarias, a  $1587.30\text{ cm}^{-1}$  la vibración de flexión de -N-H que corresponde a las amidas secundarias, ambas en la molécula de N-acetil-glucosamina y la presencia de la vibración de piranosas alrededor de los  $1025.35\text{ cm}^{-1}$  (Fernández y cols., 2015). El pico a  $1375.49\text{ cm}^{-1}$  corresponde a una vibración del enlace C-CH<sub>3</sub>. A los  $1148.99\text{ cm}^{-1}$  se tiene un estiramiento asimétrico del enlace C-O-C. Los picos que se observan a los  $1060.30$  y a los  $1025.35\text{ cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos del enlace CO (Sacco y cols., 2014).

Por otro lado, Singh y cols. (2006) explican que cuando se tiene un entrecruzamiento entre el quitosano y el formaldehído, se forma un pico a los  $1566.8\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace del grupo imina o base de Schiff. Además, Sadeghi y cols. (2016) observaron que debido al entrecruzamiento de quitosano con formaldehído, el pico correspondiente al grupo éter se vuelve más fuerte al aumentar el porcentaje de transmitancia y ocurre un desplazamiento en el número de onda de este pico de los  $1057$  a los  $1039\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 2.7** Espectros que muestran el quitosano sin reticular y sus entrecruzamientos con Form y TPP a diferentes fracciones en peso correspondientes a los experimentos 15, 16, 34 y 31.

De acuerdo con lo anterior, en el espectro del experimento 15 de la Figura 2.7 se observa la formación del enlace imina a los  $1553\text{ cm}^{-1}$ , ausente en el espectro del quitosano. También, se observa el desplazamiento del grupo éter del espectro del quitosano de los  $1060$  a los  $1019\text{ cm}^{-1}$ . La diferencia entre lo reportado por Sadeghi y cols. (2016) se puede atribuir a que se utilizó una mayor cantidad de formaldehído para el entrecruzamiento de los hidrogel.

Laus y De Fávère (2011) sintetizaron un hidrogel a base de quitosano y TPP. Los autores encontraron que al reticularse el quitosano con el TPP se obtiene la formación de un nuevo pico a los  $1554\text{ cm}^{-1}$ . De manera similar Gierszewska y Ostrowska (2016), entrecruzaron quitosano con TPP observando un desplazamiento de picos de  $1650$  a  $1636\text{ cm}^{-1}$  y otro de  $1598$  a  $1540\text{ cm}^{-1}$ . Estos picos corresponden a las amidas primarias y secundarias del quitosano por lo que

---

---

el desplazamiento de los picos se puede atribuir a la interacción iónica entre los grupos amino del quitosano cargados positivamente y los grupos fosfato del TPP cargados negativamente. En este estudio, el desplazamiento de las bandas se observa en el espectro correspondiente al experimento 31 de la Figura 2.7 que contiene 0.0 de fracción en peso de formaldehído, es decir, 1.0 en fracción en peso de TPP. El desplazamiento de los picos ocurrió de los 1646 a los 1631  $\text{cm}^{-1}$  y de los 1587 a los 1535  $\text{cm}^{-1}$  por lo que se puede asumir un entrecruzamiento entre el quitosano y el TPP. En este caso, el entrecruzamiento es notorio debido a la formación de esferas al momento de poner en contacto la solución de quitosano con la de TPP.

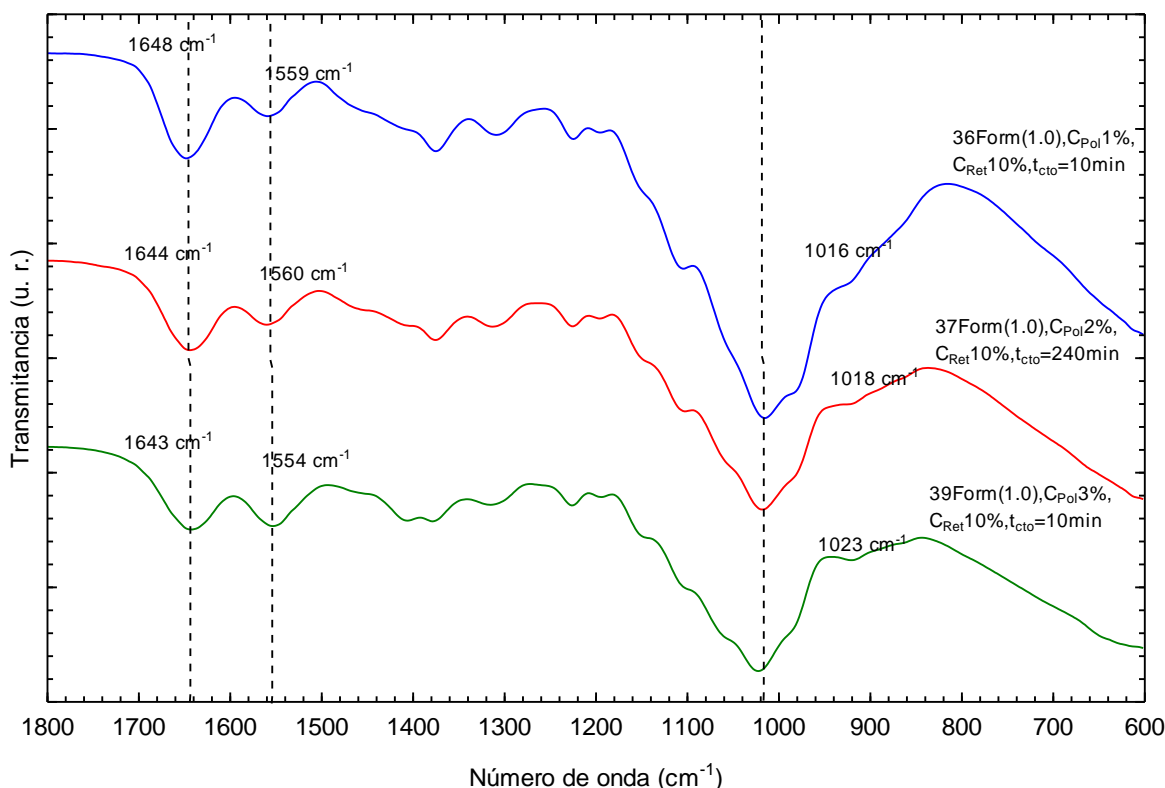
El experimento número 16 está compuesto de 0.5 en fracción volumen de formaldehído y 0.5 en fracción peso de TPP. En el espectro del experimento 16 en la Figura 2.7 se puede observar un desplazamiento de los enlaces originales del quitosano que corresponden a las amidas primarias y secundarias, de los 1646 a los 1642  $\text{cm}^{-1}$  y de los 1587 a los 1542  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, el espectro del experimento 16 a pesar de tener partes iguales de formaldehído y TPP, es muy similar al espectro número 15 en donde el reticulante es solamente formaldehído. Lo anterior, se puede atribuir al enlace covalente que se forma entre el quitosano y el formaldehído predomina ante el enlace iónico entre el quitosano y el TPP.

El experimento 34 se utilizó para describir a los materiales que contienen 0.25 en fracción volumen de formaldehído y el resto de TPP. Al predominar la cantidad de TPP en el hidrogel, el espectro del experimento 34 en la Figura 2.7 es muy parecido al experimento 31, donde el reticulante está compuesto sólo por TPP. El desplazamiento de bandas del quitosano debido a la reticulación con TPP es bastante similar. Por lo anterior, el enlace iónico formado entre el quitosano y el TPP logró predominar ante el enlace covalente formado por el quitosano y el formaldehído.

Los espectros de la Figura 2.8 corresponden a los experimentos 36, 37 y 39 del diseño de experimentos con 1.0, 2.0 y 3.0 % (p/v) de quitosano, respectivamente. Como se comentó anteriormente, el enlace imina resulta del entrecruzamiento del quitosano y el formaldehído por lo que se espera un cambio



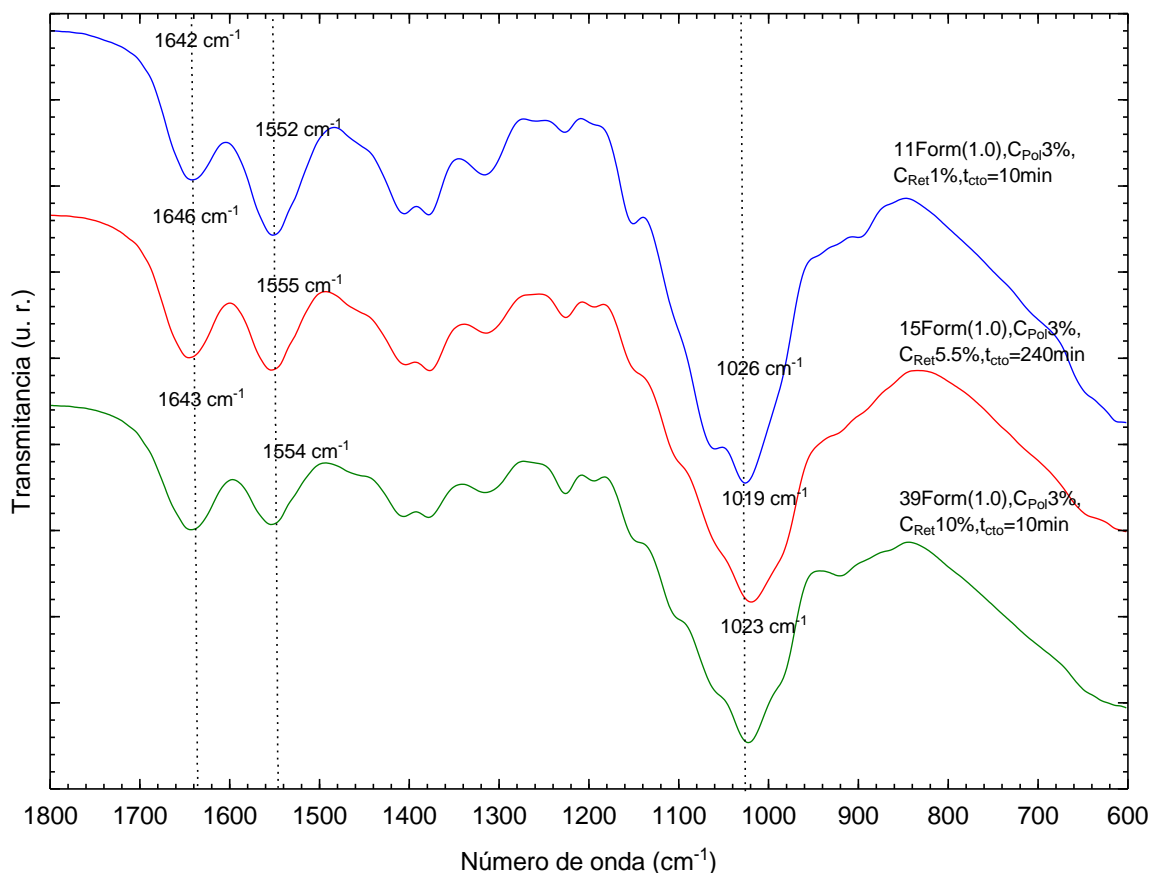
en el pico de este enlace al tener diferente concentración de quitosano en los hidrogeles. En los espectros se puede apreciar el pico que corresponde a la formación de iminas entre los 1554 y 1560  $\text{cm}^{-1}$  y se observa que mientras aumenta la concentración de polímero de 1.0 a 3.0 % (p/v), este pico aumenta su intensidad. De forma similar, al comportamiento del enlace imina, se observa que el pico que corresponde al grupo de las piranosas entre los 1016 y 1023  $\text{cm}^{-1}$  aumenta su intensidad al aumentar la concentración de polímero.



**Figura 2.8** Espectros al infrarrojo de los hidrogeles con 1.0, 2.0 y 3.0 % (p/v) de polímero con 1.0 en fracción peso de Form correspondientes a los experimentos 36,37 y 39.

En la Figura 2.9 que se presenta a continuación, se comparan los materiales que contienen 1.0 en fracción en peso de formaldehído y 3.0 % (p/v) de quitosano con 1.0, 5.5 y 10 % (p/v) de reticulante que corresponden a los hidrogeles número 11, 15 y 39, respectivamente. Como se puede observar en la Figura 2.9, el pico correspondiente al enlace imina alrededor de los 1552 y los 1554  $\text{cm}^{-1}$  tiene un

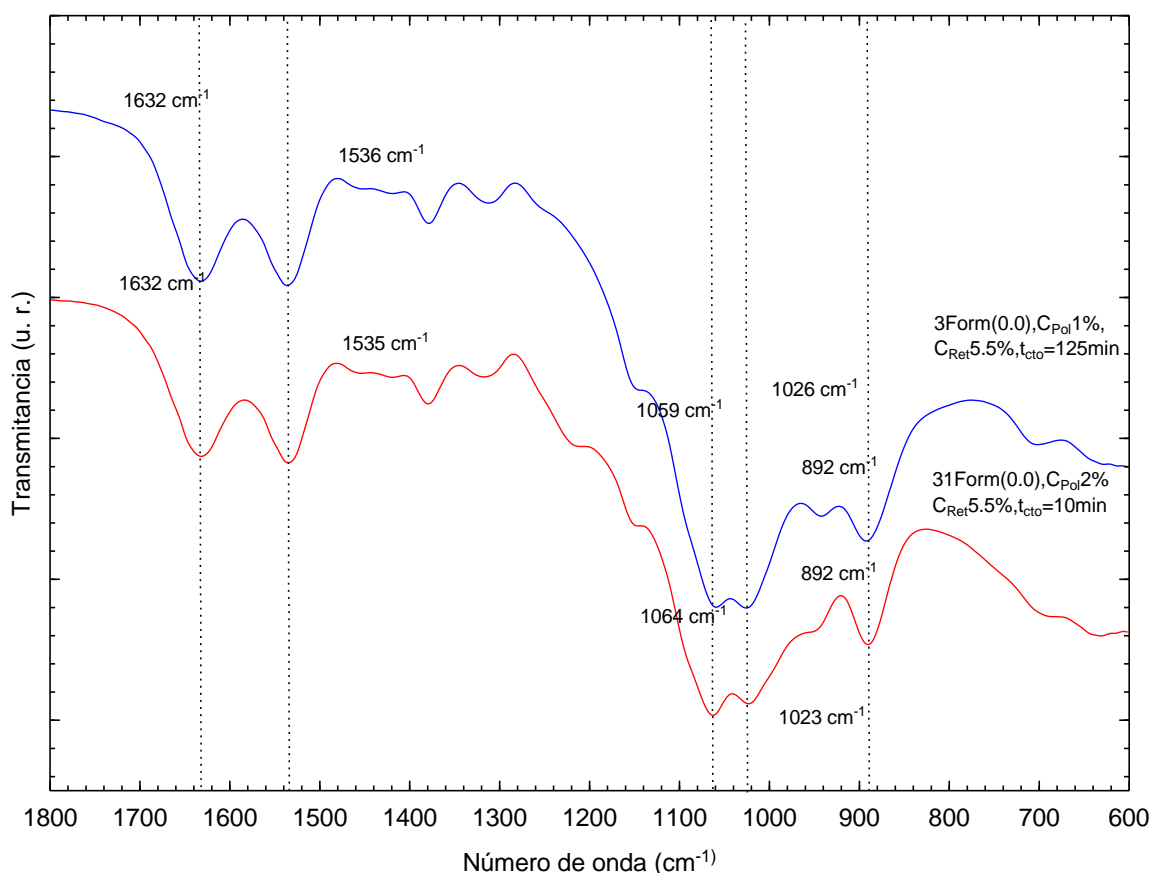
cambio notorio en el porcentaje de transmitancia. Lo anterior se puede atribuir a la interacción del quitosano con el formaldehído al haber un incremento en la concentración de reticulante. Por otro lado, el pico que corresponde al grupo de las piranosas, entre los 1019 y 1026  $\text{cm}^{-1}$  cubre una mayor área y se vuelve más definido al aumentar la cantidad de reticulante en el hidrogel.



**Figura 2.9** Espectros al infrarrojo de los hidrogeles con 3.0, 5.5 y 10 % (p/v) de reticulante con 1.0 en fracción peso de Form correspondientes a los experimentos 11, 15 y 39.

En la Figura 2.10 se muestran los espectros que corresponden a los experimentos 3 y 31 con 1.0 y 2.0 % (p/v) de quitosano, respectivamente, tienen además 0.0 en fracción en peso de formaldehído y 5.5 % (p/v) de reticulante. Los picos que se observan a los 1059 y 1064  $\text{cm}^{-1}$  y a los 1026 y 1023  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos del enlace CO. En estos picos se observa un mayor porcentaje de transmitancia al aumentar la concentración de polímero del 1.0 al 2.0 % (p/v).

Los enlaces formados por las aminas primarias y secundarias con los grupos fosfato no se ven afectados al aumentar la concentración de quitosano, lo anterior se observa en los picos 1632 y 1535  $\text{cm}^{-1}$ .

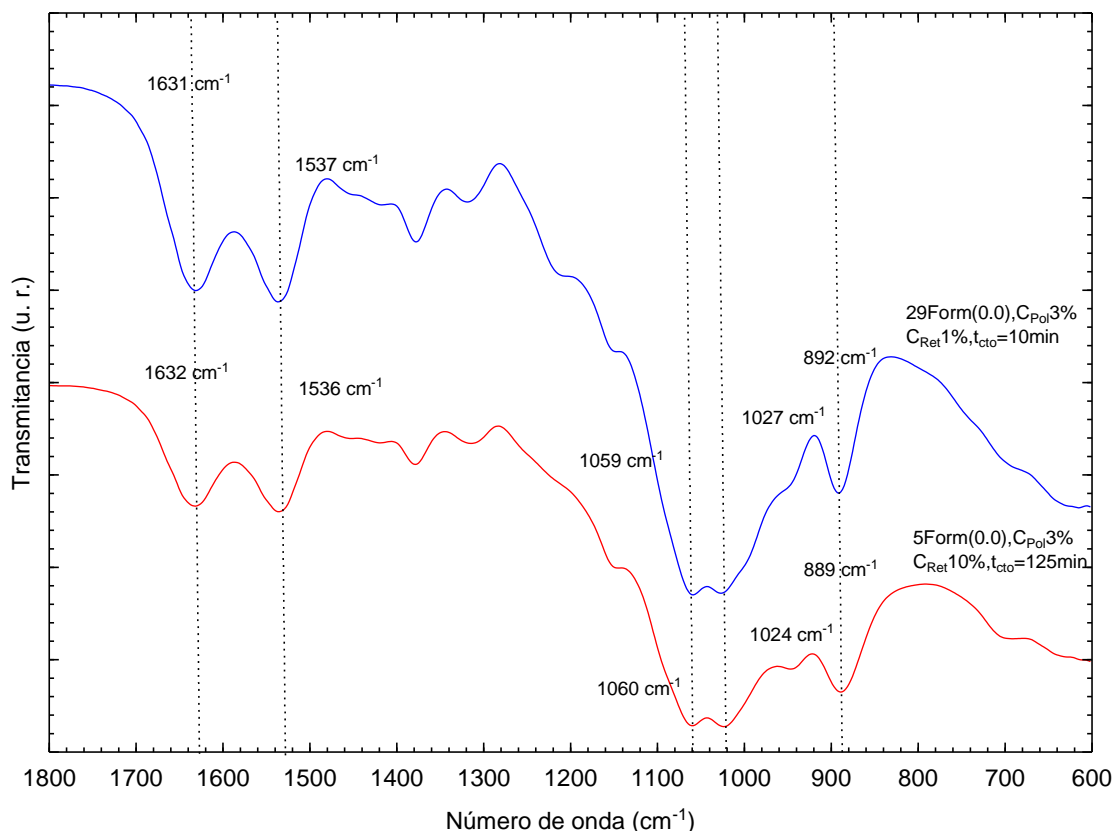


**Figura 2.10** Espectros al infrarrojo de los hidrogeles con 1.0 y 2.0 % (p/v) de quitosano con 0.0 en fracción peso de Form correspondientes a los experimentos 3 y 31.

Los espectros que se muestran en la Figura 2.11 corresponden a los experimentos número 29 y 5 que tienen una fracción en peso de formaldehído de 0.0 y un contenido de quitosano de 3.0 % (p/v) con concentraciones de reticulante de 1.0 y 10.0 % (p/v), respectivamente.

Laus y De Fávere (2011) obtuvieron el espectro del TPP detectando la presencia de un pico a los 891  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del enlace PO. En la Figura 2.11 en el espectro que corresponde al experimento número 5, se observa que el pico a los 889  $\text{cm}^{-1}$  muestra un cambio respecto al pico a los 892  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> del espectro que corresponde al experimento 29. Lo anterior se puede atribuir a que el experimento número 5 contiene una mayor concentración de TPP que el experimento 29.

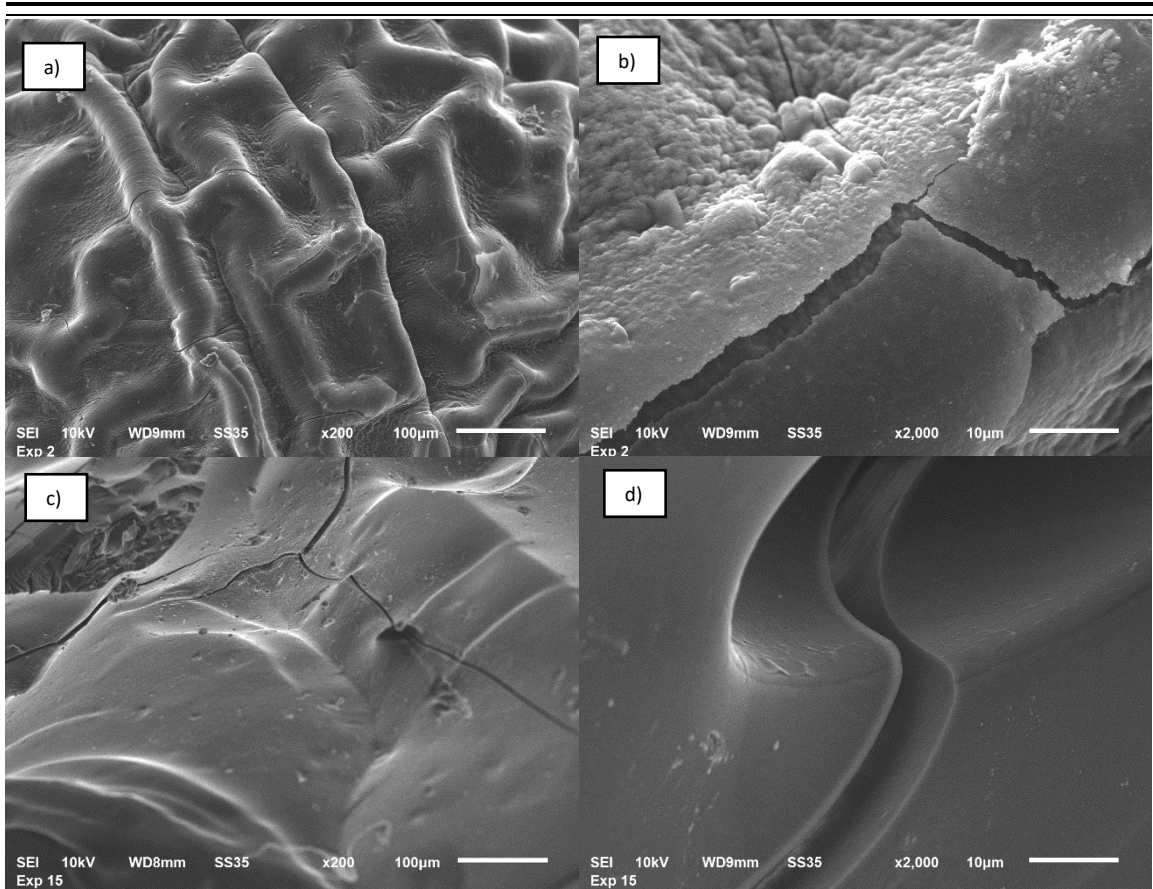


**Figura 2.11** Espectros de hidogeles con 1.0 y 10.0 %p de reticulante con 0.0 en fracción de Form correspondientes los experimentos 29 y 5.

### 2.3.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido

En la Figura 2.12 se muestran micrografías de MEB, en las cuales se observa la morfología de los materiales con fracciones de 0.0 y 1.0 en peso de formaldehído.

Las imágenes a) y b) corresponden al material número 2 con 0.0 en fracción en peso de formaldehído como reticulante a 200 y 2000 aumentos, respectivamente. La apariencia del material es muy rugosa y granular, además se aprecia una capa que cubre al material, una probable explicación de la formación de las esferas. Por otro lado, en las micrografías c) y d) que corresponden al experimento 15 con 1.0 en fracción en peso de formaldehído se observa un material más liso y homogéneo, aunque con algunas fisuras.



**Figura 2.12** Micrografías de MEB a) Experimento 2, Form 0.0, 200x. b) Experimento 2, Form 0.0 2000x. c) Experimento 15, Form 1.0, 200x. d) Experimento 15, Form 1.0 2000x.

### 2.3.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico del hidrogel número 15 permitió identificar las temperaturas a las cuales el hidrogel muestra un cambio significativo en la cantidad de masa, así como identificar la temperatura máxima de descomposición ( $T_{max}$ ).

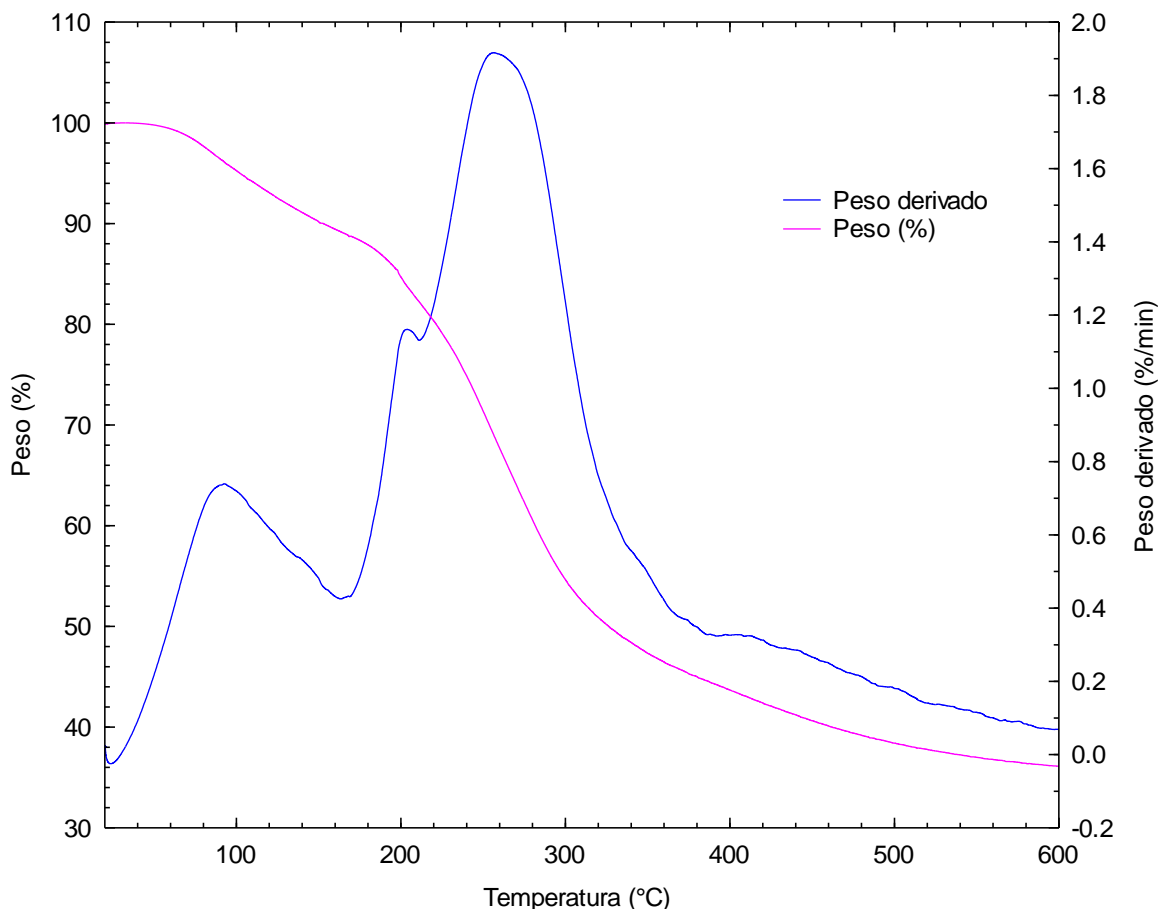
En la Figura 2.13 se muestra la curva de velocidad de pérdida de peso del hidrogel número 15. La curva presenta 3 etapas de descomposición, la primera etapa ocurre de los 40 a los 200 °C, la segunda entre los 200 a los 340 °C y la última etapa abarca hasta los 600 °C. La primera etapa de descomposición del hidrogel corresponde a la evaporación del agua y posibles restos de material sin entrecruzar. En la siguiente etapa ocurre la máxima descomposición del hidrogel donde se pierde

---

---

la materia orgánica del quitosano. Por último, en la tercera etapa termina la descomposición del hidrogel incluyendo las impurezas que pudiera tener el material.

De acuerdo con lo anterior, el hidrogel número 15 tiene una estabilidad térmica hasta los 200 °C debido a que con temperaturas mayores comienza la descomposición del hidrogel.



**Figura 2.13** Curva de velocidad de pérdida de peso del hidrogel número 15.

### 2.3.5 ANOVA del punto de carga cero (PCC)

El PCC permite identificar el valor de pH en el cual la carga superficial de los hidrogeles es neutra y los valores de pH en el que la superficie se encuentra positiva ( $\text{pH} < \text{PCC}$ ) o negativa ( $\text{pH} > \text{PCC}$ ) y por lo tanto el pH óptimo para lograr la mayor capacidad de adsorción. Los resultados de la determinación del PCC se muestran en la Tabla 2.7.

Los valores del PCC de los hidrogeles variaron de muestran valores de pH entre 5.78 y 6.98. Lo anterior, indica que si el pH de la solución se encuentra por debajo del intervalo de 5.78 a 6.98 se ve favorecida la remoción de aniones.

**Tabla 2.7** Determinación del PCC de los hidrogeles.

No. Exp.	TPP	Form	C <sub>Pol</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)	PCC
1	1	0	1	10	10	6.08
2	1	0	3	1	240	6.07
3	1	0	1	5.5	125	6.03
4	0	1	2	5.5	67.5	6.67
5	1	0	3	10	125	6.09
6	0.5	0.5	2.5	7.75	125	6.19
7	0	1	2	10	240	6.54
8	0	1	1	1	10	6.72
9	1	0	1	10	240	6.05
10	0	1	1	10	10	6.74
11	0	1	3	1	10	6.98
12	1	0	1	1	240	5.80
13	0	1	3	10	10	6.64
14	0.5	0.5	3	1	240	6.54
15	0	1	3	5.5	240	6.73
16	0.5	0.5	1	5.5	10	6.31
17	0	1	1	5.5	240	6.68
18	0.5	0.5	3	1	10	6.36
19	1	0	1	1	10	5.85
20	0	1	2	1	240	6.78
21	0.5	0.5	2	10	10	6.21
22	1	0	2	5.5	240	5.91
23	1	0	2	1	125	5.78
24	0.5	0.5	1	1	240	5.82
25	0.5	0.5	3	10	240	6.27
26	0.5	0.5	3	10	10	6.17
27	0.5	0.5	1	1	10	6.19
28	0.5	0.5	1	10	125	6.22
29	1	0	3	1	10	6.08
30	0	1	3	1	125	6.57
31	1	0	2	5.5	10	6.06
32	0.75	0.25	2	1	10	6.10
33	0.75	0.25	1	1	125	5.70
34	0.75	0.25	3	5.5	10	5.99
35	0.75	0.25	3	1	125	6.46
36	0	1	1	10	10	6.49
37	0	1	2	10	240	6.62
38	0	1	2	1	240	6.66
39	0	1	3	10	10	6.69
40	0	1	3	5.5	240	6.57

Los resultados del ANOVA para el PCC depurado de manera jerárquica se muestran en la Tabla 2.8. El ANOVA se realizó para evaluar la significancia del modelo y sus variables de síntesis. En la tabla se muestra el valor de la probabilidad de cada variable, siendo significativa aquellas con  $p\text{-valor} < 0.05$ .

**Tabla 2.8** ANOVA para la superficie de respuesta de PCC.

Variable	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrada	Valor	p-valor Prob > F
Modelo	4.21	19	0.22	23.53	< 0.0001
B-Form	0.02	1	0.02	1.66	0.2120
C-C <sub>Pol</sub>	0.03	1	0.03	2.68	0.1173
D-C <sub>Ret</sub>	0.04	1	0.04	4.24	0.0528
E-t <sub>cto</sub>	0.00	1	0.00	0.36	0.5551
BC	0.02	1	0.02	2.21	0.1530
BD	0.01	1	0.01	1.08	0.3119
BE	0.00	1	0.00	0.17	0.6825
CD	0.04	1	0.04	3.92	0.0618
CE	0.00	1	0.00	0.10	0.7584
B <sup>2</sup>	0.02	1	0.02	2.62	0.1212
E <sup>2</sup>	0.00	1	0.00	0.10	0.7548
BCD	0.02	1	0.02	2.46	0.1325
BCE	0.08	1	0.08	8.31	0.0092
B <sup>2</sup> C	0.03	1	0.03	3.35	0.0820
B <sup>2</sup> D	0.00	1	0.00	0.03	0.8715
B <sup>2</sup> E	0.00	1	0.00	0.10	0.7610
B <sup>2</sup> CD	0.03	1	0.03	3.69	0.0692
B <sup>2</sup> CE	0.11	1	0.11	11.56	0.0028
B <sup>2</sup> E <sup>2</sup>	0.03	1	0.03	3.17	0.0904
Residual	0.19	20	0.00942		

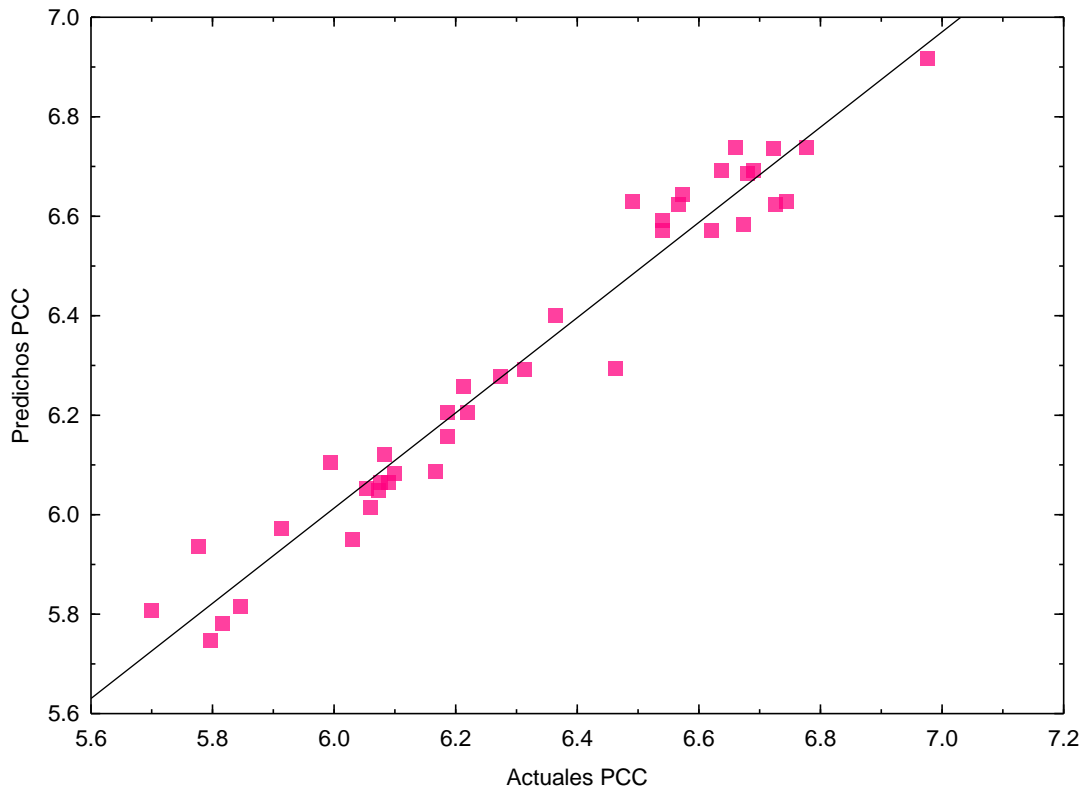
El valor de la probabilidad del modelo fue  $< 0.0001$ , menor a 0.05, indicando que es significativo, con esto, se puede afirmar que el PCC depende de los factores y el modelo puede ser empleado para describir significativamente la variación de la respuesta experimental. Las variables principales del diseño de experimentos no resultaron ser significativas, sin embargo, resultaron significativas las interacciones BCE y B<sup>2</sup>CE.



En la Tabla 2.9 se muestra la correlación de los datos predichos con el modelo obtenido y los datos actuales o experimentales del PCC. El coeficiente de determinación  $R^2$  fue de 0.9572, la proximidad a 1 indica un buen control en la metodología experimental. Además, la cercanía menor a 0.20 entre los valores de la  $R^2$  ajustada (0.9165) y la  $R^2$  predicha (0.8187) determina que no hubo ningún problema con el modelo y/o los datos. Finalmente, un valor de precisión adecuada mayor a 4 es deseable para usar el modelo para navegar en el espacio del diseño. En este caso la precisión adecuada fue de 17.0476. Además, en la Figura 2.14 se muestra la correlación entre los datos predichos por el modelo y los datos obtenidos de manera experimental y se observa nos indica la calidad del modelo para predecir la respuesta del PCC ya que existe un buen ajuste de los datos predichos y los valores actuales o experimentales debido a la proximidad de los puntos a la línea de correlación de los datos del PCC.

**Tabla 2.9** ANOVA para los parámetros de respuesta del PCC.

<b>Desv. Estd.</b>	0.0971	<b><math>R^2</math></b>	0.9572
<b>Promedio</b>	6.3103	<b><math>R^2</math> Ajustada</b>	0.9165
<b>Precisión adecuada</b>	17.0476	<b><math>R^2</math> Predicha</b>	0.8187



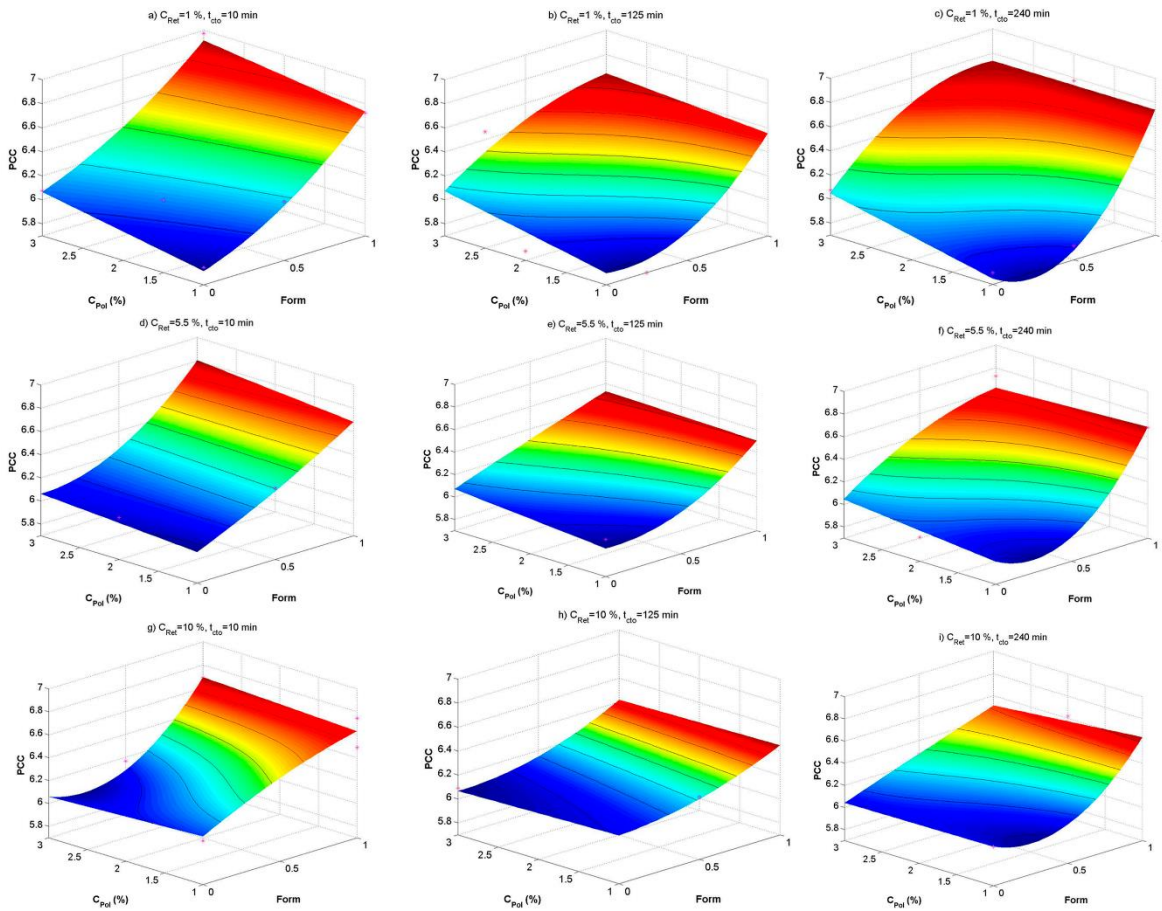
**Figura 2.14** Correlación entre los valores predichos y actuales para el PCC.

En la Figura 2.15 se muestran las superficies de respuesta del diseño de experimentos para el PCC. Se presenta en el eje x la variable B-Form, en el eje y la variable C-C<sub>Pol</sub>, en el eje z la respuesta (PCC), de izquierda a derecha varían las gráficas conforme a la variable E-t<sub>cto</sub> y de arriba hacia abajo conforme a la variable D-C<sub>Ret</sub>. Se eligieron en los ejes x y y las variables B-Form y C-C<sub>Pol</sub>, respectivamente, debido a la significancia que obtuvieron en los resultados de ANOVA.

En las superficies de respuesta de la Figura 2.15 se observa que el PCC de todos los hidrogeles es mayor conforme se aumenta la fracción de formaldehído de 0.0 a 1.0 y disminuye cuando se incrementa la concentración de reticulante de 1.0 a 10.0 % p/v. Sin embargo, en la Figura 2.15 no se muestra una tendencia clara entre el PCC y las variables principales. Lo anterior, se puede atribuir a que ninguna de las variables principales resultó significativa en el ANOVA para el PCC.

El modelo que representa las superficies de respuesta del PCC se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
 \text{PCC} = & 5.6404 + 0.4334B + 0.141C + 0.0512D - 0.0001E + 0.0409BC + \\
 & 0.1005BD - 0.0107BE - 0.0174CD + 0.0001CE + 0.6052B^2 - 1.26 \times 10^{-6}E^2 - 0.0707BCD + 0.005BCE - 0.0803B^2C - 0.1569B^2D + 0.0077B^2E \\
 & + 0.0815B^2CD - 0.0055B^2CE + 1.52E-5 B^2E^2
 \end{aligned}$$



**Figura 2.15** Efecto de la fracción de formaldehído vs la concentración de polímero sobre el PCC de los hidrogeles.

### 2.3.6 ANOVA del porcentaje de hinchamiento (%H) y grado de hidratación (GH)

#### Porcentaje de Hinchamiento

En la Tabla 2.10 se muestra el  $P_o$ ,  $P_f$  y el %H de cada uno de los hidrogeles sintetizados. Los resultados obtenidos de las pruebas del porcentaje de hinchamiento muestran que los hidrogeles sintetizados tienen una gran capacidad

de absorción de agua ya que los porcentajes de hinchamiento variaron desde un 63 a un 2467 %.

**Tabla 2.10** Resultados de la determinación del %H para hidrogeles.

No. Exp	TPP	Form	C <sub>Pol</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)	P <sub>0</sub> (g)	P <sub>f</sub> (g)	%H
1	1	0	1	10	10	0.0236	0.055	133
2	1	0	3	1	240	0.0241	0.0746	210
3	1	0	1	5.5	125	0.0218	0.0838	284
4	0	1	2	5.5	67.5	0.021	0.1501	615
5	1	0	3	10	125	0.0236	0.0708	200
6	0.5	0.5	2.5	7.75	125	0.0214	0.084	293
7	0	1	2	10	240	0.0236	0.3115	1220
8	0	1	1	1	10	0.0242	0.1369	466
9	1	0	1	10	240	0.0209	0.0711	240
10	0	1	1	10	10	0.024	0.1577	557
11	0	1	3	1	10	0.0201	0.1061	428
12	1	0	1	1	240	0.0222	0.1128	408
13	0	1	3	10	10	0.0228	0.1425	525
14	0.5	0.5	3	1	240	0.0263	0.1231	368
15	0	1	3	5.5	240	0.0218	0.2137	880
16	0.5	0.5	1	5.5	10	0.024	0.1062	343
17	0	1	1	5.5	240	0.0226	0.1263	459
18	0.5	0.5	3	1	10	0.0243	0.0829	241
19	1	0	1	1	10	0.0228	0.1039	356
20	0	1	2	1	240	0.0233	0.0972	317
21	0.5	0.5	2	10	10	0.0212	0.0795	275
22	1	0	2	5.5	240	0.0217	0.0789	264
23	1	0	2	1	125	0.0236	0.0703	198
24	0.5	0.5	1	1	240	0.0225	0.0821	265
25	0.5	0.5	3	10	240	0.0212	0.069	225
26	0.5	0.5	3	10	10	0.0229	0.0847	270
27	0.5	0.5	1	1	10	0.0229	0.1256	448
28	0.5	0.5	1	10	125	0.0219	0.1379	530
29	1	0	3	1	10	0.021	0.0775	269
30	0	1	3	1	125	0.0228	0.0973	327
31	1	0	2	5.5	10	0.0241	0.0393	63
32	0.75	0.25	2	1	10	0.0219	0.0772	253
33	0.75	0.25	1	1	125	0.0231	0.1044	352
34	0.75	0.25	3	5.5	10	0.0236	0.0668	183
35	0.75	0.25	3	1	125	0.0223	0.0694	211
36	0	1	1	10	10	0.0237	0.6084	2467
37	0	1	2	10	240	0.0247	0.311	1159
38	0	1	2	1	240	0.023	0.0975	324
39	0	1	3	10	10	0.0209	0.1059	407
40	0	1	3	5.5	240	0.0213	0.2014	846

Como se observa en la Tabla 2.10, los hidrogeles que obtuvieron un mayor %H fueron aquellos que contienen una mayor fracción en peso de formaldehído, lo que se puede atribuir al enlace covalente que forma el quitosano con el formaldehído.

Los resultados del ANOVA para el %H depurado de manera jerárquica se muestran en la Tabla 2.11. El modelo necesitó transformación de logaritmo natural para el análisis de los datos debido a que la relación entre el valor mínimo y máximo del %H es mayor a 10.0. La transformación de logaritmo natural es la más adecuada para valores que abarcan grandes rangos, para este caso del 63 al 2460 %

El valor de la probabilidad del modelo fue  $<0.0001$ , menor a 0.05, indicando que es significativo, por lo que el modelo puede utilizarse para realizar predicciones sobre los hidrogeles de acuerdo con el %H. En este caso la variable D y la interacción BCE son los términos significantes del modelo.

**Tabla 2.11** ANOVA para la superficie de respuesta del %H.

Variable	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrada	Valor	p-valor Prob > F
Modelo	12.71	13	0.98	7.53	< 0.0001
B-Form	0.43	1	0.43	3.29	0.0813
C-C <sub>Pol</sub>	0.41	1	0.41	3.14	0.0883
D-C <sub>Ret</sub>	0.61	1	0.61	4.68	0.0399
E-t <sub>cto</sub>	0.21	1	0.21	1.59	0.2188
BC	0.11	1	0.11	0.85	0.3636
BD	0.08	1	0.08	0.65	0.4275
BE	0.08	1	0.08	0.65	0.4287
CE	0.09	1	0.09	0.73	0.4005
B <sup>2</sup>	0.05	1	0.05	0.42	0.5220
C <sup>2</sup>	0.50	1	0.50	3.84	0.0609
BCE	0.64	1	0.64	4.92	0.0355
B <sup>2</sup> D	0.01	1	0.01	0.10	0.7529
BC <sup>2</sup>	0.34	1	0.34	2.64	0.1163
Residuales	3.38	26	0.13		

En la Tabla 2.12 se muestran los resultados de ANOVA de los parámetros de respuesta. El coeficiente de determinación R<sup>2</sup> fue de 0.7900, aunque la proximidad

---

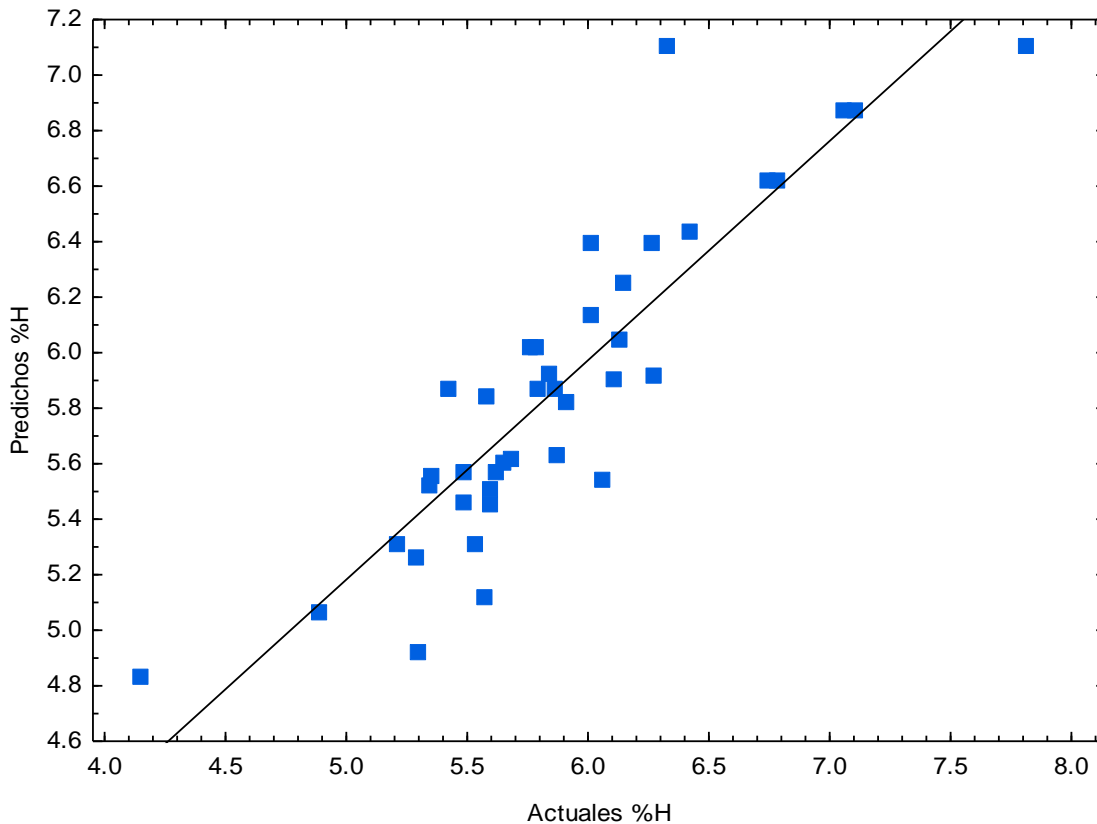
---

de  $R^2$  a 1 no es tan cercana como en el PCC, el control en el procedimiento experimental fue bueno. Un valor de precisión adecuada mayor a 4 es deseable para usar el modelo para navegar en el espacio del diseño. En este caso la precisión adecuada fue de 10.6424.

**Tabla 2.12** ANOVA para los parámetros de respuesta del %H

<b>Desv. Estd.</b>	0.3604	<b><math>R^2</math></b>	0.7900
<b>Promedio</b>	5.8694	<b><math>R^2</math> Ajustada</b>	0.6851
<b>Precisión adecuada</b>	10.6424	<b><math>R^2</math> Predicha</b>	0.4628

La Figura 2.16 muestra la correlación entre los datos predichos del %H por el modelo y los datos del %H obtenidos de manera experimental lo que nos indica la calidad del modelo para predecir la respuesta. Para el caso del %H aunque los datos están en forma de diagonal, no se encuentran sobre la diagonal, es por esto que se tiene un valor de  $R^2$  más lejano a 1.0, contrariamente a lo que se observa en la Figura 2.14 de la correlación en el PCC.

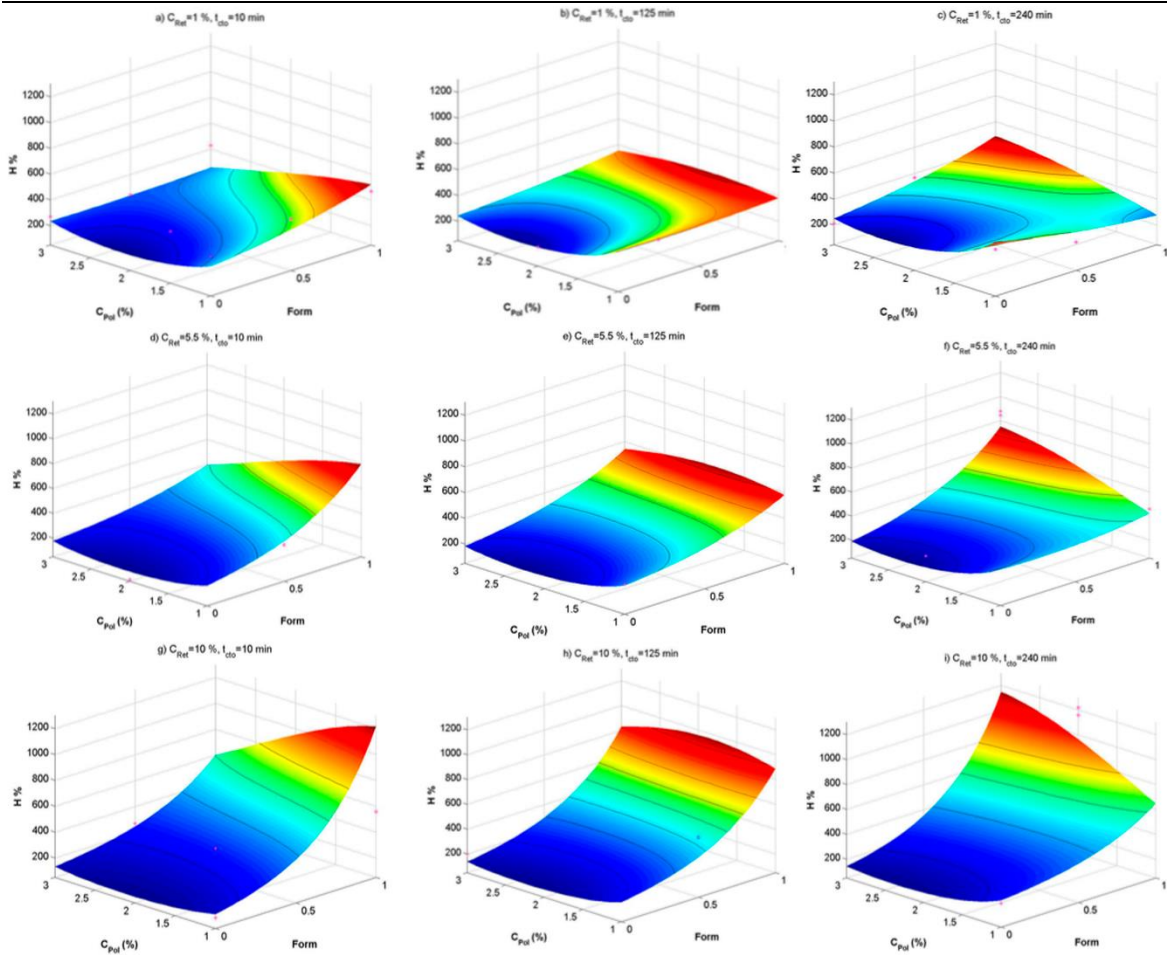


**Figura 2.16** Correlación entre los valores predichos y actuales para el %H.

El modelo que representa las superficies de respuesta para el %H es el siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Ln } (\%H) = & 7.0239 - 0.9092B - 1.7792C - 0.0629D + 0.0032E + 1.8474BC + \\ & 0.1155BD - 0.0087BE - 0.001CD + 0.1137B^2 + 0.4255C^2 + \\ & 0.0037BCD + 0.0421B^2D - 0.5378BC^2 \end{aligned}$$

En seguida se muestra la Figura 2.17 con las superficies de respuesta del porcentaje de hinchamiento. La única variable principal que resultó significativa de acuerdo con los resultados de ANOVA fue la variable D que corresponde a la concentración de reticulante. En las superficies de respuesta se aprecia una tendencia en el aumento del %H al aumentar la concentración de reticulante, lo que se puede atribuir al resultado del ANOVA del %H donde la variable D fue una variable significativa.



**Figura 2.17** Efecto de la fracción de formaldehído vs la concentración de polímero sobre el %H de los hidrogeles.

### Grado de Hidratación

El resultado del grado de hidratación de los hidrogeles se muestra en la Tabla 2.13 donde el porcentaje de hidratación para los hidrogeles varió entre el 39 y el 96 %.



**Tabla 2.13** Resultados de la determinación del GH para hidrogeles.

No. Exp	TPP	Form	C <sub>Pol</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)	P <sub>0</sub> (g)	P <sub>f</sub> (g)	GH
1	1	0	1	10	10	0.0236	0.055	57
2	1	0	3	1	240	0.0241	0.0746	68
3	1	0	1	5.5	125	0.0218	0.0838	74
4	0	1	2	5.5	67.5	0.021	0.1501	86
5	1	0	3	10	125	0.0236	0.0708	67
6	0.5	0.5	2.5	7.75	125	0.0214	0.084	75
7	0	1	2	10	240	0.0236	0.3115	92
8	0	1	1	1	10	0.0242	0.1369	82
9	1	0	1	10	240	0.0209	0.0711	71
10	0	1	1	10	10	0.024	0.1577	85
11	0	1	3	1	10	0.0201	0.1061	81
12	1	0	1	1	240	0.0222	0.1128	80
13	0	1	3	10	10	0.0228	0.1425	84
14	0.5	0.5	3	1	240	0.0263	0.1231	79
15	0	1	3	5.5	240	0.0218	0.2137	90
16	0.5	0.5	1	5.5	10	0.024	0.1062	77
17	0	1	1	5.5	240	0.0226	0.1263	82
18	0.5	0.5	3	1	10	0.0243	0.0829	71
19	1	0	1	1	10	0.0228	0.1039	78
20	0	1	2	1	240	0.0233	0.0972	76
21	0.5	0.5	2	10	10	0.0212	0.0795	73
22	1	0	2	5.5	240	0.0217	0.0789	72
23	1	0	2	1	125	0.0236	0.0703	66
24	0.5	0.5	1	1	240	0.0225	0.0821	73
25	0.5	0.5	3	10	240	0.0212	0.069	69
26	0.5	0.5	3	10	10	0.0229	0.0847	73
27	0.5	0.5	1	1	10	0.0229	0.1256	82
28	0.5	0.5	1	10	125	0.0219	0.1379	84
29	1	0	3	1	10	0.021	0.0775	73
30	0	1	3	1	125	0.0228	0.0973	77
31	1	0	2	5.5	10	0.0241	0.0393	39
32	0.75	0.25	2	1	10	0.0219	0.0772	72
33	0.75	0.25	1	1	125	0.0231	0.1044	78
34	0.75	0.25	3	5.5	10	0.0236	0.0668	65
35	0.75	0.25	3	1	125	0.0223	0.0694	68
36	0	1	1	10	10	0.0237	0.6084	96
37	0	1	2	10	240	0.0247	0.311	92
38	0	1	2	1	240	0.023	0.0975	76
39	0	1	3	10	10	0.0209	0.1059	80
40	0	1	3	5.5	240	0.0213	0.2014	89

Los resultados del ANOVA para el grado de hidratación depurados de manera jerárquica se muestran en la Tabla 2.14. En este caso, el modelo fue significativo por lo que puede ser utilizado para hacer predicciones de los hidrogeles sobre el grado de hidratación. Además del modelo, las variables que resultaron significativas fueron B, C, D, E, BE, DE, C<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>E y BC<sup>2</sup>.

**Tabla 2.14** ANOVA para la superficie de respuesta del GH.

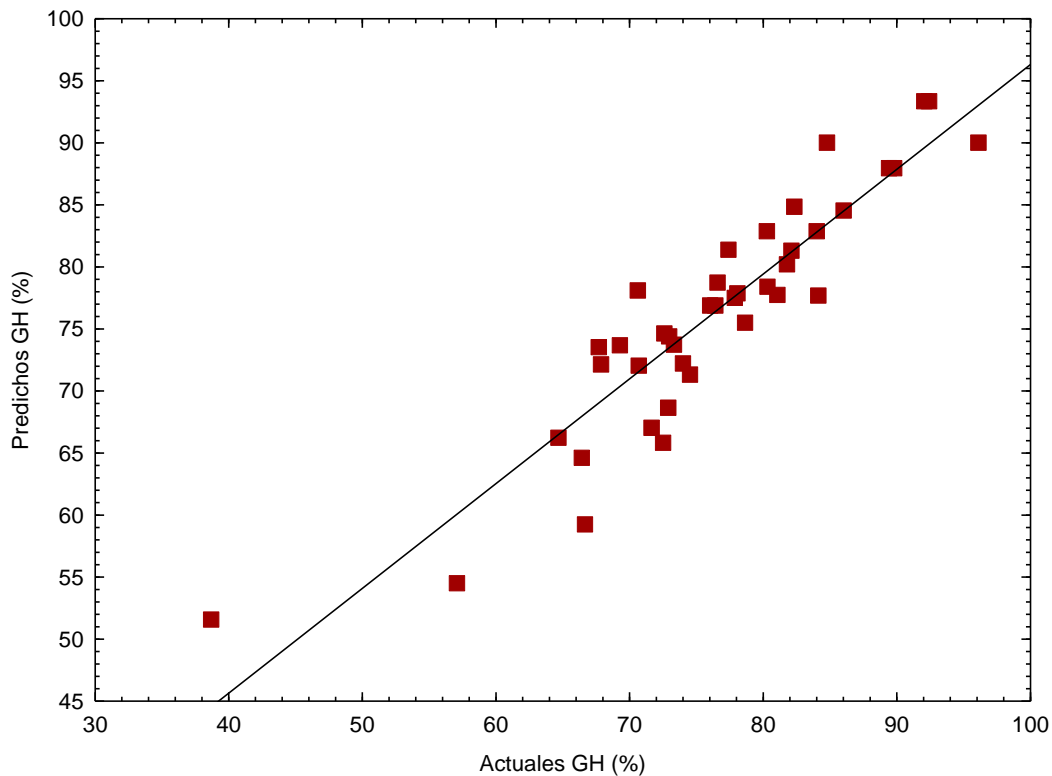
Variable	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrada	Valor	p-valor Prob > F
Modelo	3519.50	17	207.03	7.04	< 0.0001
B-Form	169.54	1	169.54	5.76	0.0253
C-C <sub>Pol</sub>	128.92	1	128.92	4.38	0.0481
D-C <sub>Ret</sub>	266.38	1	266.38	9.05	0.0065
E-tcto	334.88	1	334.88	11.38	0.0027
BC	47.38	1	47.38	1.61	0.2177
BD	50.77	1	50.77	1.73	0.2025
BE	195.82	1	195.82	6.66	0.0171
CE	7.21	1	7.21	0.25	0.6254
DE	156.81	1	156.81	5.33	0.0307
B <sup>2</sup>	3.78	1	3.78	0.13	0.7235
C <sup>2</sup>	272.50	1	272.50	9.26	0.0060
BCE	16.66	1	16.66	0.57	0.4598
BDE	122.09	1	122.09	4.15	0.0538
B <sup>2</sup> D	0.89	1	0.89	0.03	0.8635
B <sup>2</sup> E	130.25	1	130.25	4.43	0.0470
BC <sup>2</sup>	128.38	1	128.38	4.36	0.0485
B <sup>2</sup> DE	114.89	1	114.89	3.91	0.0608
Residuales	647.21	22	29.42		

En la Tabla 2.15 se muestra los resultados de ANOVA para los parámetros de respuesta del GH. La precisión adecuada para el grado de hidratación fue de 11.4786, si la precisión adecuada es mayor a 4, el modelo puede ser utilizado para navegar en el espacio. El coeficiente de determinación R<sup>2</sup> fue de 0.9572, la proximidad de R<sup>2</sup> a 1 indica un buen control en la metodología experimental.

**Tabla 2.15** ANOVA para los parámetros de respuesta del GH.

<b>Desv. Est.</b>	5.4239	<b>R<sup>2</sup></b>	0.8447
<b>Promedio</b>	76.2906	<b>R<sup>2</sup> ajustada</b>	0.7246
<b>Precisión adecuada</b>	11.4786	<b>R<sup>2</sup> predicha</b>	0.1911

En seguida se muestra la Figura 2.18 que corresponde a la correlación de los datos predichos y los datos experimentales. Los datos se muestran en línea y cercanos a la diagonal lo que nos indica que no hubo variaciones significativas al momento de realizar los experimentos.

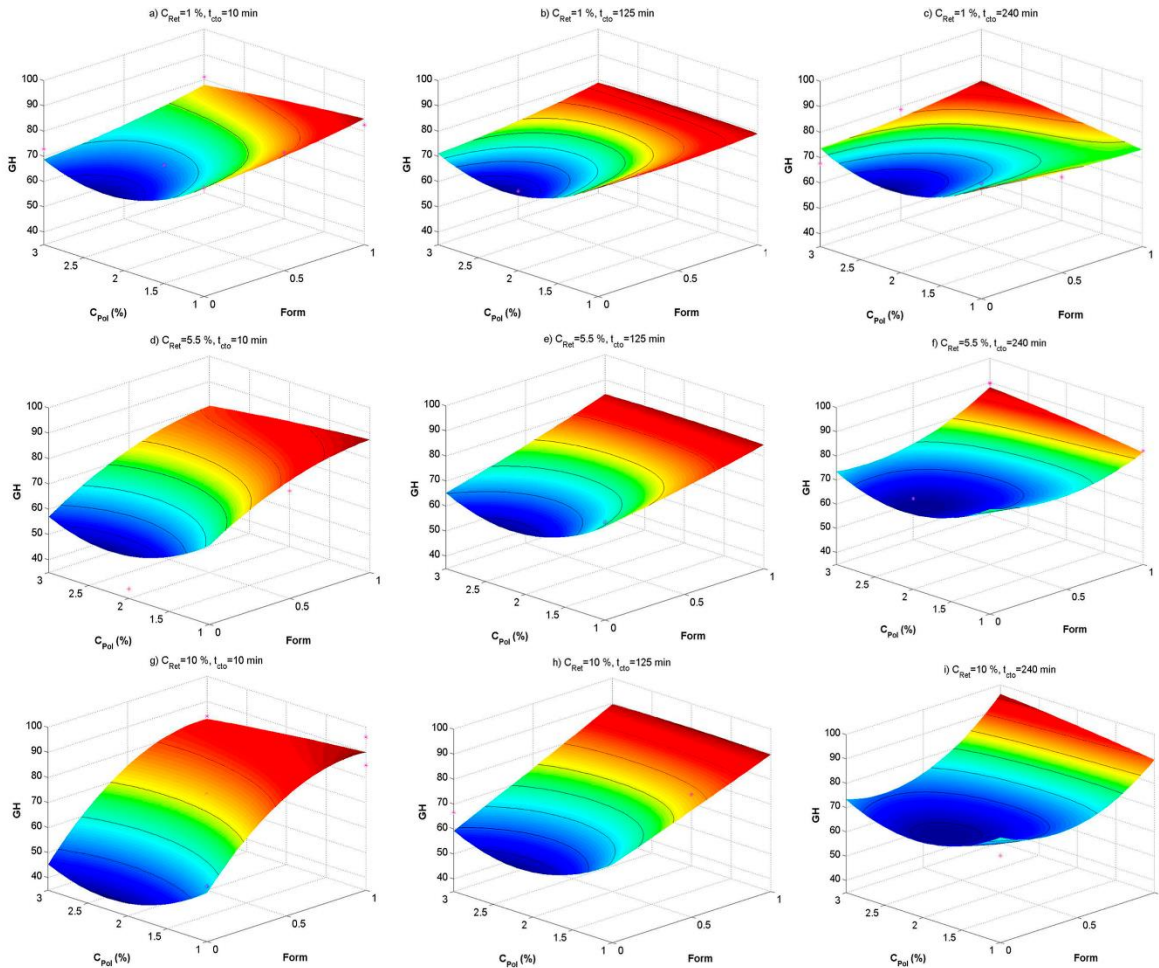


**Figura 2.18** Correlación entre los valores predichos y actuales para el GH.

El modelo que representa las superficies de respuesta del GH se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
 \text{GH} = & 115.238 - 38.157B - 44.66C - 2.71D - 0.018E + 42.761BC + 8.74BD \\
 & - 0.26BE + 0.009CE + 0.011DE + 10.159B^2 + 9.988C^2 + 0.02BCE - \\
 & 0.047BDE - 5.513B^2D - 0.042 B^2E - 10.477BC^2 + 0.041B^2DE
 \end{aligned}$$

En la Figura 2.19 se muestran las superficies de respuesta del grado de hidratación. En este estudio todas las variables principales fueron significativas, indicando que todas ellas afectan al grado de hidratación.



**Figura 2.19** Efecto de la fracción de formaldeído vs la concentración de polímero sobre el GH de los hidrogeles.

## 2.4 Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron 40 tipos de hidrogeles con un modelo combinado de factores de mezcla y proceso cuadrático por cuadrático empleando el software Design Expert, variando 2 factores de mezcla y 3 factores de proceso. Las variables de mezcla fueron la fracción de TPP y la fracción de formaldeído en un rango de 0.0 a 1.0 que formaron con el polímero enlaces iónicos y covalentes,

---

---

respectivamente. Las variables de proceso fueron la concentración de polímero, la concentración de reticulante y el tiempo de contacto.

Los hidrogeles se caracterizaron mediante las técnicas de MEB, TGA, ATR-FTIR, PCC, %H y GH. De acuerdo con estas técnicas se logró diferenciar la morfología de los hidrogeles con 1.0 y 0.0 en fracción de formaldehído. Los hidrogeles con 1.0 tienen apariencia lisa y homogénea mientras que los hidrogeles con 0.0 en fracción de formaldehído son rugosos y las esferas se forman por un recubrimiento del polímero con el reticulante.

El análisis por TGA reveló que el hidrogel número 15 tiene tres etapas de descomposición y es estable hasta los 200 °C, temperatura a la cual comienza la descomposición de la mayor cantidad de materia del hidrogel.

Los espectros obtenidos mediante ATR-FTIR revelaron los diferentes enlaces formados de acuerdo con la fracción de formaldehído, las concentraciones de polímero y las concentraciones de reticulante. Los enlaces que se vieron afectados en mayor manera fueron las aminas primarias y secundarias y las piranosas. Al verse afectados estos enlaces, se confirmó la formación de los enlaces covalentes entre el quitosano y el formaldehído y la formación de los enlaces iónicos mediante la interacción del quitosano y el TPP.

Mediante el ANOVA para el PCC, el %H y el GH se obtuvieron las variables que afectan cada una de las respuestas de manera significativa. Para el PCC resultaron significativas las interacciones BCE y B<sup>2</sup>CE, para el %H la variable D y la interacción BCE y para el GH resultaron las variables significantes las variables B, C, D, E y las interacciones BE, DE, C<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>E y BC<sup>2</sup>.

---

---

## 3. Optimización de parámetros mediante diseño de experimentos para la adsorción de bromuros y fluoruros usando hidrogeles

---

---

### 3.1 Introducción

Debido a la importancia del acceso a fuentes de agua de calidad y libre de contaminantes, se han desarrollado diversas técnicas para la remoción de metales pesados, pesticidas, colorantes, fertilizantes, entre otros. La ósmosis inversa, precipitación, coagulación, intercambio iónico, métodos biológicos y adsorción son algunas de las técnicas que se han investigado (Singh y cols., 2018).

De los diversos contaminantes que se encuentran en el agua, están los bromuros y fluoruros. Ambos aniones causan daños a la salud, por su parte una concentración de fluoruros mayor a 1.5 mg/L ocasiona fluorosis dental y esquelética, por otro lado, si en el proceso de cloración el agua está contaminada con bromuros, se generan productos de cloración que son carcinogénicos (Kolb y cols., 2017; Mohapatra y cols., 2009).

La adsorción es un método de remoción de contaminantes eficiente y de bajo costo, durante años se han utilizado diversos adsorbentes como el carbón activado, la alúmina activada, arcillas, zeolitas, sílice y grafeno (Mohapatra y cols., 2009).

El quitosano es uno de los adsorbentes más importantes, debido a sus grupos amino e hidroxilo que generan interacciones con diferentes tipos de contaminantes como metales, iones, colorantes y pesticidas. Además, es posible modificar el quitosano y mejorar sus características físicas y químicas, gracias a los diferentes entrecruzantes con los que se puede mezclar para formar enlaces capaces de remover contaminantes (Singh y cols., 2018).

La importancia en la optimización de procesos radica en un beneficio en reducción de costos, tiempo y material, obteniendo el mayor resultado posible. En este capítulo se abordará la optimización de la síntesis de hidrogeles para la adsorción de bromuros y fluoruros de acuerdo con la concentración de polímero

---

---

( $C_{Pol}$ ), la concentración de reticulante ( $C_{Ret}$ ), el tiempo de contacto ( $t_{cto}$ ), la fracción de formaldehído (Form) y la fracción de tripolifosfato (TPP).

Mourabet y cols. (2017), utilizaron el método de la superficie de respuesta (MSR) un diseño de experimentos de Box-Behnken para analizar la remoción de fluoruros de solución acuosa sobre brushita. Los parámetros que se analizaron en este estudio estuvieron en los siguientes rangos: una concentración inicial de 40 a 50 mg/L de fluoruros, un pH de 4 a 11, una temperatura de solución de 10 a 40 °C y una dosis de brushita de 0.05 a 0.15 g. Los parámetros óptimos que se obtuvieron para una máxima capacidad de adsorción de bromuros de 49.06 mg/L fueron: pH 5.36, dosis del adsorbente de 0.15 g y una temperatura de 31.96 °C. Las variables que resultaron significativas para la remoción de fluoruros del agua sobre brushita fueron el pH y la dosis del adsorbente.

Por otro lado, Delgadillo y cols. (2017) utilizaron el carbonizado de hueso comercial CARMEX funcionalizado con una solución coloidal de plata para probar la remoción de fluoruros del agua y su capacidad antibacteriana. Los autores utilizaron el método de Taguchi para la elaboración de un diseño de experimentos en donde los factores de estudio fueron: la concentración de la solución coloidal de plata, la temperatura a la que se llevó a cabo la impregnación de plata, la relación masa/volumen y la temperatura de tratamiento del carbonizado. En este estudio se obtuvieron porcentajes de hasta el 64 % de remoción de fluoruros del agua con una concentración inicial de fluoruros de 20 mg/L después de un tiempo de contacto de 72 h, además se encontró, que la temperatura de tratamiento del carbonizado es un factor crucial para la remoción de fluoruros del agua.

Además, Chen y cols. (2017) estudiaron la remoción de bromuros del agua sobre superficies de carbón activado impregnados con plata utilizando soluciones de nitrato de plata con concentraciones de 0.1, 0.5 y 1.5 mol/L. En los experimentos de adsorción se utilizó una concentración de 300 µg/L de bromuros y una dosificación del adsorbente de 25 mg/L. Los autores obtuvieron una remoción de bromuros mayor al 90 % con el carbón impregnado con nitrato de plata a una concentración de 0.5 mol/L.

---

---

Por lo anterior, en este capítulo se estudia la remoción de bromuros y fluoruros en solución acuosa sobre hidrogeles reticulados con formaldehído y TPP. Además, se encontrarán los parámetros óptimos y significativos que afectan la remoción de bromuros y fluoruros en solución acuosa sobre los hidrogeles.

## **3.2 Metodología experimental**

### **3.2.1 Reactivos**

Los hidrogeles sintetizados en este estudio y evaluados en la remoción de bromuros y fluoruros en solución acuosa corresponden a los 40 materiales propuestos en el diseño experimental reportado en la Tabla 2.2, el cual se encuentra en la sección 2.2.1 del Capítulo 2.

Los reactivos empleados en la preparación de soluciones de NaBr, ISA, NaF, y TISAB este capítulo y las características de estos fueron descritos en los Apéndices E, F, H e I, respectivamente.

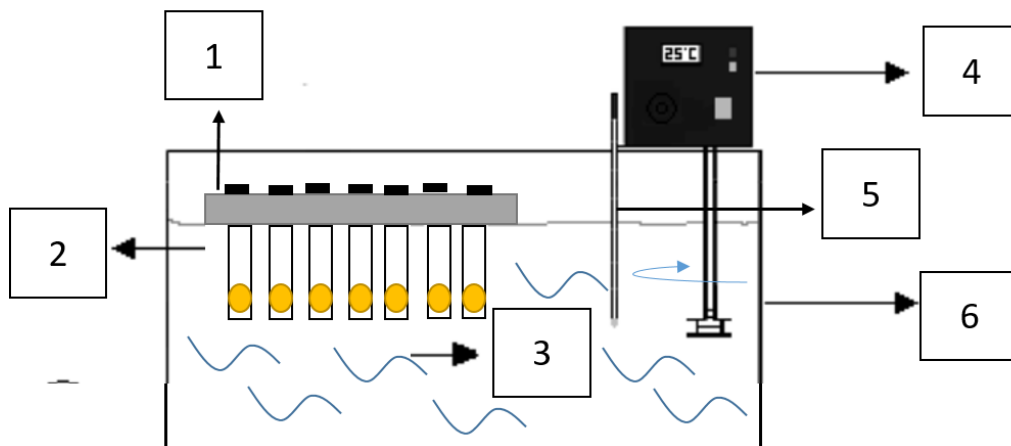
### **3.2.2 Capacidades de adsorción de bromuros y fluoruros en agua e isothermas de adsorción**

Las capacidades de adsorción de los hidrogeles para remover bromuros en solución acuosa se obtuvieron mediante la metodología reportada por Medellín (2006) en adsorbedores de lote. El procedimiento empleado se describe a continuación:

En tubos de centrifuga de 50 mL se agregaron 40 mL de una solución estándar de 10 mg/L de bromuros o fluoruros de pH= 5. A dichos viales se le agregó una masa de 0.1 g de cada hidrogel de quitosano. Los viales se sumergieron parcialmente en el sistema de adsorbedor de lote; la solución y el adsorbente se dejaron en contacto por 7 días hasta alcanzar el equilibrio. Durante este tiempo se realizaron ajustes de pH cada 24 h adicionando soluciones de NaOH y HNO<sub>3</sub> 0.01 y 0.1 N. Los viales se mantuvieron en constante agitación empleando un agitador orbital.



El sistema adsorbedor de lote que se muestra en la Figura 3.1 consistió en un baño termostático con agua a 25 °C donde se sumergieron los viales con la muestra del hidrogel y la solución acuosa de bromuros o fluoruros.



**Figura 3.1** Sistema Adsorbedor de Lote. 1) Flotador plástico, 2) viales con solución y muestra de hidrogel, 3) agua en recirculación a 25 °C, 4) recirculador, 5) termómetro, 6) baño termostático.

La masa de los iones adsorbidos se calculó por medio de un balance de masa representado matemáticamente como:

$$q = \frac{(V_i C_o - V_f C_f)}{m}$$

Donde:

q = Masa del ion adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g

V<sub>i</sub> = Volumen inicial de la muestra, L

V<sub>f</sub> = Volumen final de la muestra, L

C<sub>o</sub> = Concentración inicial del ion, mg/L

C<sub>f</sub> = Concentración final del ion, mg/L

m = Masa del material adsorbente, g

Para el caso de las isotermas de bromuros y fluoruros, en un matraz volumétrico de 50 mL se prepararon soluciones de bromuros o fluoruros de concentración inicial entre 10 a 100 mg/L. Enseguida, se ajustó el pH de esta solución y se tomó una muestra de 10 mL que se analizó posteriormente para

corroborar su concentración inicial. La solución se transfirió a viales de centrífuga de 50 mL en donde se pusieron en contacto con una masa de 0.02 g de cada hidrogel sintetizado y se colocaron en el sistema adsorbedor de lote, el cual se sumergió parcialmente en un baño a temperatura constante. La solución y el adsorbente se dejaron en contacto hasta que alcanzaron el equilibrio. La solución se muestreó cada cierto tiempo y se determinó la concentración de bromuro o fluoruro en las muestras. Se consideró que se había alcanzado el equilibrio cuando las concentraciones de dos muestras sucesivas ya no variaron significativamente entre sí. En experimentos preliminares se encontró que un lapso de 7 días es suficiente para alcanzar el equilibrio. Los experimentos se realizaron a pH constante, por lo que se midió periódicamente el pH de la solución utilizando un potenciómetro y se ajustó adicionando soluciones 0.01 y 0.1 M de HNO<sub>3</sub> o NaOH. Los volúmenes de estas soluciones se registraron para calcular el volumen total final de la solución.

La masa de bromuro o fluoruro adsorbido se calculó por medio de un balance de masa que se representa matemáticamente como:

$$q = \frac{V_0 C_0 - V_f C_f - \sum_{i=1}^N V_i C_i}{m}$$

$$V_f = V_0 - \sum_{i=1}^N V_i + V_a$$

Donde:

Co=Concentración inicial del bromuro o fluoruro, mg/L

Cf = Concentración final del bromuro o fluoruro, mg/L

Ci = Concentración del bromuro o fluoruro en la muestra número i, mg/L

m = Masa del material adsorbente, g

N = Número de muestras

q = Masa de bromuro o fluoruro adsorbido por unidad de masa de adsorbente, mg/g

Vo = Volumen inicial, L

Vf = Volumen final, L

Vi = Volumen de la muestra i, L

---

Va = Volumen total de las soluciones ácidas y básicas añadidas para ajustar el pH de la solución del adsorbedor, L

### 3.2.3 Determinación de la concentración de bromuros en agua

La concentración del ion bromuro en solución acuosa se determinó mediante una curva de calibración, concentración de bromuro contra potencial. La curva de calibración se preparó con siete soluciones estándares de concentraciones entre 0.6 a 14.0 mg/L. Las soluciones estándares se prepararon agregando un cierto volumen de una solución patrón a un matraz volumétrico de 50 mL y 1.0 mL de la solución ISA, cuya preparación se encuentra en el Apéndice F y se aforaron con agua desionizada. Inmediatamente después, las soluciones estándares se transfirieron a vasos de precipitado de polipropileno para evitar que el bromuro reaccione con el vidrio del matraz. A la solución estándar se le agregó una barra de agitación cubierta con Teflón y se le midió el potencial mediante un potenciómetro, *Orion, modelo SA 720*, la calibración del electrodo se encuentra en el Apéndice G. El potenciómetro se calibró posteriormente a 0.0 mV con la solución estándar de 2.0 mg/L. El electrodo se lavó con agua desionizada y se secó con papel higiénico entre cada medición.

Los datos de la curva de calibración se ajustan por medio de la ecuación siguiente:

$$\text{Log } C = e_1(mV) + e_2$$

Donde:

$e_1$  y  $e_2$  = Constantes de ajuste

C= Concentración de bromuros, mg/L

mV= Potencial de la solución, mV

La concentración de bromuros de una muestra se determinó agregando 20 mL de la muestra y 0.4 mL de la solución ISA en un vaso de precipitado de polipropileno. Luego, se le agregó una barra de agitación y se dejó agitando durante 2.0 minutos y posteriormente, se midió el potencial por medio del potenciómetro. La

concentración de bromuros en la muestra se calculó por medio de la curva de calibración y en caso necesario, la concentración obtenida se multiplicó por el factor de dilución correspondiente.

### 3.2.4 Determinación de la concentración de fluoruros en agua

Después de la calibración del equipo que se describe en el Apéndice J, la concentración del ión fluoruro en solución acuosa se determinó mediante una curva de calibración, concentración de fluoruro contra potencial. La curva de calibración se preparó con siete soluciones estándares de concentraciones entre 0.6 a 14.0 mg/L. Las soluciones estándares se prepararon agregando un cierto volumen de una solución patrón a un matraz volumétrico de 50 mL y 25 mL de la solución TISAB cuya preparación se encuentra en el Apéndice I y se aforaron con agua desionizada.

Para medir el potencial de la curva de calibración, se siguió la metodología del apartado 3.2.3, variando únicamente el volumen de muestra a 10.0 mL de muestra y 10.0 mL de solución TISAB.

## 3.3 Discusión de resultados

### 3.3.1 ANOVA para la adsorción de bromuros en agua

La expresión matemática que define la adsorción de bromuros sobre hidrogeles se expresó mediante un modelo cuadrático por cuadrático. Es decir, que tanto los factores de proceso como los factores de mezcla se describen por un modelo cuadrático dado por la siguiente ecuación:

$$q_{pred} = \sum_{k=1}^q \gamma_k^0 x_k + \sum_{k=1}^{q-1} \sum_{l=k+1}^q \gamma_{kl}^0 x_k x_l + \sum_{i=1}^m \left[ \sum_{k=1}^q \gamma_k^i x_k \right] z_i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \alpha_{ij} z_i z_j + \sum_{i=1}^m \alpha_i z_i^2 z_i + \varepsilon$$

Donde:

$q_{pred}$  = Capacidad de adsorción predicha (mg/g).

$q$  = Número de componentes de la mezcla.

$X_k$  = Proporción del componente  $k$  en la mezcla.

$m$  = Número de variables de proceso.

$\gamma_k, \alpha_j (i=1,2,\dots,m; k=1,2,\dots,l)$  = Coeficientes lineales, cuadráticos e interacciones.

---

---

$\varepsilon$ = Error.

Utilizando el software Design Expert se obtuvo un modelo matemático combinado de mezcla-proceso cuadrático por cuadrático. Este modelo describe el comportamiento de la capacidad de adsorción de bromuros sobre hidrogeles. Con el modelo se generaron superficies de respuesta y se utilizó para obtener los parámetros óptimos de adsorción. El modelo que describe la capacidad de adsorción de bromuros sobre hidrogeles es el siguiente:

$$q_{\text{pred}} = -0.237 + 2.2329B + 0.3754C + 0.0593D + 0.0041E - 0.0999BC - 0.2769BD - 0.0137BE - 0.0166CD - 0.001CE - 0.0004DE - 0.6535B^2 - 0.0134C^2 + 0.0003D^2 - 2.11E-6E^2 + 0.0249BCD + 0.0014BCE + 0.0012BDE + 0.4565B^2C + 0.2319B^2D + 0.0062B^2E - 0.1568BC^2 + 1 \times 10^{-5}BE^2 - 0.0061B^2D^2 - 0.0008B^2DE$$

Las variables B,C,D y E corresponden a la fracción de formaldehído (Form), la concentración de polímero ( $C_{\text{Pol}}$ ), la concentración de reticulante ( $C_{\text{Ret}}$ ) y el tiempo de contacto ( $t_{\text{cto}}$ ), respectivamente.

El signo positivo de los coeficientes C y D en el modelo de la capacidad de adsorción para bromuros muestra una relación directamente proporcional a la concentración de polímero y a la concentración de reticulante, es decir, que al aumentar la concentración de polímero y de reticulante se aumenta también la capacidad de adsorción.

Mediante el modelo anterior, se elaboraron las superficies de respuesta y se obtuvieron, empleando Solver de Excel, los valores óptimos para la síntesis de hidrogeles con los que se obtiene la máxima la capacidad de adsorción.

Los resultados de la capacidad de adsorción de bromuros sobre los hidrogeles se muestran en la Tabla 3.1, donde se puede observar que los hidrogeles 15 y 20 obtienen la máxima capacidad de adsorción con 2.11 mg/g, sin embargo el hidrogel 15 es el que tiene las condiciones de síntesis más cercanas a los valores óptimos, los cuales se muestran en la Tabla 3.9. La característica más importante a resaltar de este hidrogel es que contiene únicamente formaldehído en su composición, es decir la red del hidrogel está formada por enlaces covalentes.

**Tabla 3.1** Capacidad de adsorción de bromuros sobre hidrogeles.

No. Exp	TPP	Form	C <sub>Pol</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)	q Br <sup>-</sup> (mg/g)
1	1	0	1	10	10	0.60
2	1	0	3	1	240	0.85
3	1	0	1	5.5	125	0.55
4	0	1	2	5.5	67.5	2.00
5	1	0	3	10	125	0.52
6	0.5	0.5	2.5	7.75	125	0.68
7	0	1	2	10	240	1.73
8	0	1	1	1	10	1.88
9	1	0	1	10	240	0.29
10	0	1	1	10	10	1.67
11	0	1	3	1	10	2.02
12	1	0	1	1	240	0.67
13	0	1	3	10	10	1.77
14	0.5	0.5	3	1	240	0.93
15	0	1	3	5.5	240	2.11
16	0.5	0.5	1	5.5	10	0.81
17	0	1	1	5.5	240	1.63
18	0.5	0.5	3	1	10	1.14
19	1	0	1	1	10	0.15
20	0	1	2	1	240	2.11
21	0.5	0.5	2	10	10	0.84
22	1	0	2	5.5	240	0.59
23	1	0	2	1	125	0.64
24	0.5	0.5	1	1	240	0.88
25	0.5	0.5	3	10	240	0.53
26	0.5	0.5	3	10	10	0.76
27	0.5	0.5	1	1	10	1.04
28	0.5	0.5	1	10	125	0.54
29	1	0	3	1	10	0.84
30	0	1	3	1	125	1.95
31	1	0	2	5.5	10	0.57
32	0.75	0.25	2	1	10	0.83
33	0.75	0.25	1	1	125	0.76
34	0.75	0.25	3	5.5	10	0.77
35	0.75	0.25	3	1	125	0.77
36	0	1	1	10	10	1.37
37	0	1	2	10	240	1.59
38	0	1	2	1	240	2.07
39	0	1	3	10	10	1.79
40	0	1	3	5.5	240	1.96

A continuación, se muestra la Tabla 3.2 con el ANOVA de la capacidad de adsorción de bromuros depurado de manera jerárquica. Los valores con Prob>F menores a 0.05 son variables significantes. El valor de la probabilidad del modelo fue <0.0001, menor a 0.05, indicando que es significativo. Además, las variables C y D fueron significantes, así como las interacciones, BC, BD, CD,CE, DE, B<sup>2</sup>, BCD, BCE, BDE, BC<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>DE.

**Tabla 3.2** ANOVA para la superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de bromuros.

Variable	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrada	Valor	p-valor Prob > F
Modelo	13.9271	24	0.5803	71.3174	< 0.0001
B-Form	0.0121	1	0.0121	1.4858	0.2417
C-C <sub>Pol</sub>	0.0842	1	0.0842	10.3436	0.0058
D-C <sub>Ret</sub>	0.0390	1	0.0390	4.7987	0.0447
E-t <sub>cto</sub>	0.0143	1	0.0143	1.7544	0.2052
BC	0.0478	1	0.0478	5.8697	0.0285
BD	0.0375	1	0.0375	4.6147	0.0484
BE	0.0067	1	0.0067	0.8261	0.3778
CD	0.0438	1	0.0438	5.3773	0.0349
CE	0.0742	1	0.0742	9.1198	0.0086
DE	0.1710	1	0.1710	21.0104	0.0004
B <sup>2</sup>	0.7721	1	0.7721	94.8931	< 0.0001
C <sup>2</sup>	0.0004	1	0.0004	0.0521	0.8225
D <sup>2</sup>	0.0001	1	0.0001	0.0136	0.9087
E <sup>2</sup>	0.0021	1	0.0021	0.2612	0.6167
BCD	0.0371	1	0.0371	4.5539	0.0498
BCE	0.0791	1	0.0791	9.7209	0.0071
BDE	0.0728	1	0.0728	8.9493	0.0091
B <sup>2</sup> C	0.0658	1	0.0658	8.0922	0.0123
B <sup>2</sup> D	0.0214	1	0.0214	2.6312	0.1256
B <sup>2</sup> E	0.0070	1	0.0070	0.8627	0.3677
BC <sup>2</sup>	0.0227	1	0.0227	2.7916	0.1155
BE <sup>2</sup>	0.0143	1	0.0143	1.7587	0.2046
B <sup>2</sup> D <sup>2</sup>	0.0167	1	0.0167	2.0517	0.1725
B <sup>2</sup> DE	0.0481	1	0.0481	5.9152	0.0280
Residuales	0.1221	15	0.0081		

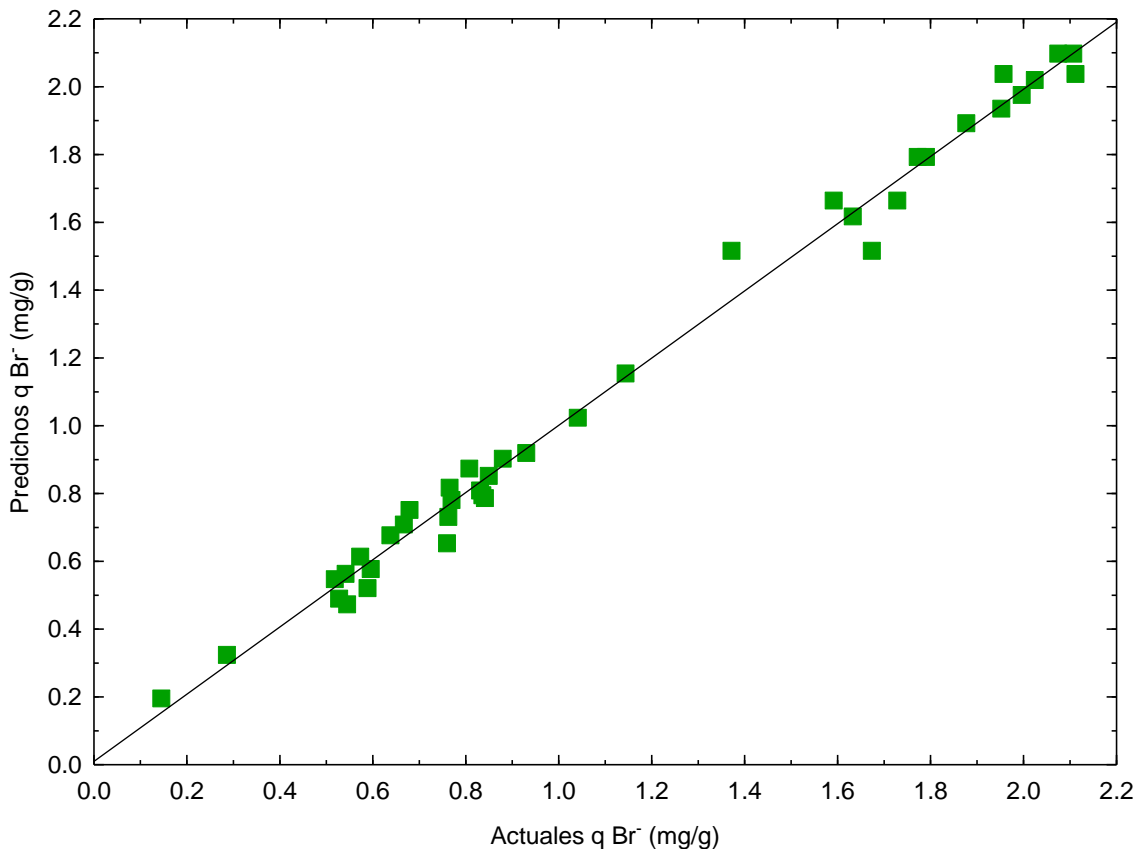
En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de los parámetros de respuesta de la capacidad de adsorción para bromuros. El coeficiente de determinación  $R^2$  fue de 0.9913. La proximidad de  $R^2$  a 1 indica un buen control en la metodología experimental. La cercanía menor a 0.20 entre los valores de la  $R^2$  ajustada (0.9774) y la  $R^2$  predicha (0.9154) determinan que no hubo ningún problema con el modelo y/o los datos. Un valor de precisión adecuada mayor a 4 es deseable para usar el modelo para navegar en el espacio del diseño. En este caso la precisión adecuada fue de 26.6723.

**Tabla 3.3** ANOVA para los parámetros de respuesta de la capacidad de adsorción para bromuros.

<b>Desv. Estd.</b>	0.0902	<b><math>R^2</math></b>	0.9913
<b>Promedio</b>	1.1297	<b><math>R^2</math> Ajustada</b>	0.9774
<b>Precisión adecuada</b>	26.6723	<b><math>R^2</math> Predicha</b>	0.9154

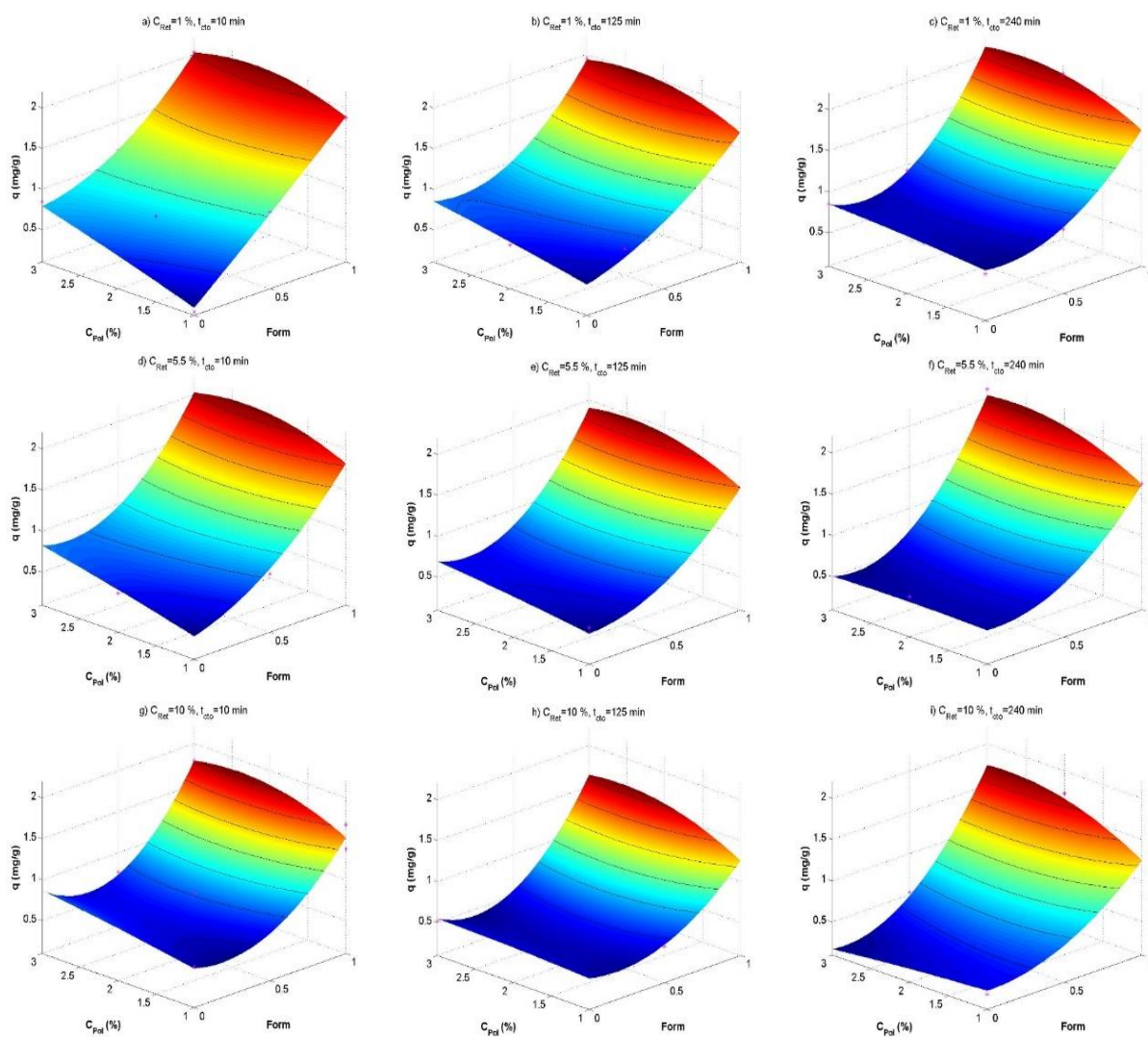
La Figura 3.2 muestra la correlación entre los datos predichos por el modelo para la capacidad de adsorción de bromuros y los datos obtenidos de manera experimental. En la Figura 3.2 se observa un muy buen ajuste de los datos al estar distribuidos muy cerca de la línea de correlación, lo que confirma el valor de  $R^2$  cercano a 1.





**Figura 3.2** Correlación entre los valores predichos y actuales para la  $q \text{ Br}^-$ .

En la Figura 3.3 se muestran las superficies de respuesta obtenidas de los resultados de las capacidades de adsorción de bromuros sobre los hidrogeles. Las variables principales que son significativas de acuerdo con el resultado de ANOVA fueron la variable C y D que corresponden a la concentración de polímero y a la concentración de reticulante, respectivamente. En la Figura 3.3 a), b), d) y e) se puede observar que al aumentar la concentración de polímero de 1.0 a 3.0 % (p/v) y a un valor de Form de 0.0 a 1.0, la capacidad de adsorción también aumenta de 0.7 a 1.8 mg/g sin importar el tiempo de contacto. Al comparar la Figura 3.3 e) y h), se observa una disminución de la capacidad de adsorción de 1.8 a 1.5 mg/g al aumentar la concentración de reticulante de 5.5 a 10.0 % (p/v) a una concentración de polímero de 3.0 % (p/v) y 1.0 en fracción en peso de formaldehído.



**Figura 3.3** Efecto de la fracción de formaldehído en peso (0.0-1.0) y la concentración de polímero (1.0-3.0 % p/v) sobre la capacidad de adsorción de bromuros de los hidrogeles sintetizados.

Además, se observa en la superficie de respuesta de bromuros, que al aumentar la fracción de formaldehído y disminuir la fracción de TPP, se genera un impacto positivo en la capacidad de adsorción de bromuros, es decir, aumenta la capacidad de adsorción de bromuros al aumentar la fracción de formaldehído. Por otro lado, la variable  $E-t_{cto}$ , al no mostrar ninguna tendencia, se considera que no es significativa para la capacidad de adsorción de bromuros.

---

---

Por lo tanto, al existir las tendencias mencionadas anteriormente se puede decir que las variables D-C<sub>Ret</sub> y C-C<sub>Pol</sub> son importantes para obtener una óptima capacidad de adsorción de bromuros. La Figura 3.3 c) con una concentración de reticulante de 1.0 % (p/v) y un tiempo de contacto de 240 min muestra la máxima capacidad de adsorción que corresponde a 2.11 mg/g

### 3.3.2 ANOVA para la adsorción de fluoruros en agua

La expresión matemática que define la adsorción de fluoruros sobre hidrogeles se expresó mediante un modelo cuadrático por cuadrático. Es decir, que tanto los factores de proceso como los factores de mezcla se describen por un modelo cuadrático, se utilizó el mismo modelo para capacidad de adsorción de bromuros descrito en la sección 3.3.1 de este capítulo.

Mediante el software Design Expert se obtuvo un modelo matemático combinado de mezcla-proceso cuadrático por cuadrático. Este modelo describe el comportamiento de la capacidad de adsorción de bromuros sobre hidrogeles es el siguiente:

$$Q_{pred} = 0.2727 - 0.5443B - 0.2863C - 0.077D - 4.5587E - 0.592BC - 0.0648BD - 0.0033BE - 0.0009CD + 0.05B^2 - 0.0295C^2 + 8 \times 10^{-6}E^2 + 0.0043BCE + 2.167B^2C + 0.44B^2D - 0.0188B^2E - 0.4081B^2C^2 - 0.0045B^2CE - 0.0357B^2D^2 - 8 \times 10^{-5}B^2E^2$$

Mediante el modelo anterior, se elaboraron las superficies de respuesta y se obtuvieron, empleando Solver de Excel, los valores de los coeficientes del modelo que hacen máxima la capacidad de adsorción.

Los resultados de la capacidad de adsorción de fluoruros se muestran en la Tabla 3.4, donde se observa que el hidrogel 17 es el que posee la máxima capacidad de adsorción con 2.13 mg/g, sin embargo de acuerdo a la Tabla 3.9 de las condiciones óptimas de síntesis, el hidrogel 15 sería el más adecuado para la remoción de fluoruros.

**Tabla 3.4** Capacidad de adsorción de fluoruros sobre hidrogeles.

No. Exp	TPP	Form	C <sub>Pol</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)	q F <sup>-</sup> (mg/g)
1	1	0	1	10	10	0.61
2	1	0	3	1	240	0.47
3	1	0	1	5.5	125	0.33
4	0	1	2	5.5	67.5	1.87
5	1	0	3	10	125	0.63
6	0.5	0.5	2.5	7.75	125	0.00
7	0	1	2	10	240	2.02
8	0	1	1	1	10	1.72
9	1	0	1	10	240	0.76
10	0	1	1	10	10	1.96
11	0	1	3	1	10	1.94
12	1	0	1	1	240	0.56
13	0	1	3	10	10	2.05
14	0.5	0.5	3	1	240	1.08
15	0	1	3	5.5	240	1.89
16	0.5	0.5	1	5.5	10	0.39
17	0	1	1	5.5	240	2.13
18	0.5	0.5	3	1	10	0.39
19	1	0	1	1	10	0.47
20	0	1	2	1	240	1.91
21	0.5	0.5	2	10	10	0.73
22	1	0	2	5.5	240	0.61
23	1	0	2	1	125	0.62
24	0.5	0.5	1	1	240	0.64
25	0.5	0.5	3	10	240	0.65
26	0.5	0.5	3	10	10	0.55
27	0.5	0.5	1	1	10	0.61
28	0.5	0.5	1	10	125	0.60
29	1	0	3	1	10	0.65
30	0	1	3	1	125	0.33
31	1	0	2	5.5	10	0.40
32	0.75	0.25	2	1	10	0.63
33	0.75	0.25	1	1	125	0.27
34	0.75	0.25	3	5.5	10	0.81
35	0.75	0.25	3	1	125	0.42
36	0	1	1	10	10	1.49
37	0	1	2	10	240	1.61
38	0	1	2	1	240	1.85
39	0	1	3	10	10	1.85
40	0	1	3	5.5	240	1.73

A continuación, se muestra la Tabla 3.5 con los valores de ANOVA depurados de manera jerárquica eliminando las variables alias, es decir, aquellas variables que con nombres distintos comparten la misma columna de valores y no se sabe qué factor es el responsable del efecto estimado. El valor de la probabilidad del modelo fue  $<0.0001$ , menor a 0.05, indicando que es significativo. Los valores con  $\text{Prob}>F$  menores a 0.05 son variables significantes. En este caso las variables B,  $B^2$ ,  $B^2D^2$  y  $B^2E^2$  son los términos significantes del modelo.

**Tabla 3.5** ANOVA para la superficie de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruros.

Variable	Suma de cuadrados	GL	Media cuadrada	Valor	p-valor Prob > F
Model	16.1574	20	0.8079	15.8449	$< 0.0001$
B-Form	0.3154	1	0.3154	6.1869	0.0223
C-C <sub>Pol</sub>	0.0251	1	0.0251	0.4922	0.4915
D-C <sub>Ret</sub>	0.0414	1	0.0414	0.8120	0.3788
E-t <sub>cto</sub>	0.0022	1	0.0022	0.0434	0.8372
BC	0.0009	1	0.0009	0.0171	0.8972
BD	0.0259	1	0.0259	0.5074	0.4849
BE	0.0994	1	0.0994	1.9497	0.1787
CE	0.0585	1	0.0585	1.1476	0.2975
$B^2$	0.8975	1	0.8975	17.6035	0.0005
$C^2$	0.0026	1	0.0026	0.0514	0.8231
$D^2$	0.0889	1	0.0889	1.7441	0.2023
$E^2$	0.0465	1	0.0465	0.9115	0.3517
BCE	0.0576	1	0.0576	1.1290	0.3013
$B^2C$	0.0004	1	0.0004	0.0081	0.9294
$B^2D$	0.0157	1	0.0157	0.3082	0.5853
$B^2E$	0.1775	1	0.1775	3.4821	0.0776
$B^2C^2$	0.1788	1	0.1788	3.5066	0.0766
$B^2CE$	0.0743	1	0.0743	1.4580	0.2421
$B^2D^2$	0.5836	1	0.5836	11.4468	0.0031
$B^2E^2$	0.9103	1	0.9103	17.8547	0.0005
Residual	0.9687	19	0.0510		

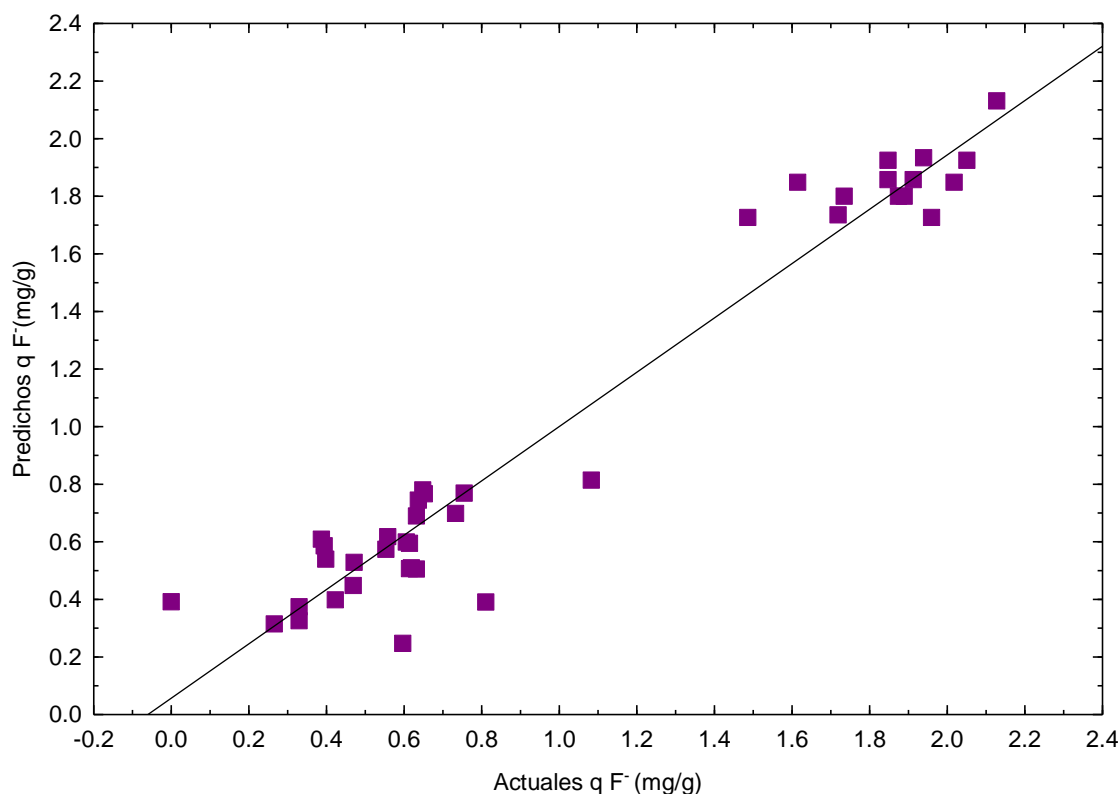
En la Tabla 3.6 se muestran los parámetros de respuesta para la capacidad de adsorción de fluoruros sobre hidrogeles. El coeficiente de determinación  $R^2$  fue

de 0.9434. La proximidad de  $R^2$  a 1 indica un buen control en la metodología experimental. Un valor de precisión adecuada mayor a 4 es deseable para usar el modelo para navegar en el espacio del diseño. En este caso la precisión adecuada fue de 11.5155.

**Tabla 3.6** ANOVA para los parámetros de respuesta de la capacidad de adsorción de fluoruros sobre hidrogeles.

<b>Desv. Estd.</b>	0.2258	<b>R<sup>2</sup></b>	0.9434
<b>Promedio</b>	1.0059	<b>R<sup>2</sup> Ajustada</b>	0.8839
<b>Precisión adecuada</b>	11.5155	<b>R<sup>2</sup> Predicha</b>	0.4228

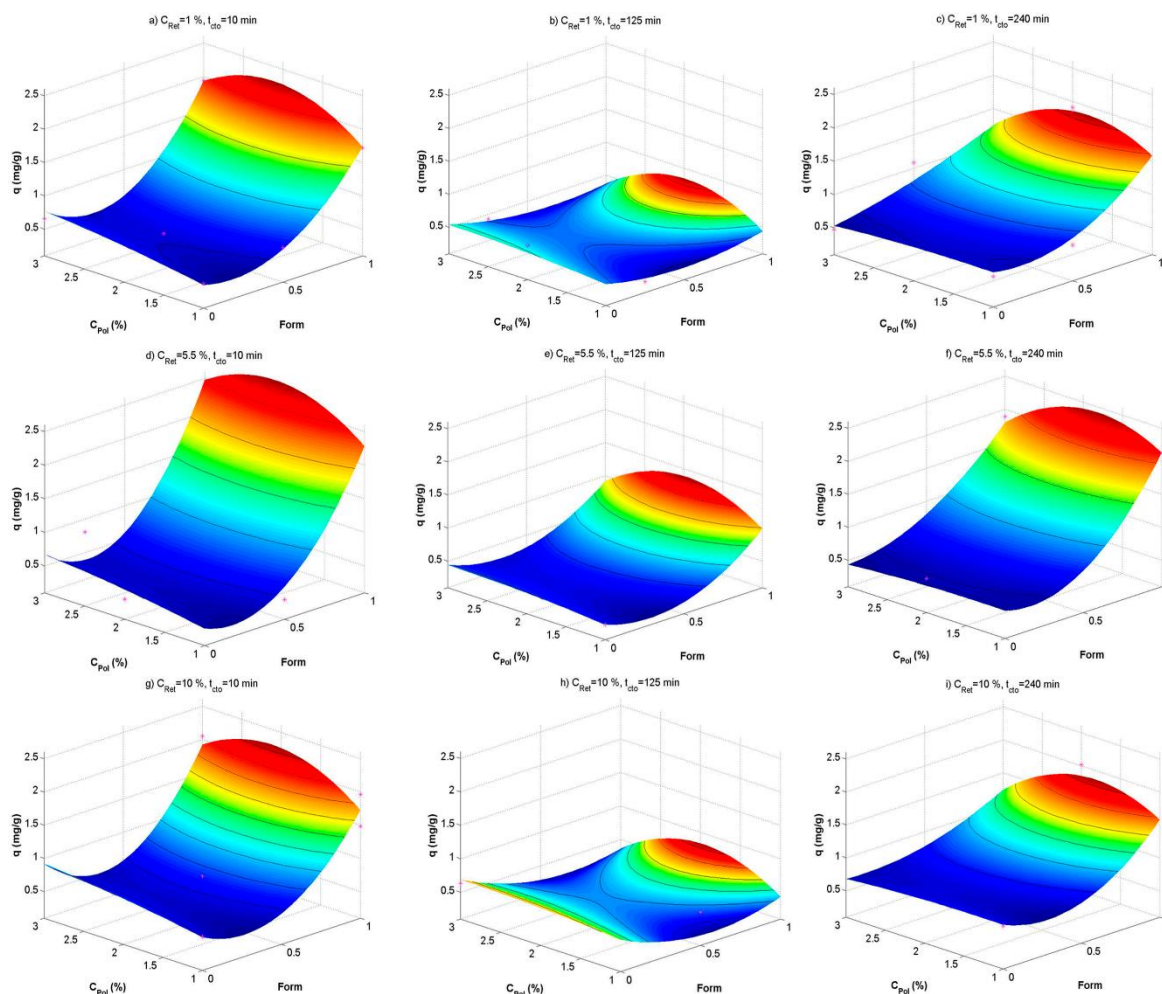
La Figura 3.4 muestra la correlación entre los datos predichos por el modelo de capacidad de adsorción de fluoruros sobre hidrogeles y los datos obtenidos de manera experimental. Se observa un muy buen ajuste de los datos al estar sobre la línea de correlación lo cual se corrobora con el valor de  $R^2$  cercano a 1.



**Figura 3.4** Correlación entre los valores predichos y actuales para la  $q F^-$ .

Los resultados de las capacidades de adsorción de fluoruros se muestran en las superficies de respuesta de la Figura 3.5.

Las superficies de respuesta de la Figura 3.5 coinciden en que mientras se aumenta la fracción de reticulante con formaldehído y se disminuye la fracción de TPP, la capacidad de adsorción de fluoruros es mayor. Al observar esta tendencia, era de esperarse que la variable B resultara significativa en el ANOVA.



**Figura 3.5** Efecto de la fracción de formaldehído e peso (0.0-1.0) y la concentración de polímero (1.0-3.0 % p/v) sobre la capacidad de adsorción de  $F^-$  de los hidrogeles sintetizados.

En la Figura 3.5 d) se observa la capacidad de adsorción de fluoruros máxima que se obtuvo con los hidrogeles para una concentración de polímero de 5.5 % (p/v)

---

---

y 10 min de tiempo de contacto. La  $q$  máxima corresponde aproximadamente a 2.5 mg/g. Este máximo es muy cercano al valor optimizado por Solver de 2.8 mg/g.

Los cambios en los valores del tiempo de contacto, la concentración de polímero y la concentración de reticulante no muestran ninguna tendencia. Como se comprueba con los resultados de ANOVA, estas variables resultaron ser no significativas para evaluar la capacidad de adsorción de fluoruros.

### **3.3.3 Modelos de isothermas de adsorción de bromuros y fluoruros sobre hidrogeles**

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción de bromuros y fluoruros se realizaron utilizando el hidrogel 15 debido a que fue el hidrogel que obtuvo la máxima capacidad de adsorción para bromuros y fluoruros en la determinación de la capacidad de adsorción de las secciones 3.3.1 y 3.3.2. Los datos experimentales obtenidos en el equilibrio de adsorción para bromuros y fluoruros se realizaron a  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\text{pH}=5$ . Estos datos se interpretaron usando las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke. Las constantes de estas isothermas se evaluaron empleando un método de mínimos cuadrados que se basó en el algoritmo de optimización de Rosenbrock-Newton y los valores de bromuros y fluoruros se muestran en la Tabla 3.4. Además, se calculó el porcentaje de desviación promedio, %D, para cada isoterma por medio de la ecuación siguiente:

$$\%D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| * 100\%$$

Donde:

$N$ = Número de datos experimentales.

$q_{cal}$ = Masa de bromuro o fluoruro adsorbido calculada con el modelo de isoterma, mg/g

$q_{exp}$ = Masa de bromuro o fluoruro adsorbido determinada experimentalmente, mg/g

Previamente, se realizaron pruebas de adsorción de fluoruros con un hidrogel de quitosano reticulado con formaldehído y otro reticulado con TPP. Estas pruebas



se llevaron a cabo a pH 5, 7 y 9. Los resultados de la capacidad de adsorción en los hidrogeles se muestran en la Tabla 3.7, como se puede observar, la capacidad de adsorción en ambos hidrogeles fue mayor cuando se realizó a pH 5. Por esta razón las pruebas de adsorción se llevaron a cabo en pH ácido.

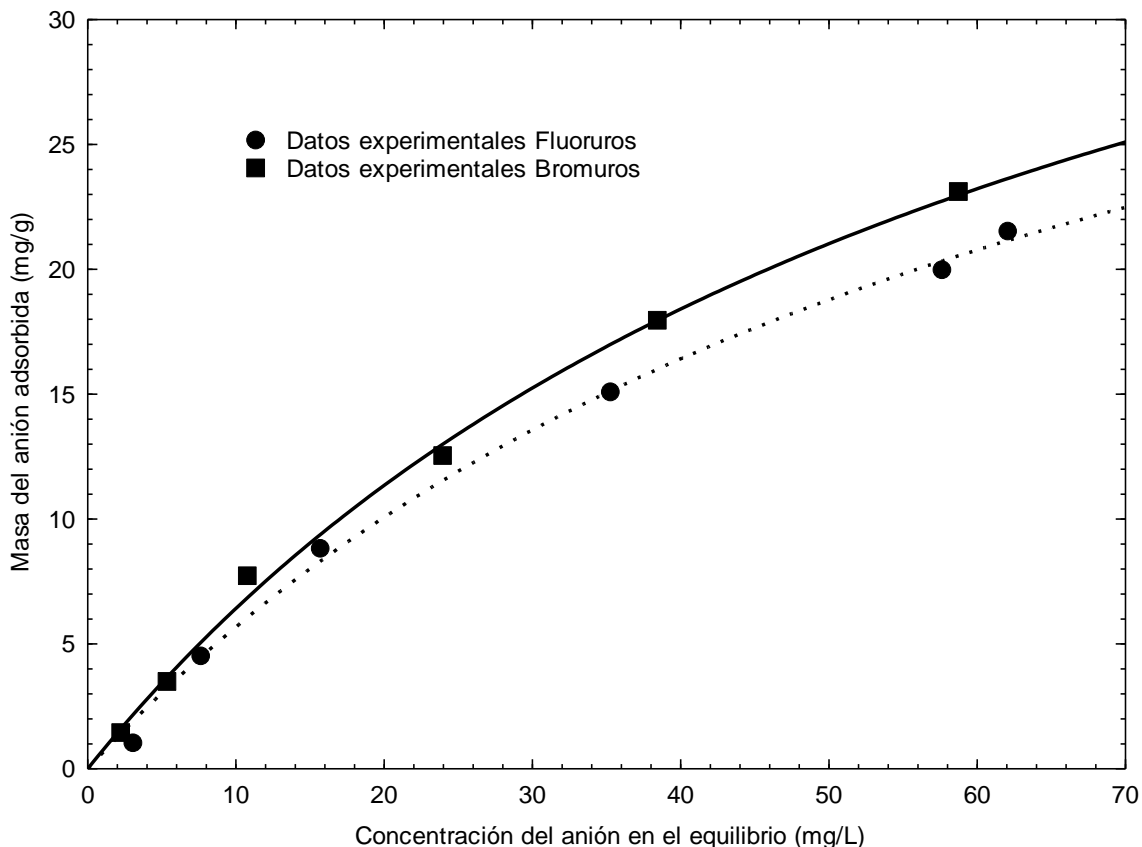
**Tabla 3.7** Evaluación del pH de la adsorción de fluoruros sobre hidrogeles.

Hidrogel	q F <sup>-</sup> (mg/g)			
	pH	5	7	9
Quitosano/Formaldehído		2.74	0.42	0.25
Quitosano/TPP		1.61	0.13	0.12

De acuerdo con la Tabla 3.8 se encontró que la isoterma de Langmuir presentó un menor porcentaje de desviación en comparación con la isoterma de Freundlich y Prausnitz-Radke tanto para bromuros como para fluoruros por lo que se consideró que esta isoterma ajustó mejor los datos experimentales. Los datos experimentales y el modelo de la isoterma de Langmuir para bromuros y fluoruros se muestran en la Figura 3.6.

**Tabla 3.8** Valores de las constantes de las isotermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de bromuro y fluoruro sobre hidrogeles a pH=5 y T=25 °C.

No. Exp.	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
	k (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> /g)	n	%D	q (mg/g)	k (L/mg)	%D	A (L/g)	B (L/mg)	β	%D
Br <sup>-</sup>	1.09	1.38	4.57	44.32	0.015	1.93	1.29	0.44	0.82	3.83
F <sup>-</sup>	1.26	1.39	7.51	48.69	0.015	4.33	0.82	0.038	0.44	21.7



**Figura 3.6** Isotermas de adsorción de bromuro y fluoruro sobre el hidrogel 15 a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

En la Figura 3.6 se puede observar como la adsorción de bromuros en promedio es 1 mg/g mayor a la adsorción de fluoruros en el hidrogel número 15.

Tomando en cuenta las capacidades de adsorción de bromuros y fluoruros sobre hidrogeles, las concentraciones típicas de los contaminantes en el agua subterránea y el LMP, se calculó mediante el balance de masa para la obtención de las capacidades de adsorción, la cantidad de hidrogel que se necesitaría para la remoción de los aniones en 1 L de agua. Lo anterior se muestra en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9** Cantidad de masa necesaria para la remoción de bromuros y fluoruros en 1 L de agua.

	Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	Masa del hidrogel (g)
<b>Bromuros</b>	1.0	0.1	0.42
<b>Fluoruros</b>	10.0	1.5	3.99

En la Tabla 3.10 se muestran trabajos previos de la remoción de bromuros y fluoruros mediante adsorción y sus condiciones.

**Tabla 3.10** Trabajos previos de la remoción de bromuros y fluoruros sobre diferentes materiales.

	q (mg/g)	Rango de concentración (mg/L)	pH
<b>Fluoruros</b>			
<b>Compositos de quitosano con hidrocalcita</b>	1.25	9-15	<5
<b>Quitosano modificado con sílica</b>	44.4	10-20	4
<b>Composito de circonio tugnofosfatado con quitosano</b>	2.02	10	3
<b>Bromuros</b>			
<b>Composito de carbón activado súper fino con cloruro de plata</b>	80 %	5-200	5
<b>Aerogel de carbono activado con plata</b>	3 $\mu$ mol/g	1.5	4.5
<b>Carbón activado impregnado con plata</b>	85 %	25	6.5

### 3.3.4 Optimización de las capacidades de adsorción

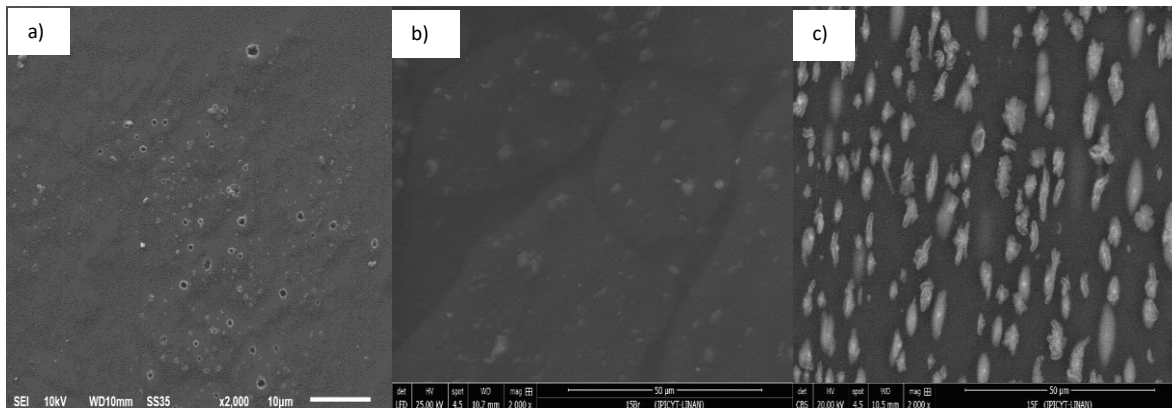
Los valores óptimos de las capacidades de adsorción de bromuros y fluoruros sobre los hidrogeles se calcularon con el modelo depurado para la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros mediante Solver de Excel. Para la adsorción de Br<sup>-</sup> las variables óptimas de síntesis estimadas fueron de 1.0 en fracción peso de formaldehído, 2.2 % (p/v) en concentración de quitosano, 2.8 % (p/v) en concentración de reticulante y 10 min de tiempo de contacto. Para la adsorción de F<sup>-</sup> fueron de 1.0 en fracción en peso de formaldehído, 2.1 % (p/v) en concentración de quitosano, 5.5 % (p/v) en concentración de reticulante y 10 min de tiempo de contacto. Obteniendo como máximos 2.2 y 2.8 mg/g de Br<sup>-</sup> y F<sup>-</sup> respectivamente. Los resultados anteriores se muestran en la Tabla 3.11.

**Tabla 3.11** Condiciones óptimas de síntesis para hidrogeles y la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros sobre el hidrogel 15.

No. Exp	Condiciones óptimas de síntesis					Capacidad de adsorción (mg/g)		
	TPP	Form	C <sub>Poi</sub> (%p/v)	C <sub>Ret</sub> (%p/v)	t <sub>cto</sub> (min)	Valor experimental	Valor predicho	%E
15Br	0	1.0	2.2	2.8	10	2.11	2.2	4.27
15F	0	1.0	2.1	5.5	10	2.13	2.8	31.46

### 3.3.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 3.7 se muestran las micrografías tomadas en el hidrogel 15, antes y después de ser sometidas a adsorción de bromuros y fluoruros. La micrografía 3.7a muestra la superficie lisa y homogénea del hidrogel antes de utilizarse en el experimento de adsorción.

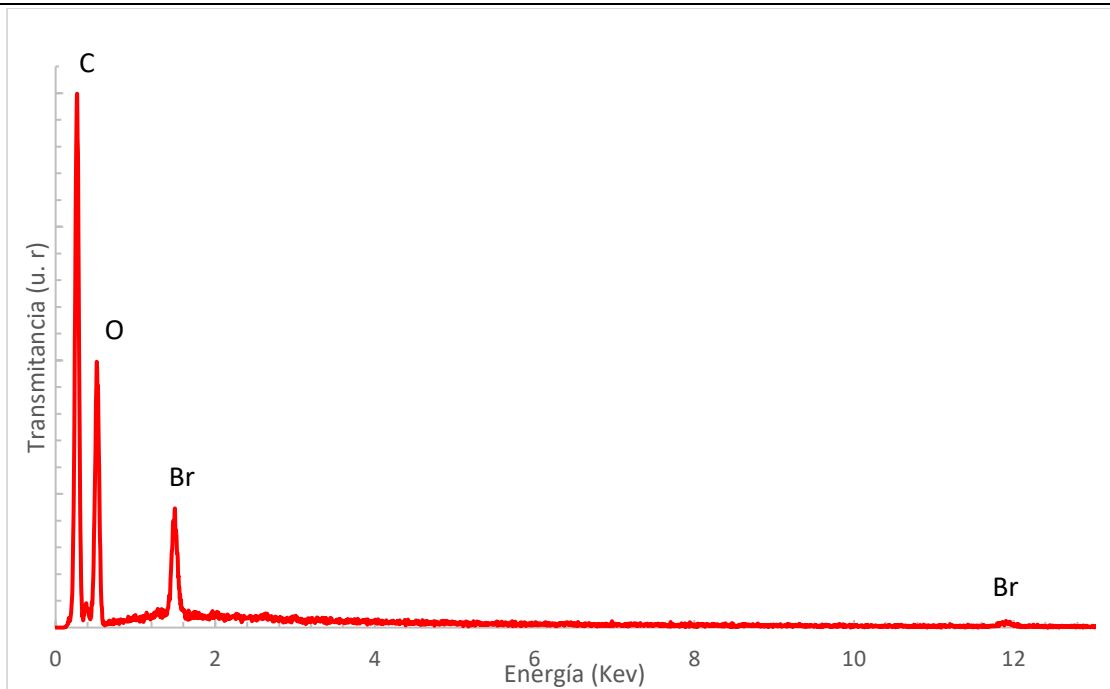


**Figura 3.7** Imágenes de MEB del experimento 15 a) antes de someterse a adsorción, b) después de la adsorción de  $\text{Br}^-$  y c) después de la adsorción de  $\text{F}^-$ .

En la imagen 3.7b se muestra el hidrogel 15 después de someterse al proceso de adsorción de bromuros. Se observan unos cúmulos de material que corresponde al anión presente en el adsorbente y que fueron identificados por EDS.

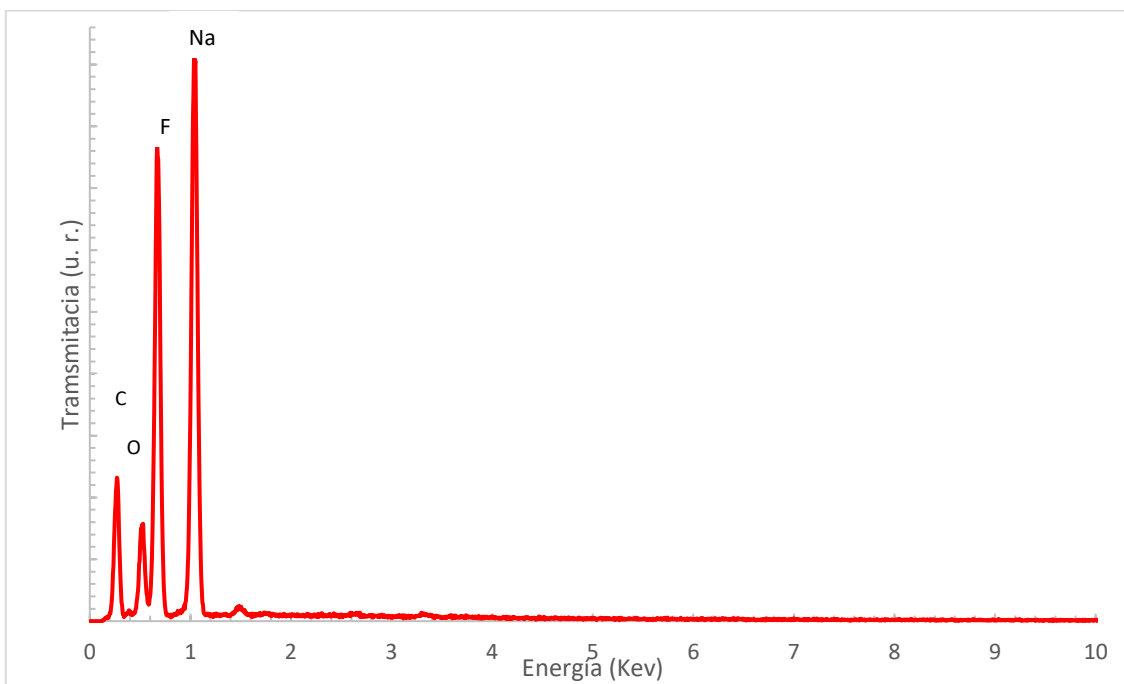
La imagen 3.7c corresponde al hidrogel una vez probado en adsorción de fluoruros, se observa de una forma más clara los cúmulos del contaminante en la superficie del hidrogel a comparación del hidrogel con bromuros donde los cúmulos parecieran estar retenidos en la estructura del hidrogel.

La Figura 3.8 muestra el análisis EDS que corresponde al hidrogel 15 después de ser sometido a adsorción de bromuros. En el espectro se confirma la presencia de  $\text{Br}^-$  en la muestra.



**Figura3.8** Análisis EDS del hidrogel 15 después de la adsorción de bromuros.

En la Figura 3.9 se confirma la presencia de fluoruros gracias al análisis de EDS que se realizó al hidrogel 15 después de la adsorción.



**Figura 3.9** Análisis EDS del hidrogel 15 después de la adsorción de fluoruros.

---

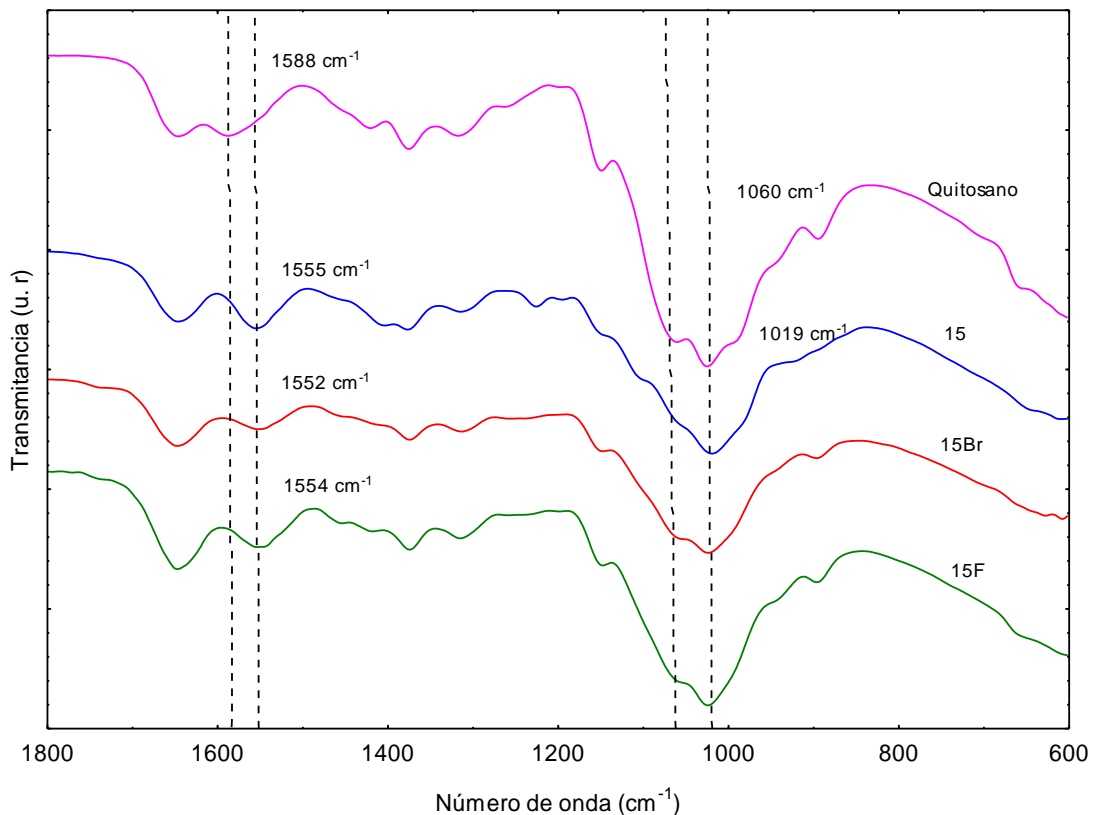
---

Con base en lo anterior, se puede considerar que la adsorción de aniones sobre el hidrogel ocurre por un proceso de atracción superficial entre los aniones y algunos grupos del hidrogel.

### **3.3.6 Análisis ATR-FTIR**

En la Figura 3.10 se presenta el espectro del hidrogel que obtuvo la mayor capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros. El espectro 15 corresponde al hidrogel antes de someterse al proceso de adsorción. El espectro 15Br y 15F corresponde al hidrogel saturado con bromuros y fluoruros, respectivamente.

En la imagen 3.10 se observa como el grupo imina o base de Schiff alrededor de los  $1555\text{ cm}^{-1}$  del hidrogel 15 presenta una disminución de intensidad comparado con el pico del espectro del hidrogel que se sometió a adsorción de bromuros y fluoruros. Huang y cols. (2012) encontraron que esta disminución de intensidad se debe a una fuerte atracción electrostática entre la parte positiva del grupo imina y aniones negativos. Estos resultados revelan que los bromuros y fluoruros se remueven sobre el hidrogel por atracción electrostática.



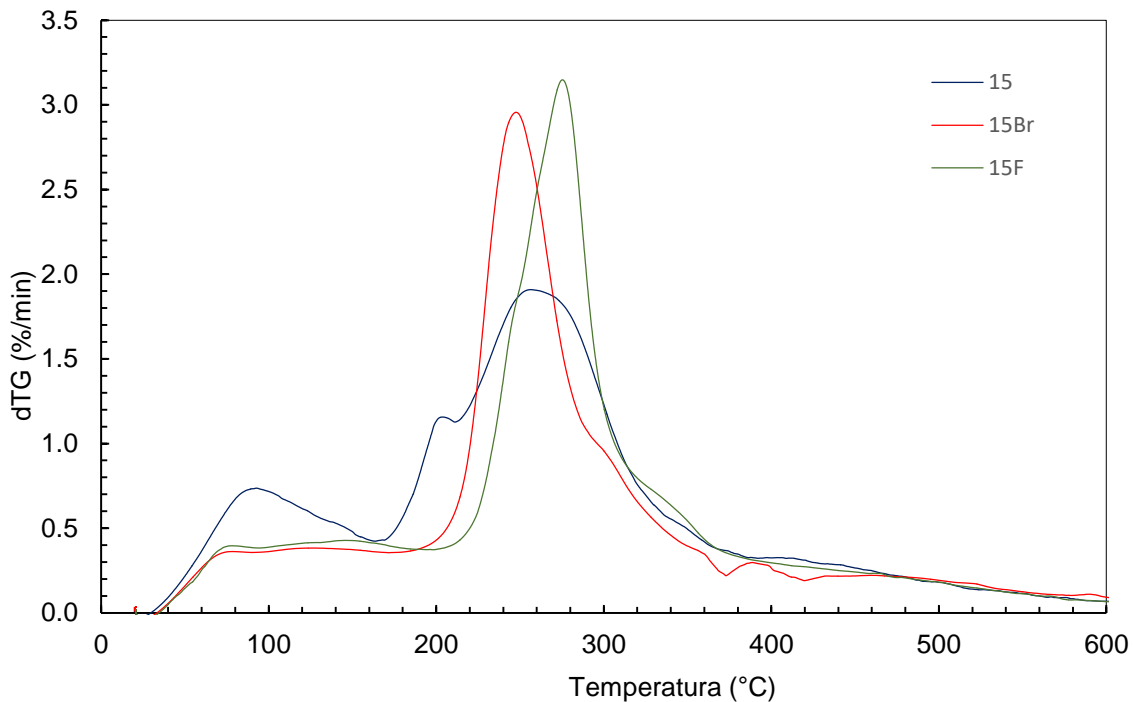
**Figura 3.10** Espectros al infrarrojo del hidrogel 15 antes y después de someterse a la adsorción de bromuros y fluoruros.

### 3.3.7 Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico que se presenta en la Figura 3.11 se muestra la derivada de la pérdida de peso en el hidrogel número 15 antes y después de la adsorción de bromuros y fluoruros.

En el hidrogel 15 sin saturar se observan tres caídas de porcentaje de masa importantes. La primera se debe a la humedad e impurezas que va desde los 30 hasta los 180 °C. La segunda pérdida va de los 200 a los 380 °C en donde la despolimerización de las cadenas de quitosano y la tercera etapa de pérdida de peso ocurre de los 400 a los 600 °C en donde se lleva a cabo la descomposición molecular de las unidades de quitosano.





**Figura 3.11** Curva de velocidad de pérdida de peso del hidrogel 15 antes y después de la adsorción con bromuros y fluoruros.

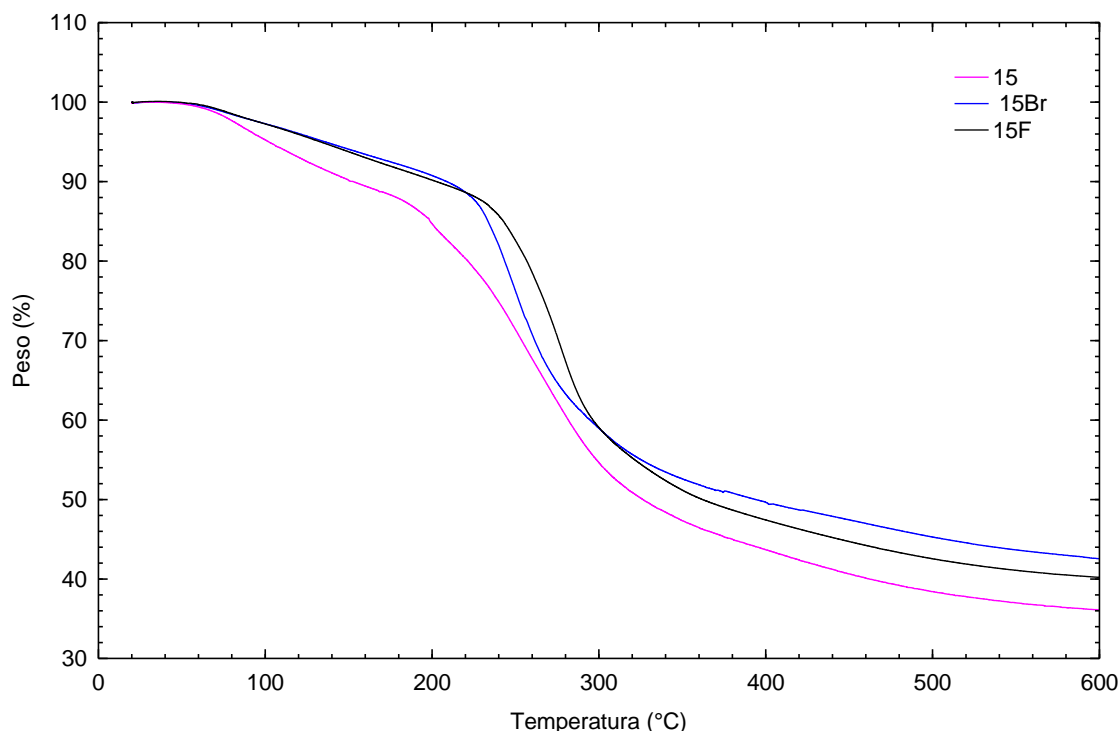
Los hidrogeles saturados con bromuro y fluoruro tienen un desplazamiento en el pico de temperatura máxima entre los 200 y 280 °C lo que puede indicar una mejor estabilidad térmica de los materiales saturados con respecto del hidrogel sin saturar. Además, en el hidrogel saturado con fluoruro es más estable con respecto al saturado con bromuros (Fernández y cols., 2015).

En la Figura 3.12 se muestra la pérdida de peso debido a la temperatura en porcentaje del hidrogel 15 antes y después de ser utilizado en la adsorción de aniones. Se observa un ligero cambio en el termograma del hidrogel 15 donde su pico máximo de temperatura en la segunda etapa de descomposición es a los 250 °C en comparación a los hidrogeles sometidos a adsorción donde la temperatura máxima de este pico se encontró a los 240 y 260 °C en la adsorción de bromuros y fluoruros respectivamente. Anbinder y cols. (2019) reportaron que la adsorción de metales sobre hidrogeles de quitosano se realiza sobre los grupos amino, los cuales son responsables de la estabilidad térmica del quitosano. Debido a lo anterior, las diferencias en los termogramas del hidrogel antes y después de ser sometido a adsorción se pueden atribuir a la interacción de los aniones con el hidrogel y a un

---

---

cambio en la estabilidad térmica del hidrogel debido a la acumulación de estos aniones en su estructura.



**Figura 3.12** Curva de velocidad de pérdida de peso (%) del hidrogel 15 antes y después de la adsorción con bromuros y fluoruros.

### **3.3.8 Relación de propiedades mecánicas y fisicoquímicas del hidrogel con las capacidades de adsorción de aniones.**

Después de realizar la caracterización de los hidrogeles y los experimentos de adsorción, a continuación, se muestra la Tabla 3.12 con las respuestas de los análisis realizados con base al diseño de experimentos. Las respuestas son: capacidad de adsorción de bromuros, capacidad de adsorción de fluoruros, PCC, %H y GH.

**Tabla 3.12** Resultados del diseño de experimentos con las respuestas de  $q_{Br^-}$ ,  $q_{F^-}$ , PCC, %H y GH.

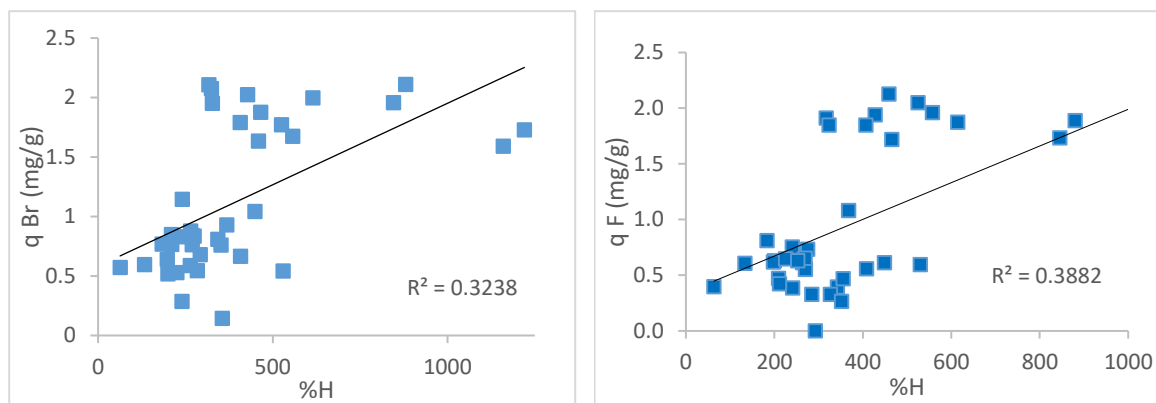
No.	TPP	Form	$C_{Pol}$ (%)	$C_{Ret}$ (%)	$t_{cto}$ (min)	$q_{Br^-}$ (mg/g)	$q_{F^-}$ (mg/g)	PCC	H (%)	GH (%)
1	1	0	1	10	10	0.60	0.61	6.08	133.05	57.09
2	1	0	3	1	240	0.85	0.47	6.07	209.54	67.69
3	1	0	1	5.5	125	0.55	0.33	6.03	284.40	73.99
4	0	1	2	5.5	67.5	2.00	1.87	6.67	614.76	86.01
5	1	0	3	10	125	0.52	0.63	6.09	200.00	66.67
6	0.5	0.5	2.5	7.75	125	0.68	0.00	6.19	292.52	74.52
7	0	1	2	10	240	1.73	2.02	6.54	1219.92	92.42
8	0	1	1	1	10	1.88	1.72	6.72	465.70	82.32
9	1	0	1	10	240	0.29	0.76	6.05	240.19	70.60
10	0	1	1	10	10	1.67	1.96	6.74	557.08	84.78
11	0	1	3	1	10	2.02	1.94	6.98	427.86	81.06
12	1	0	1	1	240	0.67	0.56	5.80	408.11	80.32
13	0	1	3	10	10	1.77	2.05	6.64	525.00	84.00
14	0.5	0.5	3	1	240	0.93	1.08	6.54	368.06	78.64
15	0	1	3	5.5	240	2.11	1.89	6.73	880.28	89.80
16	0.5	0.5	1	5.5	10	0.81	0.39	6.31	342.50	77.40
17	0	1	1	5.5	240	1.63	2.13	6.68	458.85	82.11
18	0.5	0.5	3	1	10	1.14	0.39	6.36	241.15	70.69
19	1	0	1	1	10	0.15	0.47	5.85	355.70	78.06
20	0	1	2	1	240	2.11	1.91	6.78	317.17	76.03
21	0.5	0.5	2	10	10	0.84	0.73	6.21	275.00	73.33
22	1	0	2	5.5	240	0.59	0.61	5.91	263.59	72.50
23	1	0	2	1	125	0.64	0.62	5.78	197.88	66.43
24	0.5	0.5	1	1	240	0.88	0.64	5.82	264.89	72.59
25	0.5	0.5	3	10	240	0.53	0.65	6.27	225.47	69.28
26	0.5	0.5	3	10	10	0.76	0.55	6.17	269.87	72.96
27	0.5	0.5	1	1	10	1.04	0.61	6.19	448.47	81.77
28	0.5	0.5	1	10	125	0.54	0.60	6.22	529.68	84.12
29	1	0	3	1	10	0.84	0.65	6.08	269.05	72.90
30	0	1	3	1	125	1.95	0.33	6.57	326.75	76.57
31	1	0	2	5.5	10	0.57	0.40	6.06	63.07	38.68
32	0.75	0.25	2	1	10	0.83	0.63	6.10	252.51	71.63
33	0.75	0.25	1	1	125	0.76	0.27	5.70	351.95	77.87
34	0.75	0.25	3	5.5	10	0.77	0.81	5.99	183.05	64.67
35	0.75	0.25	3	1	125	0.77	0.42	6.46	211.21	67.87
36	0	1	1	10	10	1.37	1.49	6.49	2467.09	96.10
37	0	1	2	10	240	1.59	1.61	6.62	1159.11	92.06
38	0	1	2	1	240	2.07	1.85	6.66	323.91	76.41
39	0	1	3	10	10	1.79	1.85	6.69	406.70	80.26
40	0	1	3	5.5	240	1.96	1.73	6.57	845.54	89.42

---

---

De acuerdo con estos análisis, se puede identificar si las características de PCC, %H y GH los hidrogeles sintetizados tienen una relación con la capacidad de adsorción y si ésta es positiva o negativa.

En la Figura 3.13 se muestran los gráficos de correlación del %H con la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros y se muestra el valor de  $R^2$ .

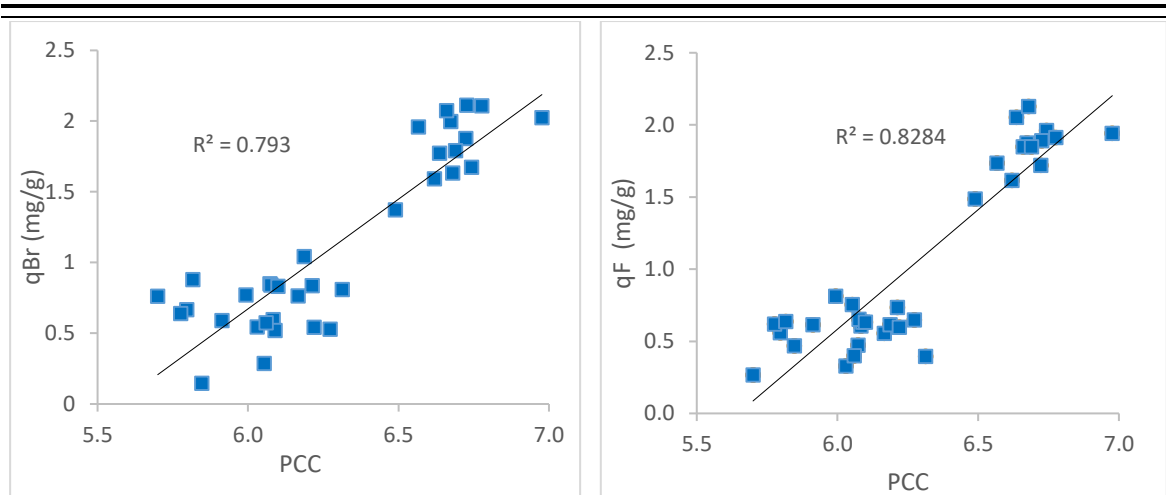


**Figura 3.13** Correlación entre % H y la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros.

Como se observa en la Figura 3.13 los puntos están muy distantes de la línea de correlación y no están distribuidos de manera uniforme, además de que la  $R^2$  se encuentra muy distante de la unidad con 0.3238 en la correlación entre  $q_{Br^-}$  y %H, por otro lado, la  $R^2$  de la correlación entre  $q_{F^-}$  y %H resultó de 0.3882. De acuerdo con esto, la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros no está relacionada con el %H, es decir que el hecho de qué tanto se hinche el hidrogel, no tiene un impacto positivo ni negativo sobre la capacidad de adsorción.

De forma similar ocurrió con el GH, donde se obtuvieron  $R^2$  de 0.3267 para la  $q_{Br^-}$  y de 0.3526 para la  $q_{F^-}$ . Por lo tanto, tampoco se encontró una relación directa entre las capacidades de adsorción y el grado de hidratación.

La Figura 3.14 muestra la correlación de las capacidades de adsorción con el PCC. Como su observa, en comparación con la Figura 3.13 los puntos se encuentran más cerca de la línea de correlación.



**Figura 3.14** Correlación entre el PCC y la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros.

Los resultados para la  $R^2$  fueron de 0.793 y de 0.8284 para la relación del PCC con la  $q_{Br^-}$  y  $q_{F^-}$  respectivamente. Lo anterior indica que el PCC de los hidrogeles tiene relación directa con la capacidad de adsorción. En la Figura 3.14 se observa que a un mayor PCC, se obtiene una mayor capacidad de adsorción, en este trabajo los experimentos de adsorción se realizaron a un pH de 5. Por lo anterior, entre más alto sea el PCC del hidrogel se favorece la capacidad del hidrogel para adsorber aniones como el bromuro y el fluoruro a pH de solución de 5.0.

### 3.4 Conclusiones

Los hidrogeles sintetizados a base de quitosano resultaron efectivos para la remoción de aniones como los bromuros y los fluoruros, con una máxima capacidad de adsorción experimental de 2.11 mg/g y 2.13 mg/g, respectivamente.

Con los modelos cuadrático por cuadrático obtenidos para las capacidades de adsorción de bromuros y fluoruros, se realizó la optimización con ayuda de Solver de Excel, para encontrar las condiciones óptimas de síntesis del hidrogel que generan una mayor capacidad de adsorción. Para este estudio, las condiciones óptimas son: 1.0 en fracción en peso de formaldehído, 2.2 % (p/v) en concentración de quitosano, 2.8 % (p/v) en concentración de reticulante y 10 min de tiempo de contacto para la adsorción de  $Br^-$  y para la adsorción de  $F^-$  1.0 en fracción en peso

---

---

de formaldehído, 2.1 % (p/v) en concentración de quitosano, 5.5 % (p/v) en concentración de reticulante y 10 min de tiempo de contacto.

Se pudo comprobar mediante MEB y los análisis de EDS que los aniones de bromuros y fluoruros son retenidos en la superficie del hidrogel, observándose los cúmulos de los aniones y detectándose los picos correspondientes de bromo y flúor en los espectros de EDS.

Las técnicas de caracterización del material fueron importantes para comprender el mecanismo de adsorción. Con los espectros al infrarrojo se lograron identificar los picos correspondientes a la interacción química entre los grupos del hidrogel con los aniones de bromo y flúor, resultando la interacción en el pico correspondiente al enlace imina.

Además, los estudios de porcentaje de hinchamiento y grado de hidratación revelaron que no existe una relación directa a la capacidad de adsorción de bromuros ni fluoruros, a pesar de que en algunos hidrogeles el hinchamiento es significativo, no afecta de forma positiva ni negativa a la adsorción.

Por otro lado, los análisis del punto de carga cero resultaron con una relación directamente proporcional a la capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros, es decir, al realizar los experimentos de adsorción a un pH mucho menor que el PCC, la adsorción aumenta y por el contrario, al realizar los experimentos a un pH cercano al PCC la adsorción disminuye.

Debido a lo anterior, la adsorción de fluoruros y bromuros en los hidrogeles se da mediante interacciones químicas que dependen del pH al que se lleve a cabo el proceso de adsorción.

---

---

## 4. Síntesis y caracterización de xerogeles mediante polimerización coloidal y su aplicación en la adsorción de bromuros y fluoruros

---

---

### 4.1 Introducción

Un xerogel es un tipo de gel sólido sintetizado mediante un secado lento a temperatura constante. Los xerogeles son sintetizados mediante el proceso de sol-gel en donde a través de la hidrólisis y la condensación de los componentes del xerogel se forma la red del sólido (Nayak y Das, 2018).

Recientemente los xerogeles de carbono han despertado interés debido a que durante su elaboración se pueden producir texturas combinadas de macro y mesoporos con un gran volumen de poro. Además, los xerogeles de carbono poseen características como gran área superficial, alta porosidad y el tamaño de poro se puede controlar fácilmente (Mahata y cols., 2008).

Los xerogeles de carbono a base de Resorcinol/Formaldehído (RF) se han utilizado en diversos procesos como: catálisis, captación de carbono, filtración y almacenamiento de energía. La incorporación de melamina en la estructura del xerogel RF, xerogeles Resorcinol/Formaldehído/Melamina (RFM), ha resultado de interés ya que integra al material grupos básicos en su superficie haciendo que se lleven a cabo interacciones de Lewis ácido-base entre el xerogel y otro componente por medio de adsorción (Principe y cols., 2018).

Girgis y cols. (2012) elaboraron xerogeles de carbono de RF utilizando carbonato de sodio como catalizador para la remoción de Cu(II) de soluciones acuosas. En el estudio se emplearon relaciones molares de Resorcinol/Catalizador (R/C) de 20, 200, 500 y 1000 y temperaturas de carbonizado de 500, 600 y 700 °C. Los xerogeles sintetizados mostraron una textura combinada de micro y mesoporos dependiendo de la relación R/C y la temperatura de carbonizado utilizados. Los resultados revelaron una máxima capacidad de remoción para el Cu(II) sobre los xerogeles de 130 mg/g con una relación R/C=1000 y una temperatura de carbonizado de 700 °C.

---

---

Veselá y Slovák (2014) sintetizaron xerogeles RF dopados con amonio para la incorporación de grupos nitrogenados. Los autores compararon la capacidad de adsorción de Cu(II) y Pb(II) sobre xerogeles RF y xerogeles dopados con amonio encontrando que la capacidad de adsorción de ambos iones incrementa hasta seis veces en los xerogeles dopados con amonio. Además, en este estudio se carbonizaron los xerogeles encontrando un incremento en el área superficial y en el área y el volumen de los microporos de los xerogeles carbonizados.

Yu y cols. (2014) elaboraron xerogeles de RFM carbonizados a 800 °C para la adsorción de CO<sub>2</sub>. Los autores compararon las capacidades de adsorción de los xerogeles carbonizados dopados y no dopados con melamina, encontrando una máxima capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de 3.2 y 4.6 mmol/g para los xerogeles no dopados y dopados con melamina, respectivamente.

En el presente trabajo se sintetizaron xerogeles RFM con relaciones molares Resorcinol/Melamina (M/R) de 0.5, 1.0 y 2.0 y se probaron en adsorción de bromuro y fluoruro. Además, el xerogel M/R=0.5 se carbonizó a temperaturas de 400, 450 y 550 °C para incrementar su área superficial.

## 4.2 Metodología experimental

### 4.2.1 Reactivos

En la Tabla 4.1 se enlistan los reactivos de grado analítico empleados en el desarrollo experimental de la síntesis de xerogeles.

**Tabla 4.1** Reactivos utilizados en la síntesis de xerogeles.

Reactivo	Fabricante	Grado o pureza	Aplicación
Melamina	CTR	99.85 %	Síntesis
Formaldehído	CTR	37 %	Síntesis
Resorcinol	CTR	99.74 %	Síntesis



---

---

#### 4.2.2 Síntesis de xerogeles por polimerización coloidal y carbonización

Los xerogeles de RFM fueron sintetizados tomando como base la metodología reportada por Muehlemann y cols. (2018). En un vaso de precipitados se colocaron 20 mL de agua desionizada y 15 mL de formaldehído al 37 % (p/p) donde se disolvieron 4.0 g de melamina, previamente pesada en una charola de aluminio, mediante agitación magnética durante 5 min a 55 °C. A la mezcla se añadieron 10 mL de una solución 0.5 M de hidróxido de sodio. La solución se mantuvo en agitación hasta que se obtuvo una mezcla transparente. Una vez mezclado los reactivos, se agregaron 3.0 mL de HCl al 37 % (p/p) y 7.0 g de resorcinol. La solución se mezcló durante 1 min. Pasado este tiempo la solución se transfirió a una caja Petri que se colocó en estufa por 48 h a 55 °C.

La relación molar de M/R utilizada en los xerogeles anteriores fue de 0.5. Además, se elaboraron xerogeles con relaciones molares de 1.0 y 2.0, utilizando la misma metodología mencionada anteriormente y cambiando las cantidades de resorcinol, melamina y ácido clorhídrico, manteniendo los 15 mL de formaldehído. A continuación, se presenta la Tabla 4.2 con las cantidades de los componentes de cada uno de los xerogeles elaborados.

**Tabla 4.2** Xerogeles con diferentes relaciones molares M/R.

	<b>M/R=0.5</b>	<b>M/R=1.0</b>	<b>M/R=2.0</b>
<b>Melamina (g)</b>	4.0	6.5	12.0
<b>Resorcinol (g)</b>	7.0	5.2	5.2
<b>Ácido clorhídrico (mL)</b>	3.0	4.0	6.0

El xerogel M/R=0.5 se carbonizó en un horno marca Carbolite modelo 12/65/550 empleando una atmósfera inerte de nitrógeno a un flujo de 50 mL/min y una rampa de 2 °C/min en el intervalo de los 55 a los 115 °C y manteniendo la temperatura de 115 °C durante 30 min, posteriormente con la misma rampa de 2 °C/min se elevó la temperatura hasta los 400, 450 o 550 °C según el material a sintetizar y se mantuvo en esa temperatura por 2 h. Después de este tiempo el xerogel se dejó enfriar y se almacenó en un sistema cerrado para su posterior uso.

En la Tabla 4.3 se muestran las condiciones empleadas para la síntesis de los xerogeles.

**Tabla 4.3** Xerogeles con diferente carbonización.

	<b>M/R=0.5 400 °C</b>	<b>M/R=0.5 450 °C</b>	<b>M/R=0.5 550 °C</b>
<b>Rampa (°C/min)</b>	2.0	2.0	2.0
<b>Condición 1</b>	55-115 °C; 30 min	55-115 °C; 30 min	55-115 °C; 30 min
<b>Condición 2</b>	115-400 °C; 2 h	115-450 °C; 2 h	115-550 °C; 2 h

#### 4.2.3 Caracterización de xerogeles por ATR-FTIR, TGA, MEB, EDS, PCC y fisisorción de N<sub>2</sub>

La caracterización de los xerogeles se llevó a cabo mediante los análisis de FTIR, TGA, MEB, PCC los cuales fueron descritos anteriormente en los apartados 2.2.4, 2.2.5, 2.2.6 y 2.2.7, respectivamente.

Las propiedades de textura (área específica, volumen de los poros y el diámetro promedio de los poros) de los xerogeles carbonizados a 400, 450 y 550 °C se determinaron por medio de la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> en un equipo de fisisorción, *Micromeritics, modelo ASAP 2010*. El funcionamiento de este equipo se basa en el método de adsorción de Nitrógeno a temperatura cercana al punto de ebullición del N<sub>2</sub> (77 K). El análisis del área específica se fundamenta en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). En el equipo de fisisorción se obtuvo el volumen del N<sub>2</sub> adsorbido (V) a diferentes presiones de N<sub>2</sub> en el equilibrio (P). Normalmente, el volumen del N<sub>2</sub> está referido a la temperatura y presión total estándares (0 °C y 1 atm) y se graficó contra la presión de N<sub>2</sub> (Medellín, 2006). Los datos de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> sobre el adsorbente, V vs. P, se interpretaron con la ecuación de la isoterma de BET linealizada, que se expresa de la forma siguiente Sparks, (1995):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left( \frac{1}{Vmc^c} \right) + \left[ \left( \frac{c - 1}{Vmc^c} \right) \left( \frac{P}{P_0} \right) \right]$$

$$c = \exp \left\{ \frac{|E_1 - E_2|}{RT} \right\}$$

---

---

Donde:

P = Presión del N<sub>2</sub> en equilibrio con el gas adsorbido sobre el adsorbente, atm

P<sub>o</sub> = Presión de saturación del N<sub>2</sub> a la temperatura del experimento, atm

V = Volumen del N<sub>2</sub> adsorbido referido a presión y temperatura normales, m<sup>3</sup>

V<sub>mc</sub> = Volumen del N<sub>2</sub> adsorbido referido a presión y temperatura normales que se requieren para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m<sup>3</sup>

E1 = Calor de adsorción de la primera capa de N<sub>2</sub>, cal/mol

E2 = Calor de licuefacción del N<sub>2</sub>, cal/mol

R = Constante de los gases ideales, cm<sup>3</sup>-atm/mol-K

T = Temperatura absoluta, K

El área específica del adsorbente, S, se evaluó a partir de V<sub>mc</sub> y el área ocupada por una molécula de nitrógeno a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción. El cálculo de S se efectuó con la ecuación siguiente:

$$S = \left( \frac{P_s V_{mc}}{RT_0} \right) N S_{N_2}$$

Donde:

N = Número de Avogadro, 6.023 x 10<sup>23</sup> molec/mol

P<sub>s</sub> = Presión estándar, 1 atm

S = Área específica del adsorbente, m<sub>2</sub>

S<sub>N<sub>2</sub></sub> = Área proyectada que ocupa una molécula de N<sub>2</sub>, 16.2 nm<sup>2</sup>/molécula

T<sub>0</sub> = Temperatura estándar, 273.15 K

Los datos experimentales se obtuvieron de acuerdo con el procedimiento siguiente. Un tubo portamuestras limpio y seco, se tapó con un tapón de hule o “sello filtrante” y enseguida, se colocó en el puerto de desgasificación y se aplicó vacío hasta alcanzar una presión menor de 100 μm de Hg. Después, al tubo portamuestras se le introdujo N<sub>2</sub>, se retiró del puerto de desgasificación y se pesó en una balanza analítica. Posteriormente, se retiró el tapón y el rodillo de relleno del tubo portamuestras y se le agregó la muestra de adsorbente previamente secada en una estufa a 110 °C durante 24 horas. Enseguida, al tubo se le colocó

---

---

nuevamente el rodillo de relleno y el tapón o sello filtrante, se pesó con la muestra, se colocó en uno de los puertos de desgasificación y se calentó por medio de una canastilla de calentamiento a una temperatura de 150 °C. Después se procedió con la desgasificación automática de la muestra hasta alcanzar un vacío menor a 100  $\mu\text{m}$  de Hg, para lo cual se requieren entre 12 y 16 h. El tubo portamuestras se desmontó del puerto de desgasificación, se pesó y por diferencia se calculó el peso de la muestra después de desgasificar. Finalmente, el tubo portamuestras se colocó en el puerto de adsorción de  $\text{N}_2$  y se procedió a realizar el análisis automáticamente por medio del software del equipo de fisisorción.

#### **4.2.4 Capacidad de adsorción de bromuros y fluoruros en agua e isotermas de adsorción**

La adsorción de bromuros y fluoruros en solución acuosa y las isotermas de adsorción se llevó a cabo mediante la metodología descrita en la sección 3.2.2.

#### **4.2.5 Determinación de la concentración de bromuros y fluoruros en agua**

La determinación de la concentración de bromuros en solución acuosa se describió previamente en la sección 3.2.3 y la determinación para fluoruros se describió en la sección 3.2.6.

### **4.3 Discusión de resultados**

#### **4.3.1 Diferencias morfológicas de los xerogeles**

En la Figura 4.1 se muestran las diferencias morfológicas de los xerogeles sintetizados después del tiempo de secado de 48 h.



**Figura 4.1** Diferencias morfológicas de los xerogeles. a)  $M/R=0.5$ , b)  $M/R=1.0$ , c)  $M/R=2.0$ .

La principal diferencia de los xerogeles sintetizados es el color, el xerogel con relación molar  $M/R=0.5$  es naranja opaco, mientras que el xerogel  $M/R=1.0$  es de color naranja brillante, sin embargo, el xerogel  $M/R=2.0$  cambia totalmente a un amarillo opaco. Además, el xerogel  $M/R=0.5$  muestra una textura granular mientras que los xerogeles  $M/R=1.0$  y  $M/R=2.0$  son más lisos y compactos. Estos cambios se pueden atribuir a la cantidad de melanina añadida en cada una de las síntesis de los xerogeles.

Por otro lado, en la Figura 4.2 se muestran los xerogeles  $M/R=0.5$  carbonizados a 400, 500 y 550 °C, a simple vista no se detecta un cambio morfológico o de coloración.



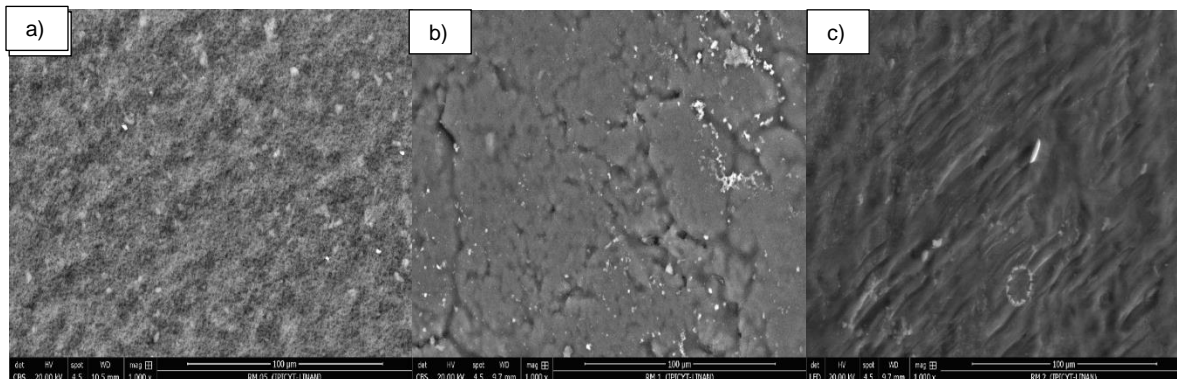
**Figura 4.2** Xerogel  $M/R=0.5$  carbonizado a a) 400, b) 450 y c) 550 °C.

#### 4.3.2 Propiedades de textura y análisis EDAX

Las siguientes micrografías de MEB, muestran la morfología de los xerogeles elaborados con distintas relaciones molares de resorcinol y melamina, así como la textura después de ser carbonizados a distintas temperaturas.

En la Figura 4.3 se puede apreciar el xerogel a)  $M/R=0.5$ , b)  $M/R=1.0$  y c)  $M/R=2.0$ , la principal diferencia de textura es la formación de un material más

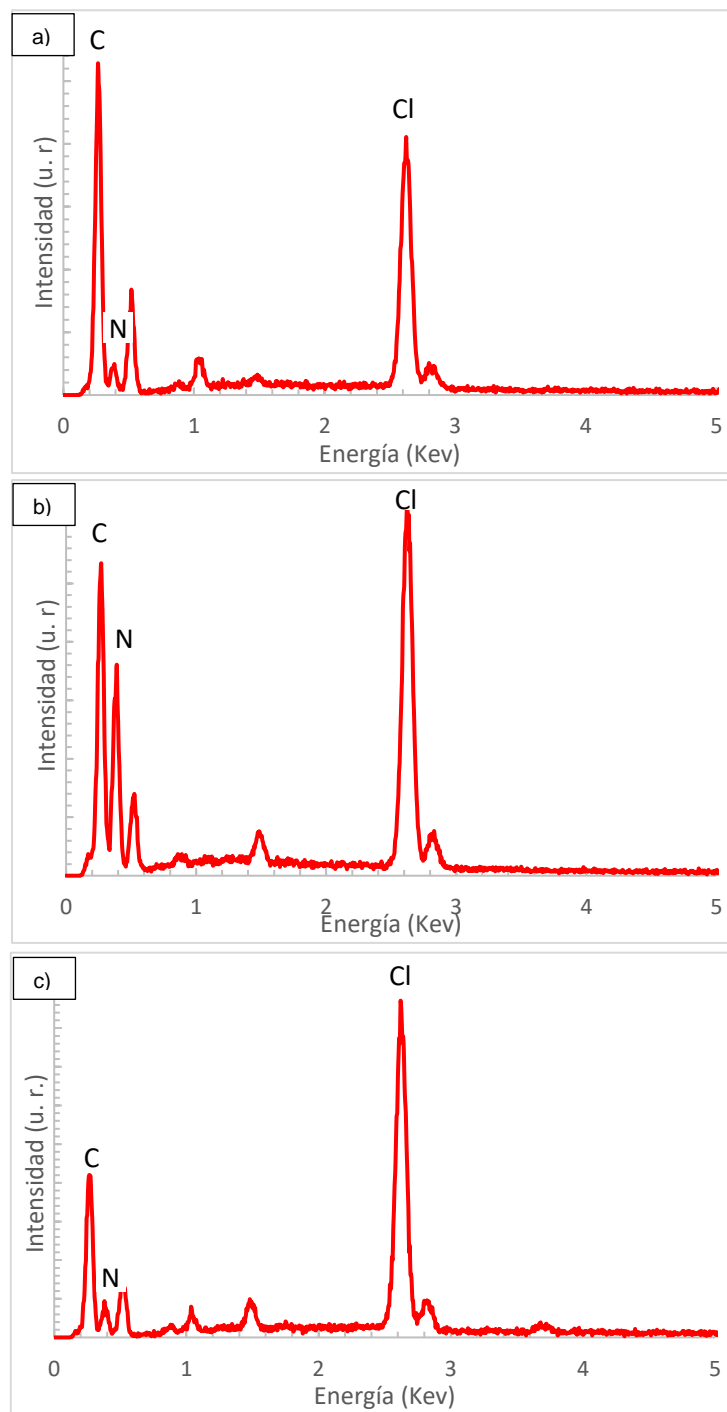
compacto, es decir, en la Figura 4.3a se observan algunos huecos que en la Figura 4.3b se vuelven fisuras y en la Figura 4.3c básicamente desaparecen.



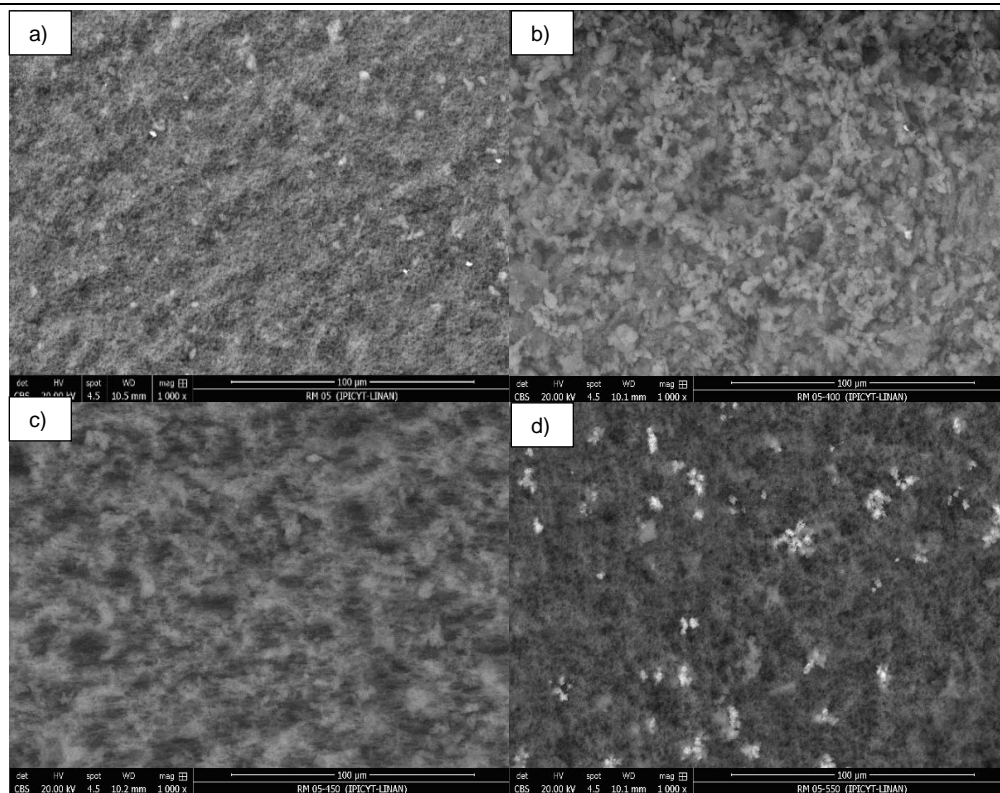
**Figura 4.3** Micrografías de MEB de xerogeles a 1000x. a)  $M/R=0.5$ , b)  $M/R=1.0$ , c)  $M/R=2.0$ .

Lo anterior se puede atribuir a que la cantidad de melamina añadida, logra llenar los poros y fisuras que se observan en las micrografías de los xerogeles  $M/R=0.5$  y  $M/R=1.0$  y a que al sintetizar un xerogel con mayor cantidad de melamina la interacción entre los componentes crea un xerogel más compacto y con una apariencia más lisa y homogénea.

En la Figura 4.4 se muestran los resultados del microanálisis por EDS y su composición química en porcentaje en peso y porcentaje atómico. En los espectros de la Figura 4.4 se observa un aumento de intensidad en el pico correspondiente al nitrógeno de la Figura 4.4a a la Figura 4.4c. Lo anterior, se puede atribuir al aumento en la proporción de melamina en los xerogeles añadiendo una mayor cantidad de grupos nitrogenados.



**Figura 4.4** Microanálisis por EDS de los xerogeles; a) M/R=0.5, b) M/R=1.0, c) M/R=2.0.

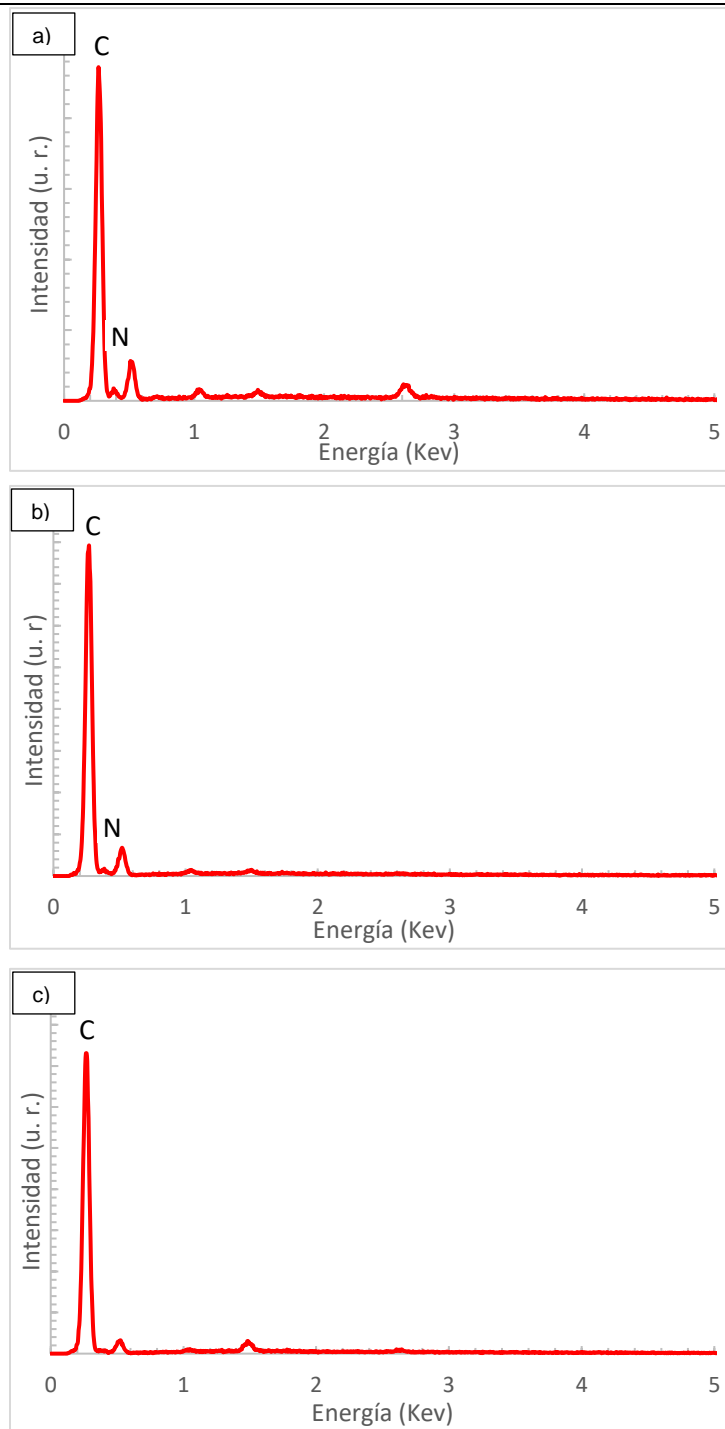


**Figura 4.5** Micrografías del xerogel M/R=0.5 carbonizados a diferentes temperaturas a 1000x. a) sin carbonizar b) 400 °C, c) 500 °C, d) 550 °C.

Las micrografías muestran un aumento en el tamaño y cantidad de los huecos en los materiales carbonizados en comparación con el xerogel sin carbonizar. La carbonización de los xerogeles se ha utilizado para aumentar el volumen de mesoporos y con esto incrementar el área superficial del material. En las micrografías de la Figura 4.5 es posible que los huecos sean poros formados mediante el proceso de carbonización.

En la Figura 4.6 se muestran los espectros obtenidos mediante el microanálisis químico por EDS donde se observa que a una mayor temperatura de carbonización el pico correspondiente al nitrógeno disminuye, mientras que el pico que corresponde al carbono aumenta. En la Figura 4.6c, que corresponde al xerogel carbonizado a 550 °C ya no fue posible identificar el pico correspondiente al nitrógeno. Con lo anterior se puede decir que los grupos nitrogenados añadidos con la melanina se descomponen al someter a los xerogeles a altas temperaturas.





**Figura 4.6** Microanálisis por EDS de los xerogeles; a) M/R=0.5 400, b) M/R=0.5 500, c) M/R=0.5 550.

---

---

### 4.3.3 Propiedades fisicoquímicas y de textura

En seguida se encuentra la Tabla 4.4 donde se muestran los resultados del análisis por fisisorción de nitrógeno y el PCC de cada uno de los xerogeles sintetizados. Como se puede observar en el Tabla 4.4 el área específica y el volumen total de poros disminuyen al aumentar la relación M/R al mismo tiempo que el diámetro promedio de los poros aumenta lo anterior nos indica que la estructura del xerogel se vuelve menos porosa. Por otro lado, se observa en la Tabla 4.4 que el área específica y el volumen de los poros aumenta al incrementar la temperatura de carbonización de los xerogeles mientras que el diámetro promedio de los poros disminuye. Yu y cols. (2014) elaboraron xerogeles de RFM y los carbonizaron a diferentes temperaturas obteniendo áreas mayores a temperaturas más altas. Además, el PCC de los xerogeles con distinta relación M/R no muestra un cambio significativo, sin embargo, el PCC de los xerogeles carbonizados aumenta después del proceso de carbonización debido al incremento de grupos carbono. Para la adsorción de aniones sobre xerogeles se debe utilizar un pH menor al PCC.

**Tabla 4.4** Propiedades de textura y fisicoquímicas de los xerogeles.

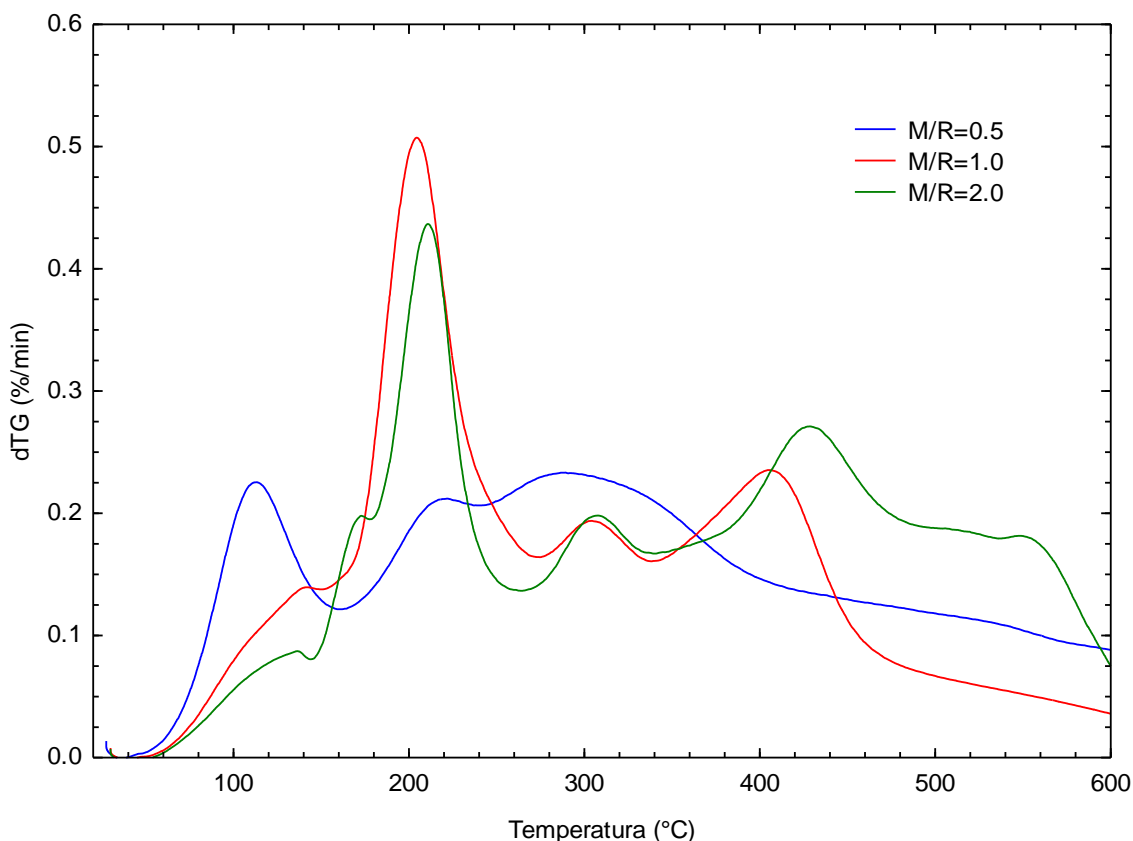
Xerogel	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de los poros (nm)	PCC
M/R 0.5	15.72	0.0620	15.6	3.03
M/R 1.0	6.32	0.0257	14.6	3.06
M/R 2.0	2.36	0.0136	20.7	3.17
M/R 0.5 400	11.77	0.0707	25	4.03
M/R 0.5 450	236.6	0.1421	7.7	6.01
M/R 0.5 550	377.82	0.1336	7.7	5.93

De acuerdo a la clasificación del tamaño de poro los xerogeles sintetizados pueden ser clasificados como materiales mesoporosos.

---

### 4.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 4.7 se muestra la curva de velocidad de pérdida de peso de los xerogeles M/R=0.5, M/R=1.0 y M/R=2.0. La curva correspondiente al xerogel M/R=0.5 muestra dos curvas marcadas de pérdida de peso. La primera curva entre los 40 y 120 °C del xerogel M/R=0.5 se puede atribuir a la pérdida de agua e impurezas de material que no reaccionaron. La segunda etapa de pérdida de peso ocurrió de los 200 a los 600 °C temperatura a la que de acuerdo a Yu y cols. (2014) ocurre la eliminación de hidrocarburos y grupos que contienen oxígeno.



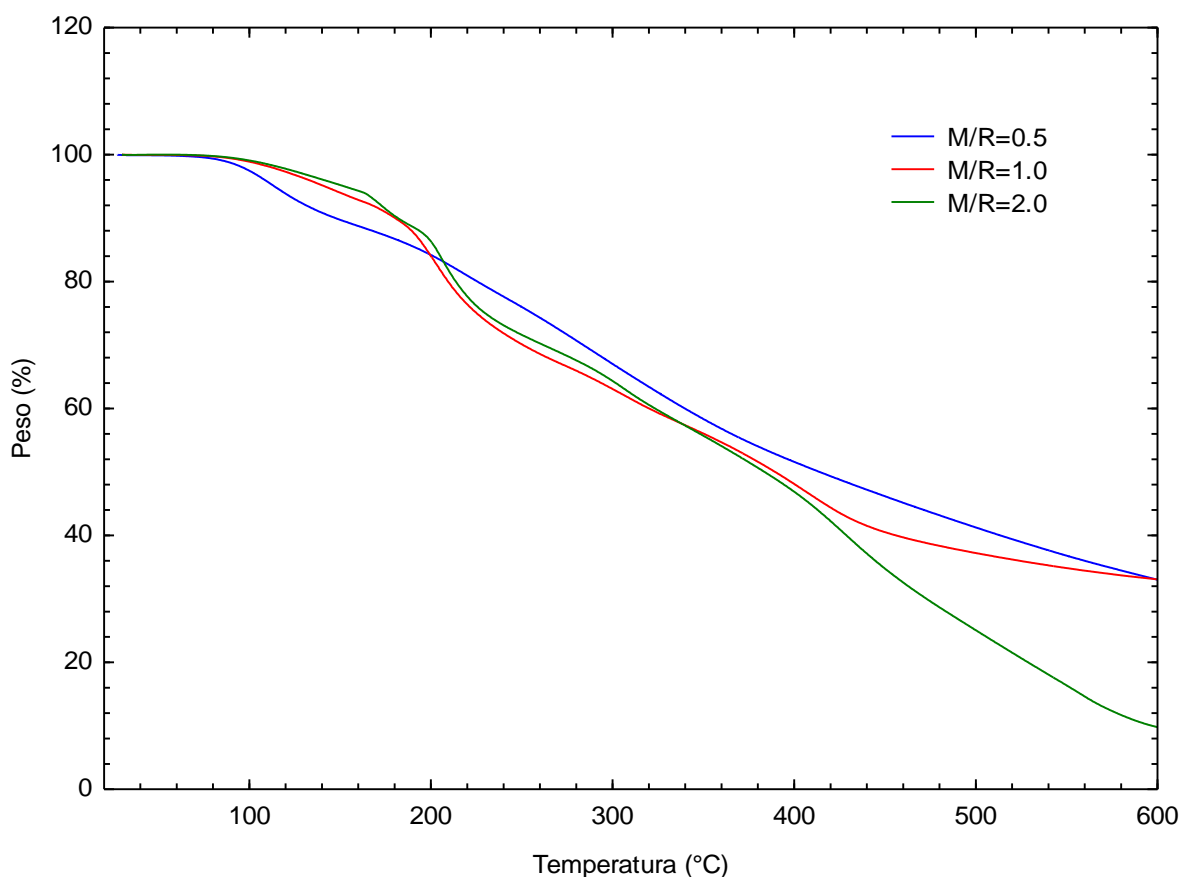
**Figura 4.7** Curva de velocidad de pérdida de peso de los xerogeles M/R=0.5, M/R=1.0 y M/R=2.0.

Por otro lado, Salinas y cols. (2018) identificaron tres etapas de descomposición en xerogeles de RFM que sintetizaron. La primera etapa ocurre de los 100 a los 240 °C que se atribuye a la evaporación de agua y moléculas de formaldehído que no reaccionaron. La segunda etapa de los 250 a los 350 °C es

---

---

relacionado a la evaporación de moléculas de agua atrapadas en los poros más profundos del xerogel junto a compuestos volátiles y comienza la ruptura de los enlaces C-O. La tercera etapa ocurre después de los 350 °C en donde la descomposición progresiva se debe a la ruptura de los enlaces C-H en el formaldehído y la melamina. Lo anterior se muestra en los termogramas de los xerogeles M/R=1.0 y M/R=2.0, las diferencias notables con el xerogel M/R=0.5 se deben a la cantidad de resorcinol y melamina que se añadió a cada uno de ellos.



**Figura 4.8** Curva de velocidad de pérdida de peso (%) de los xerogeles M/R=0.5, M/R=1.0 y M/R=2.0.

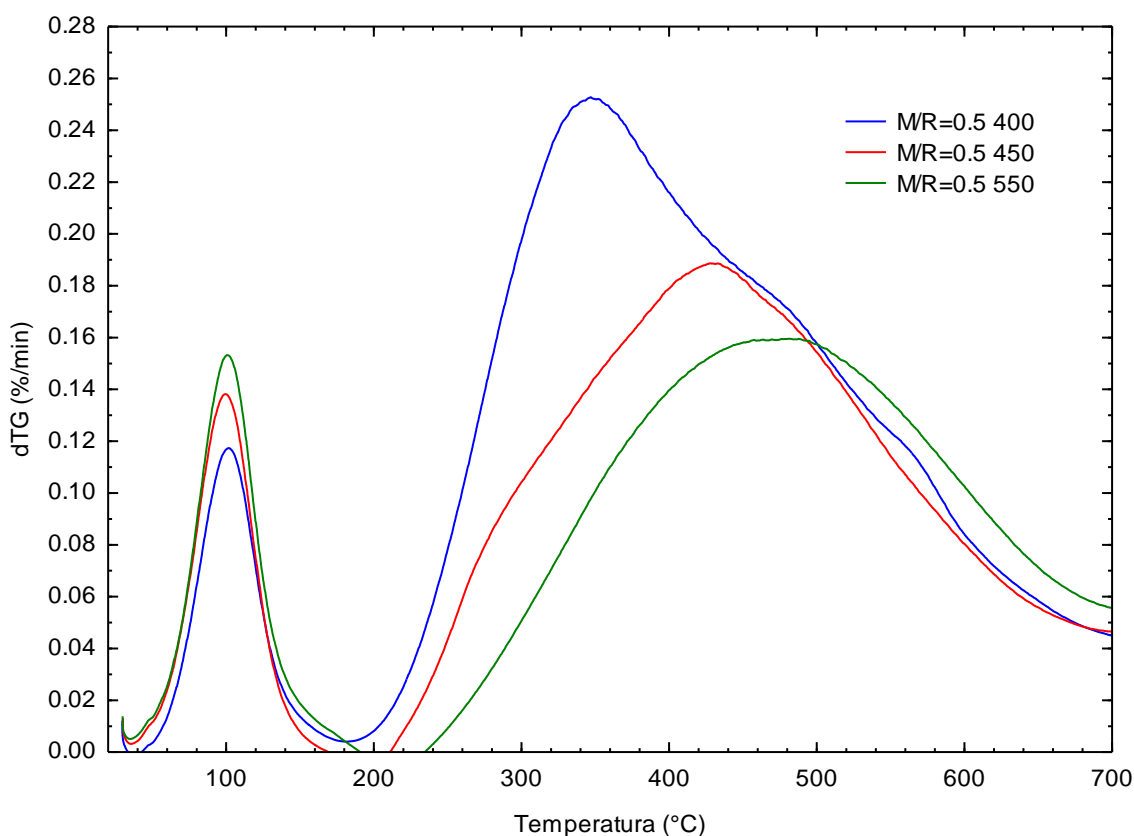
En la Figura 4.8 se muestra el porcentaje de la pérdida de peso de los xerogeles M/R=0.5, M/R=1.0 y M/R=2.0. Se aprecia que el xerogel M/R=2.0 es el que presenta una mayor pérdida de peso a los 600 °C con el 90 % de pérdida del material, mientras que el xerogel M/R=0.5, M/R=1.0 pierden alrededor del 70 %.

---

---

anterior se puede atribuir a que el xerogel M/R=2.0 contiene una mayor cantidad de melamina y sus grupos nitrogenados se descomponen a temperaturas más bajas.

En la Figura 4.9 se muestran los termogramas de los xerogeles M/R=0.5 400, M/R=0.5 500, M/R=0.5 550. En los tres termogramas se observan dos etapas de descomposición, la primera de los 40 a los 150 °C y la segunda de los 200 a los 600 °C. De acuerdo a Salinas y cols. (2018) la primer etapa de descomposición se atribuye a la ruptura de los enlaces C-O y la segunda etapa a la ruptura de los enlaces C-H del formaldehído y la melamina.



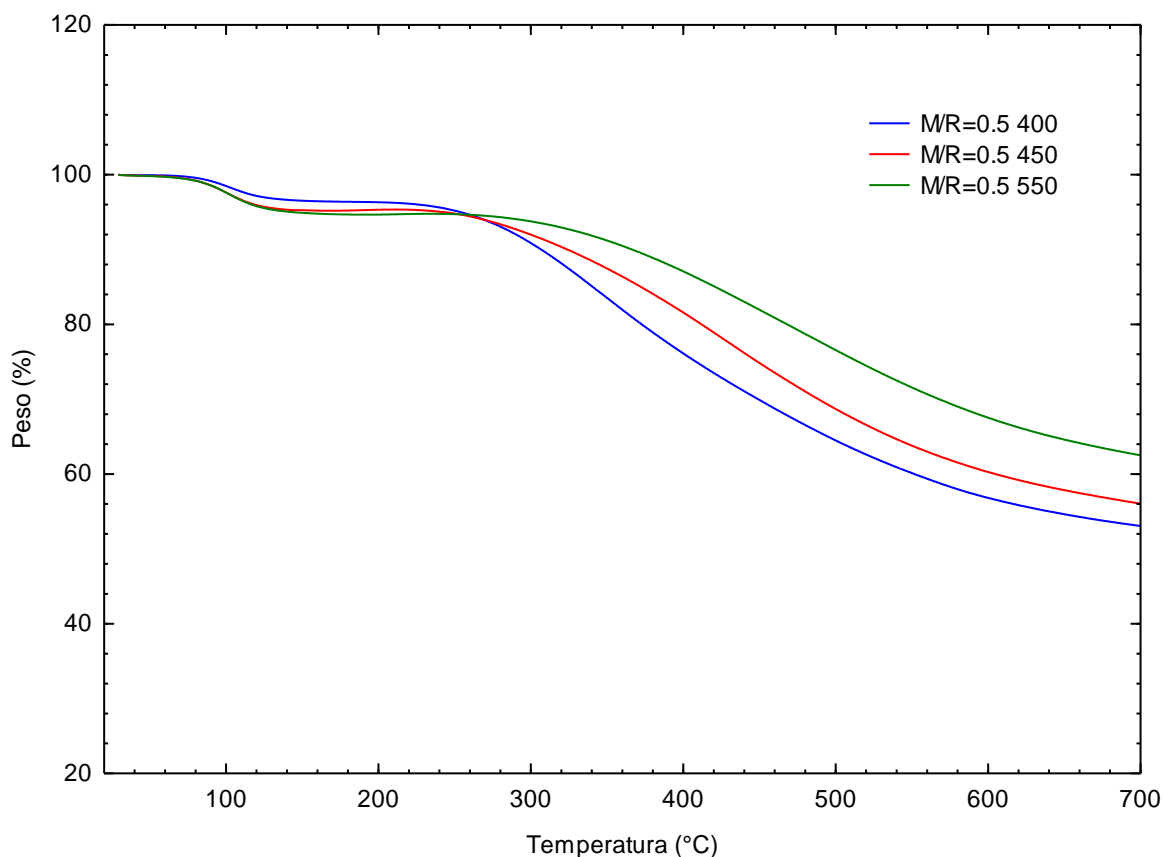
**Figura 4.9** Curva de velocidad de pérdida de peso de los xerogeles M/R=0.5 400, M/R=0.5 500, M/R=0.5 550.

En la Figura 4.10 se muestran los termogramas de los xerogeles M/R=0.5 400, M/R=0.5 500 y M/R=0.5 550 en función del porcentaje de pérdida de peso. Al haberse sometido estos xerogeles a una carbonización previa, su porcentaje de pérdida de peso disminuye en comparación a los xerogeles que no fueron carbonizados, es por ello que el máximo porcentaje de pérdida de peso es hasta el

---

---

50 % del xerogel M/R=0.5 400 ya que es el que se carbonizó a menor temperatura de los tres. El porcentaje de pérdida de peso disminuye al aumentar la temperatura de carbonización previa del tratamiento de los xerogeles.

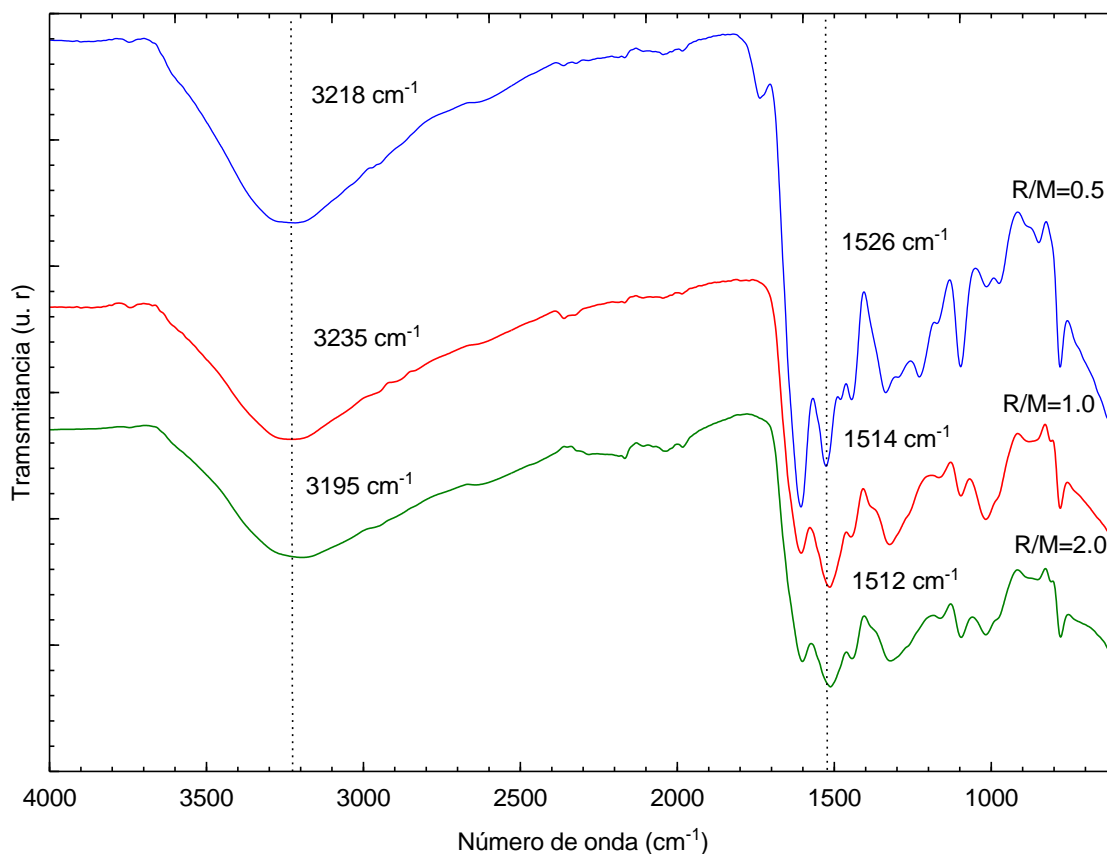


**Figura 4.10** Curva de velocidad de pérdida de peso (%) de los xerogeles M/R=0.5 400, M/R=0.5 500, M/R=0.5 550.

#### 4.3.5 Análisis ATR-FTIR

En seguida se muestra el análisis ATR-FTIR realizado a los xerogeles M/R=0.5, M/R=1.0 y M/R=2.0. Principe y Fletcher (2018) sintetizaron xerogeles de RMF utilizando diferentes relaciones molares. Estos autores encontraron mediante análisis FTIR una reducción de intensidad en el pico que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H al incrementar la concentración de melamina. En la Figura 4.11 se observa una disminución de intensidad en la región de los 3400 a los 3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace O-H, lo anterior como consecuencia de una reducción de la cantidad de resorcinol por el aumento

en la cantidad de melamina en los xerogeles. Además, Principe y Fletcher (2018) encontraron un aumento de intensidad en el pico correspondiente al enlace imida, debido al incremento de grupos nitrogenados por la adición de melamina. En la Figura 4.11 se observa el pico del enlace imida alrededor de los  $1520\text{ cm}^{-1}$  se ensancha mientras que la relación M/R aumenta.



**Figura 4.11** Espectros al infrarrojo de los xerogeles M/R=0.5, M/R=1.0 y M/R=2.0.

#### 4.3.6 Adsorción de bromuros y fluoruros en solución acuosa sobre xerogeles

Los valores de las constantes de las isothermas de adsorción de bromuro y fluoruro en solución acuosa,  $q$  vs.  $C_i$ , sobre xerogeles M/R=0.5, M/R=1.0 y M/R=2.0 a pH 5 y  $25\text{ }^\circ\text{C}$  se encuentran en las Tablas 4.5 y 4.6, así como los porcentajes de desviación de las isothermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke.

**Tabla 4.5** Valores de las constantes de las isotermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de bromuro sobre el xerogeles.

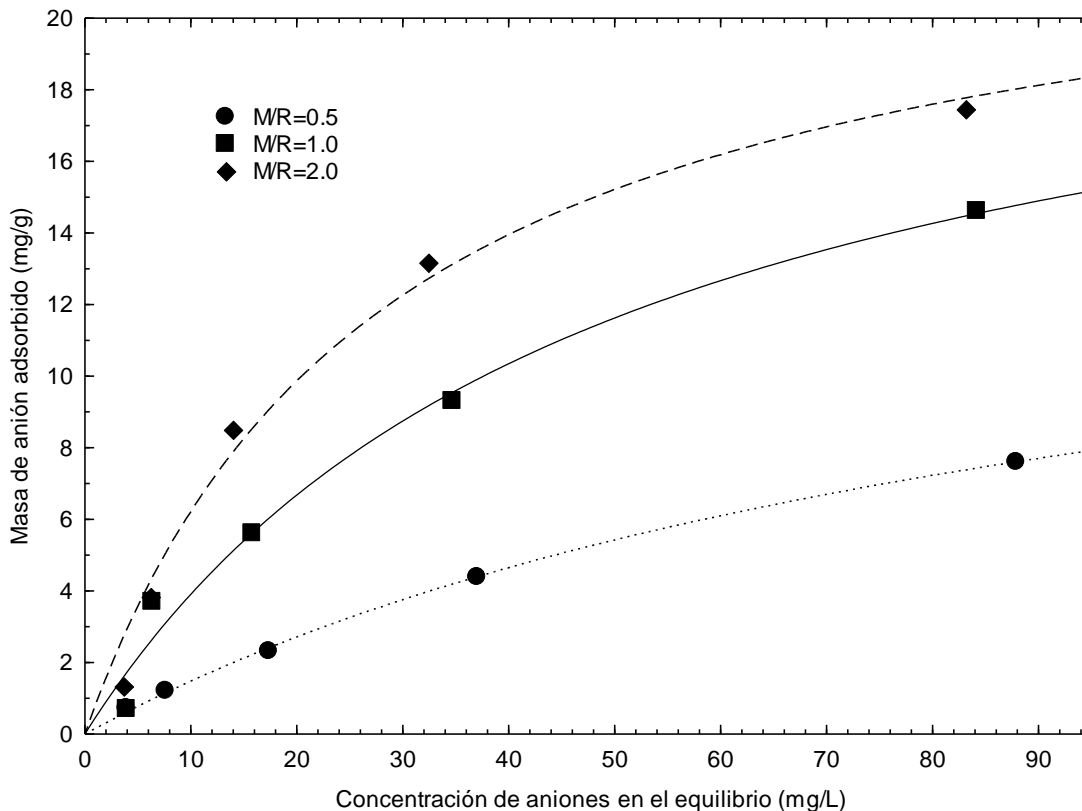
No. Exp.	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
	M/R	k ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )	n	%D	q (mg/g)	k (L/mg)	%D	A (L/g)	B (L/mg)	$\beta$
0.5	0.31	1.39	4.95	16.23	0.015	2.29	0.18	0.031	0.78	5.29
1.0	1.01	1.64	7.2	22.97	0.02	7.91	0.52	0.042	0.88	8.03
2.0	1.83	1.91	14.55	23.82	0.035	5.99	0.58	0.013	1.12	12.91

**Tabla 4.6** Valores de las constantes de las isotermas de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke para la adsorción de fluoruros sobre el xerogeles.

No. Exp.	Freundlich			Langmuir			Prausnitz-Radke			
	M/R	k ( $\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )	n	%D	q (mg/g)	k (L/mg)	%D	A (L/g)	B (L/mg)	$\beta$
0.5	0.22	1.09	17.33	55.46	0.007	18.0	0.18	0.002	1.16	17.54
1.0	0.81	1.41	3.66	30.54	0.015	6.01	0.45	0.024	0.87	9.83
2.0	0.68	1.25	2.6	23.82	0.008	4.87	0.41	0.13	0.81	10.14

En la Figura 4.12 se muestran los datos experimentales de la adsorción de bromuros sobre xerogeles a diferente relación molar de M/R que siguen la isoterma de Langmuir. Las isotermas muestran que en promedio, la capacidad de adsorción de bromuros del xerogel M/R=1.0 es dos veces mayor que la del xerogel M/R=0.5, mientras que el xerogel M/R=2.0 tiene una capacidad de adsorción 1.5 veces mayor que el xerogel M/R=1.0.





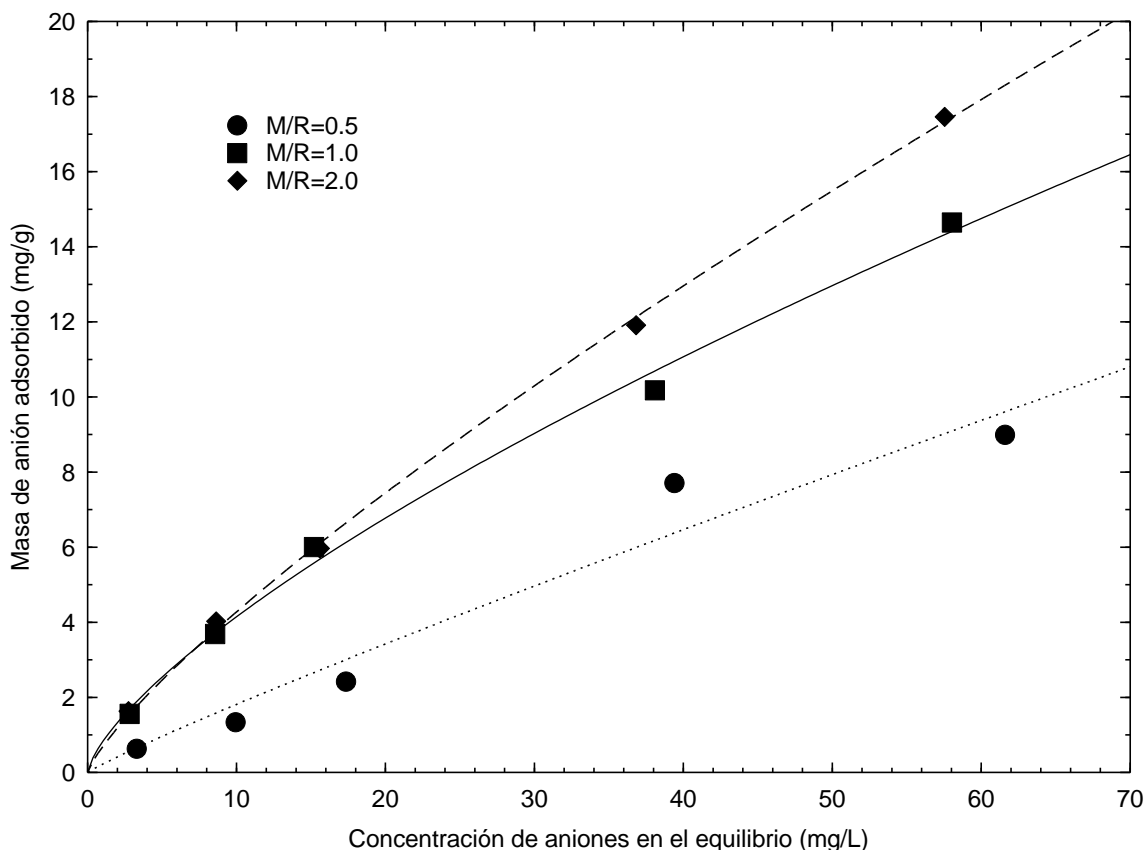
**Figura 4.12** Isotherma de adsorción de bromuro sobre xerogeles a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Langmuir.

Tomando en cuenta las capacidades de adsorción de bromuros sobre xerogeles, las concentraciones típicas de los contaminantes en el agua subterránea y el LMP, se calculó mediante el balance de masa para la obtención de las capacidades de adsorción, la cantidad de xerogel que se necesitaría para la remoción de lo bromuros de 1.0 a 0.1 mg/L en 1 L de agua. Lo anterior se muestra en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7** Cantidad de masa necesaria para la remoción de bromuros en 1 L de agua.

	M/R=0.5	M/R=1.0	M/R=2.0
<b>Masa del hidrogel (g)</b>	5.83	0.64	0.42

En la Figura 4.13 se muestran los datos experimentales de la adsorción de fluoruros sobre xerogeles a diferente relación molar de M/R que siguen la isoterma de Freundlich. Las isothermas muestran que en promedio, el xerogel M/R=1.0 tiene una capacidad de adsorción dos veces mayor que el xerogel M/R=0.5, mientras que la capacidad de adsorción del xerogel M/R=2.0 es 1.1 veces mayor al xerogel M/R=1.0



**Figura 4.13** Isotherma de adsorción de fluoruros sobre xerogeles a pH=5.0 y T=25°C. Las líneas representan la isoterma de Freundlich.

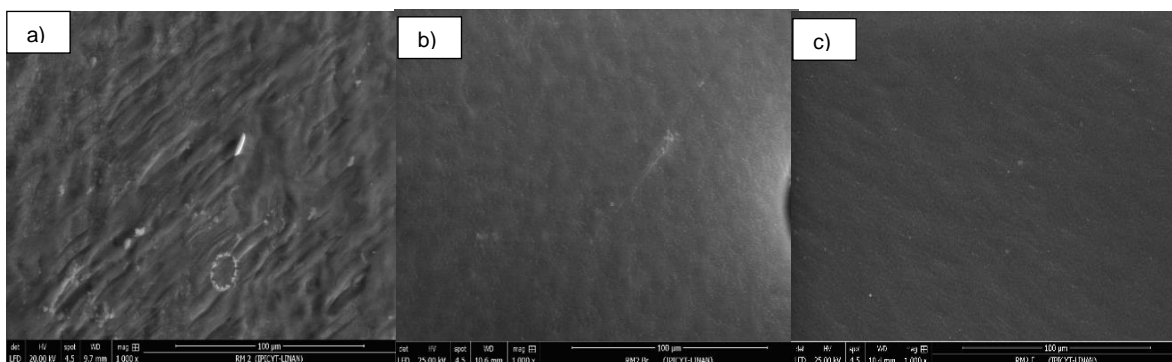
Tomando en cuenta las capacidades de adsorción de fluoruros sobre xerogeles, las concentraciones típicas de los contaminantes en el agua subterránea y el LMP, se calculó mediante el balance de masa para la obtención de las capacidades de adsorción, la cantidad de xerogel que se necesitaría para la remoción de lo fluoruros de 10.0 a 1.5 mg/L en 1 L de agua. Lo anterior se muestra en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8** Cantidad de masa necesaria para la remoción de fluoruros en 1 L de agua.

	M/R=0.5	M/R=1.0	M/R=2.0
<b>Masa del hidrogel (g)</b>	14.85	4.79	3.34

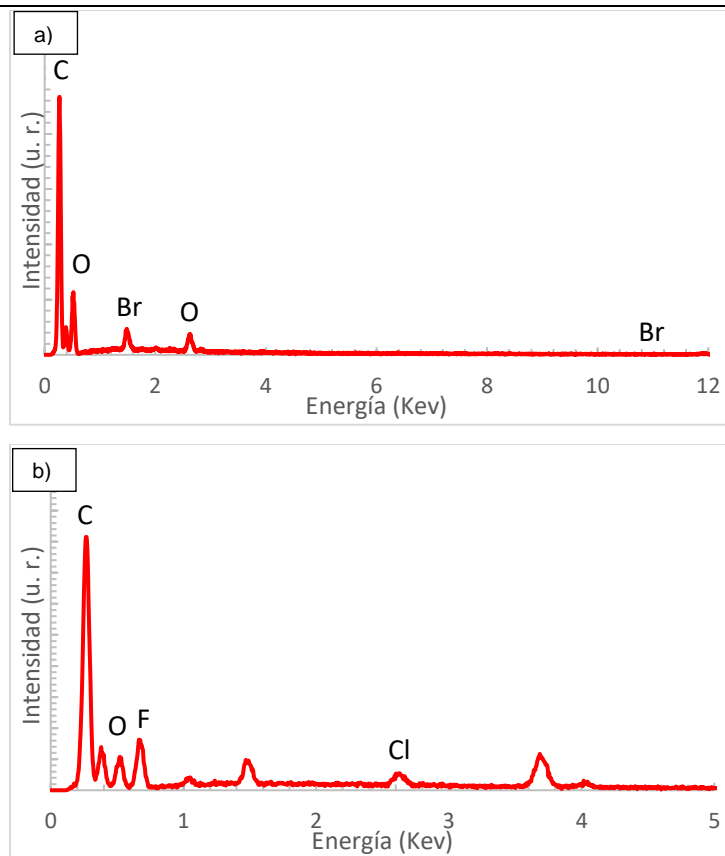
### 4.3.7 Mecanismo de adsorción

En la Figura 4.14 se muestran micrografías de MEB correspondientes al xerogel M/R=2.0 antes y después de ser probado en la adsorción de bromuros y fluoruros. Este xerogel se eligió para el análisis debido a que en los resultados de las pruebas anteriores fue el xerogel que obtuvo la mayor capacidad de adsorción. En la Figura 4.14b al igual que en la Figura 4.14c se observan cúmulos de material en la superficie de los xerogeles, los cuales corresponden a la adsorción de bromuros y fluoruros, respectivamente.



**Figura 4.14** Micrografías de MEB del xerogel a) M/R=2.0, b) M/R=2.0 bromuros y c) M/R=2.0 fluoruros.

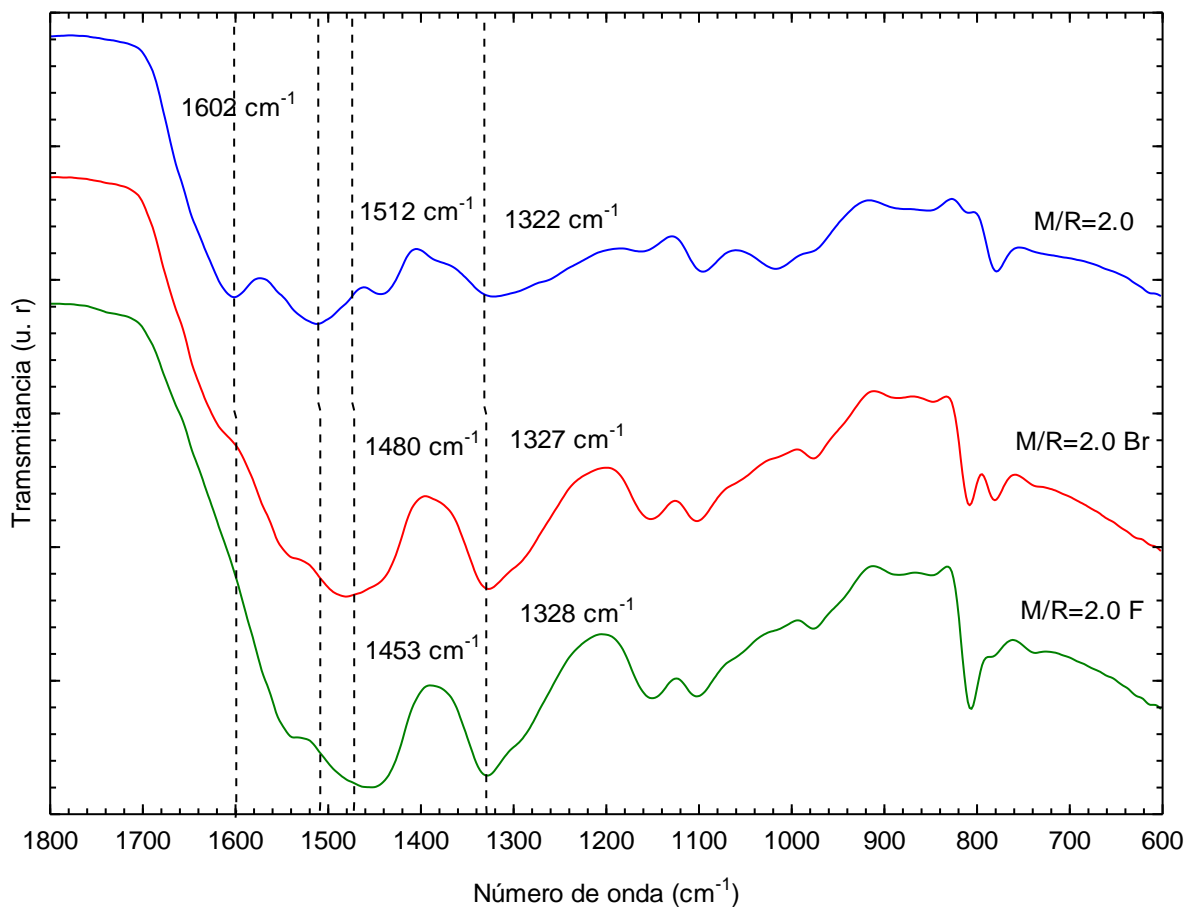
En la Figura 4.15 se muestran los resultados del microanálisis por EDS de los xerogeles con bromuros y fluoruros.



**Figura 4.15** Microanálisis por EDS del xerogel M/R=2.0; a) bromuros b) fluoruros.

En los espectros de la Figura 4.15 se muestran los picos correspondientes a los elementos bromo y flúor. Con lo anterior, se puede comprobar que los cúmulos observados en las micrografías de MEB son aniones de bromo y flúor adsorbidos en la superficie de los xerogeles.

En la Figura 4.16 se observa la desaparición del pico correspondiente a las amidas primarias alrededor de los  $1600\text{ cm}^{-1}$  y el desplazamiento de la amida secundaria de los  $1512\text{ cm}^{-1}$  a los  $1480$  y  $1453\text{ cm}^{-1}$  para el espectro correspondiente a la adsorción de bromuros y fluoruros, respectivamente.



**Figura 4.16** Espectros al infrarrojo del xerogel M/R=2.0 antes y después de la adsorción con bromuros y fluoruros.

Estos cambios se pueden atribuir a la interacción de los grupos del xerogel con los aniones de bromo y flúor. Además, se observa un incremento de intensidad en el pico alrededor de los  $1320\text{ cm}^{-1}$  de los xerogeles que contienen los aniones adsorbidos. Con lo anterior, se puede decir que la adsorción de aniones en el xerogel se lleva a cabo por interacción de los aniones con los grupos superficiales del xerogel.

#### 4.4 Conclusiones

En este capítulo se sintetizaron xerogeles a base de Resorcinol/Melamina/Formaldehído con la finalidad de incrementar sus grupos básicos para obtener una mayor remoción de aniones de solución acuosa. Mediante la caracterización de los xerogeles por ATR-FTIR y el microanálisis elemental se

---

---

logró corroborar un aumento de grupos nitrogenados al incrementar la concentración de melamina. Al someter los xerogeles a adsorción de bromuros y fluoruros, el xerogel que obtuvo una mayor capacidad de remoción fue el xerogel M/R=2.0, teniendo una capacidad de remoción de bromuros dos veces mayor que el xerogel M/R=1.0 y el doble de capacidad de remoción para fluoruros que el M/R=1.0. Lo anterior se comprobó mediante las isotermas, resultando el mejor ajuste por el modelo de Langmuir para la adsorción de bromuros y el modelo de Freundlich para la adsorción de bromuros.

Por otro lado, el xerogel M/R=0.5 se carbonizó a diferentes temperaturas con la finalidad de obtener un material poroso y de mayor área superficial para lograr una mayor capacidad de remoción, sin embargo, aunque el área superficial y la porosidad aumentaron conforme se aumentó la temperatura de carbonización, la capacidad de adsorción no se vio favorecida. Lo anterior se puede deber a que el microanálisis reveló que los grupos nitrogenados se perdieron por acción de la temperatura y aumentaron los grupos de carbono.

El espectro al infrarrojo reveló que hay un cambio en los enlaces de los grupos aminas debido a la adsorción de aniones, de acuerdo con esto, hay una interacción química entre los aniones y los grupos superficiales del xerogel.

---

---

## Conclusiones

Los hidrogeles y los xerogeles son materiales novedosos implementados en la tecnología de adsorción de contaminantes. La adsorción de bromuros y fluoruros en hidrogeles y xerogeles pueden ser una alternativa viable en la descontaminación del agua debido a que los valores de remoción son buenos en comparación a lo reportado por otros autores.

Como se ha mencionado en la literatura, uno de los puntos más importantes en la tecnología de adsorción es el control de pH, en este trabajo se pudo corroborar que hay una relación directa del pH con las capacidades de adsorción de los hidrogeles.

Con la elaboración del diseño de experimentos combinado se logró la interacción de variables de mezcla y de proceso que resultaron importantes al momento de elegir el mejor hidrogel para la adsorción de bromuros y fluoruros. Además, teniendo el modelo, se puede predecir el comportamiento de los hidrogeles para cada una de las respuestas y se puede delimitar el alcance de los mismos, de acuerdo a las necesidades que se presenten. Con la optimización de los hidrogeles para la capacidad de adsorción se tiene una visión clara de toda la gama de posibilidades que se pueden presentar al momento de tener distintas variables que afectan una respuesta, con esto podemos reducir el uso de material y el tiempo de elaboración que al final resultará en una disminución de costos.

Las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo ayudaron a determinar las modificaciones en los materiales cuando se cambió su composición y a la detección de la presencia de aniones después de ser sometidos al proceso de adsorción.

Si bien, los hidrogeles y los xerogeles con distinta relación M/R resultaron viables para la remoción de aniones, con los xerogeles carbonizados no ocurrió así. Sin embargo, los resultados de fisorción de nitrógeno arrojaron un área específica elevada por lo que no se descarta la posibilidad de que estos xerogeles pudieran remover otro tipo de contaminantes.

---

---

## Referencias

- Abdalla, F., & Khalil, R. (2018). Journal of African Earth Sciences Potential effects of groundwater and surface water contamination in an urban area , Qus City , Upper Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 141, 164–178.  
<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.02.016>
- Abiye, T. A., & Bhattacharya, P. (2019). Groundwater for Sustainable Development Arsenic concentration in groundwater : Archetypal study from South Africa. *Groundwater for Sustainable Development*, 9(May), 100246.  
<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100246>
- Abu, H., & Moussab, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes : a comparative study, 164, 105–110.
- Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H. B., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V. M., ... Sracek, O. (2013). Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 960–969.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005>
- Alberto, F., Villa, A., & Anaguano, A. H. (n.d.). D eterminación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes Determination of the point of zero charge and, 27–36.
- Anbinder, P. S., Macchi, C., Amalvy, J., & Somoza, A. (2019). A study of the structural changes in a chitosan matrix produced by the adsorption of copper and chromium ions. *Carbohydrate Polymers*, 222(June), 114987.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114987>
- Andrés, M. C. N., Castillo, M., & Ramos, R. L. (2009). Doctor en ciencias en



- Anjali, G., Herath, D., Soon, L., & Jern, W. (2019). Chemosphere Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. *Chemosphere*, 227, 533–540.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.078>
- Antony, R., Arun, T., & David, S. T. (2019). International Journal of Biological Macromolecules A review on applications of chitosan-based Schiff bases. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 615–633.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.02.047>
- Arahman, N., Mulyati, S., Lubis, M. R., Takagi, R., & Matsuyama, H. (2016). The removal of fluoride from water based on applied current and membrane types in electrodialysis. *Journal of Fluorine Chemistry*, 191, 97–102.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.10.002>
- Ateia, M., Utku, C., Selim, M., Ceccato, M., & Karan, T. (2019). Selective removal of bromide and iodide from natural waters using a novel AgCl-SPAC composite at environmentally relevant conditions, 156, 168–178.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.028>
- Barbosa, M. B., Nascimento, J. P., Martelli, P. B., Furtado, C. A., Mohallem, N. D. S., & Gorgulho, H. F. (2012). Electrochemical properties of carbon xerogel containing nitrogen in a carbon matrix. *Microporous and Mesoporous Materials*, 162, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.005>
- Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011a). Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 811–840.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>
- Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011b). Fluoride removal from water by adsorption — A review. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 811–840.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>

- 
- Bhumkar, D. R., & Pokharkar, V. B. (2006). Studies on effect of pH on cross-linking of chitosan with sodium tripolyphosphate: A technical note. *AAPS PharmSciTech*, 7(2), E138–E143. <https://doi.org/10.1208/pt070250>
- Bogumila, W. (2015). Applied Geochemistry Bogumi ł a Winid, 63. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.10.004>
- Cahoon, L. B. (n.d.). *Water Purification : Treatment of Microbial Contamination. Advances in Water Purification Techniques*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00015-6>
- Carabineiro, S. A. C., Thavorn-Amornsri, T., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2011). Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. *Water Research*, 45(15), 4583–4591. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.008>
- Chen, C., Apul, O. G., & Karanfil, T. (2017). Removal of bromide from surface waters using silver impregnated activated carbon. *Water Research*, 113, 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.019>
- Chiou, H. (2002). THE ADSORPTION OF FLUORIDE ION FROM AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED ALUMINA, 349–360.
- Choe, D., Kim, Y. M., Nam, J. E., Nam, K., Shin, C. S., & Roh, Y. H. (2018). Synthesis of high-strength microcrystalline cellulose hydrogel by viscosity adjustment. *Carbohydrate Polymers*, 180(June 2017), 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.017>
- Delgadillo-Velasco, L., Hernández-Montoya, V., Cervantes, F. J., Montes-Morán, M. A., & Lira-Berlanga, D. (2017). Bone char with antibacterial properties for fluoride removal: Preparation, characterization and water treatment. *Journal of Environmental Management*, 201, 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.038>
- Deng, L., Liu, Y., Huang, T., & Sun, T. (2016). Fluoride removal by induced

---

crystallization using fluorapatite/calcite seed crystals. *Chemical Engineering Journal*, 287, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.011>

Dorji, P., Inhyuk, D., Jiang, J., Choi, J., Phuntsho, S., Hong, S., & Kyong, H. (2019). Chemosphere Bromide and iodide selectivity in membrane capacitive deionisation , and its potential application to reduce the formation of disinfection by-products in water treatment. *Chemosphere*, 234, 536–544. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.266>

Draper, E. R., & Adams, D. J. (2017). Low-Molecular-Weight Gels : The State of the Art. *CHEMPR*, 3(3), 390–410. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.07.012>

Escalona, I. G., Gommès, C. J., Job, N., Blacher, S., Olivera-Fuentes, C. G., Pirard, J. P., & Léonard, A. (2009). Water desorption from resorcinol-formaldehyde hydrogels and adsorption in the resulting xerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1–2), 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.06.007>

Fan, X., Parker, D. J., & Smith, M. D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37(20), 4929–4937. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.014>

Fernández-quiros, D., González-gómez, Á., Lizardi-mendoza, J., Vázquez-lasa, B., Goycoolea, F. M., San, J., & Argüelles-monal, W. M. (2015). Effect of the molecular architecture on the thermosensitive properties of chitosan- g -poly ( N -vinylcaprolactam ). *Carbohydrate Polymers*, 134, 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.069>

Figueiredo, J. L. (2012). Carbon xerogels for catalytic applications. *Boletín Del Grupo Español Del Carbón*, (26), 12–17. Retrieved from [http://www.gecarbon.org/boletines/articulos/boletinGEC\\_026\\_art.3.pdf](http://www.gecarbon.org/boletines/articulos/boletinGEC_026_art.3.pdf)

Fomkin, a. a. (2009). Nanoporous materials and their adsorption properties.

- Fonnum, F., & Mariussen, E. (2009). \* Department of Biochemistry, Institute for Basal Medicine, University of Oslo, Oslo, Norway Norwegian Defense Research Establishment, Division for Protection, Kjeller, Norway, 1327–1347. <https://doi.org/10.1111/j.1471-4159.2009.06427.x>
- Fungaro, D. A., Grosche, L. C., & Izidoro, J. D. C. (2010). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living organisms Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material and the improvement as toxicity removal to living organisms, (January).
- Furuike, T., Komoto, D., Hashimoto, H., & Tamura, H. (2017). Preparation of chitosan hydrogel and its solubility in organic acids. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 1620–1625. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.099>
- Garg, U. K., Kaur, M. P., Garg, V. K., & Sud, D. (2008). Removal of Nickel ( II ) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach, 99, 1325–1331. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.011>
- Gierszewska, M., & Ostrowska-Czubenko, J. (2016). Chitosan-based membranes with different ionic crosslinking density for pharmaceutical and industrial applications. *Carbohydrate Polymers*, 153, 501–511. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.126>
- Girgis, B. S., El-Sherif, I. Y., Attia, A. A., & Fathy, N. A. (2012). Textural and adsorption characteristics of carbon xerogel adsorbents for removal of Cu (II) ions from aqueous solution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(4), 741–747. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.12.004>

---

---

Goodhew, P. J., & Humphreys, J. (n.d.). *z Ps io le Pfr*.

Gorgulho, F., Gonc, F., Fernando, M., & Pereira, R. (2009). Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels, 7.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.050>

Guan, L., Tong, Y., Li, J., Li, D., & Wu, S. (2018). Optik Research on ultraviolet-visible absorption spectrum preprocessing for water quality contamination detection. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 164, 277–288. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.034>

He, K., Chen, Y., Tang, Z., & Hu, Y. (2015). Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash.

<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5422-6>

Horton, B. J., Luben, T. J., Herring, A. H., David, A., Singer, P. C., Weinberg, H. S., & Katherine, E. (2013). NIH Public Access, 53(10), 1172–1178.

<https://doi.org/10.1097/JOM.0b013e31822b8334>.The

Hsu, S., & Singer, P. C. (2010). Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange. *Water Research*, 44(7), 2133–2140.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.027>

Huang, R., Yang, B., Liu, Q., & Ding, K. (2012). Removal of fluoride ions from aqueous solutions using protonated cross-linked chitosan particles. *Journal of Fluorine Chemistry*, 141, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2012.05.022>

Ibarrarán, M. E. (2017). Determinantes socioeconómicos de la calidad del agua superficial en México Socio-economic determinants of surface water  
Introducción, (69).

Job, N., Théry, A., Pirard, R., Marien, J., Kocon, L., Rouzaud, J. N., ... Pirard, J. P. (2005). Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43(12), 2481–2494. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.04.031>

- 
- Kameda, T., Honda, R., Kumagai, S., Saito, Y., & Yoshioka, T. (2019). Journal of Solid State Chemistry Adsorption of Cu 2 p and Ni 2 p by tripolyphosphate-crosslinked chitosan-modified montmorillonite. *Journal of Solid State Chemistry*, 277(February), 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.002>
- Karmakar, S., Bhattacharjee, S., & De, S. (2017). Experimental and modeling of fluoride removal using aluminum fumarate (AlFu) metal organic framework incorporated cellulose acetate phthalate mixed matrix membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 6087–6097. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.035>
- Kašpar, O., Jakubec, M., & Štěpánek, F. (2013). Characterization of spray dried chitosan-TPP microparticles formed by two- and three-fluid nozzles. *Powder Technology*, 240, 3140. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.07.010>
- Khalifa, E. Ben, Rzig, B., Chakroun, R., Nouagui, H., & Hamrouni, B. (2019). Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems Application of response surface methodology for chromium removal by adsorption on low-cost biosorbent. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 189(March), 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2019.03.014>
- Khan, K., Lu, Y., Saeed, M. A., Bilal, H., Sher, H., Khan, H., ... Liang, R. (2017). Prevalent fecal contamination in drinking water resources and potential health risks in Swat, Pakistan. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.008>
- Kolb, C., Francis, R. A., & VanBriesen, J. M. (2017). Disinfection byproduct regulatory compliance surrogates and bromide-associated risk. *Journal of Environmental Sciences*, 58, 191–207. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.05.043>
- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). SC. *Applied Geochemistry*, 104388. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>

- 
- Laus, R., Costa, T. G., Szpoganicz, B., & Fávere, V. T. (2010). Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3), 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.016>
- Laus, R., & De Fávere, V. T. (2011). Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate. *Bioresource Technology*, 102(19), 8769–8776. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.057>
- Leyva-Ramos, R. (n.d.). Capítulo 3 Fundamentos de adsorción en sistemas líquido- sólido. *Fundamentos de Adsorción*, 1–15.
- Leyva Ramos, R. (2008). Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Adsorption of chromium ( VI ) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite, 330, 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.07.025>
- Lin, S. H., & Juang, R. S. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*, 90(3), 1336–1349. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003>
- Liteplo, R., Gomes, R., Howe, P., & Malcolm, H. (2002). Fluorides (WHO Report). *World Health Organization*, 262. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(85\)90052-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(85)90052-1)
- Luga, E., & Duran, C. (2018). Optimization of heat cured fly ash / slag blend geopolymer mortars designed by “ Combined Design ” method : Part 1. *Construction and Building Materials*, 178, 393–404. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.140>
- Mahata, N., Pereira, M. F. R., Suárez-garcía, F., Martínez-alonso, A., Tascón, J. M. D., & Figueiredo, J. L. (2008). *Journal of Colloid and Interface Science*

---

Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels, 324, 150–155.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.006>

Medellin-Castillo, N. A., Leyva-Ramos, R., Ocampo-Perez, R., De La Cruz, R. F. G., Aragon-Piña, A., Martinez-Rosales, J. M., ... Fuentes-Rubio, L. (2007). Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(26), 9205–9212.  
<https://doi.org/10.1021/ie070023n>

Meenakshi, & Maheshwari, R. C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 456–463.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.024>

Mohammadzadeh Pakdel, P., & Peighambaroust, S. J. (2018). A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 217, 123–143.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.076>

Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B. K., Giles, D. E., & Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*, 91(1), 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>

Monier, M. (2012). International Journal of Biological Macromolecules Adsorption of Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan – thioglyceraldehyde Schiff's base. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(3), 773–781.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.11.026>

Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos* (2da ed.). Limusa Wiley.

Mourabet, M., Rhilassi, A. El, Boujaady, H. El, & Taitai, A. (2017). Use of response surface methodology for optimization of fluoride adsorption in an aqueous solution by Brushite. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3292–S3302.



---

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.028>

Mousavi, L., Tamiji, Z., & Reza, M. (2018). Talanta Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid – liquid microextraction method – A review. *Talanta*, 190(August), 335–356.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.002>

Muehlemann, S. E., Huber, L., Zhao, S., Matam, S. K., & Koebel, M. M. (2018). Facile synthesis of resorcinol-melamine-formaldehyde based carbon xerogel. *Materials Today: Proceedings*, 5(5), 13776–13784.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.018>

Nayak, A. K., & Das, B. (2018). *Introduction to polymeric gels. Polymeric Gels: Characterization, Properties and Biomedical Applications*. Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102179-8.00001-6>

Nayeri, D., Alireza, S., & Fatahi, M. (2019). Dataset on adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbon obtained from low cost wastes by chemical-thermal activation e modelling using response surface methodology. *Data in Brief*, 25, 104036.  
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104036>

Ortiz-Pérez, M. D., Bocanegra, M. S., Landín Rodríguez, L. E., Alvarado Silva, L. F., Pelallo Martínez, N. A., Calzada Cisneros, C., ... Díaz-Barriga, F. (2015). Cuantificación de fluoruro y arsénico en agua distribuida para el consumo humano en México. *Universidad Autónoma de San Luis Potosí*, 1–30.  
Retrieved from  
[http://www.colsan.edu.mx/investigacion/PAYS/archivo/Cuantificacion\\_Floruro\\_yArsenico\\_agua\\_destinada\\_consumo\\_humano\\_Mexico.pdf](http://www.colsan.edu.mx/investigacion/PAYS/archivo/Cuantificacion_Floruro_yArsenico_agua_destinada_consumo_humano_Mexico.pdf)

Osagie, E., & Owabor, C. N. (2015). Adsorption of Benzene in Batch System in Natural Clay and Sandy Soil, (July), 352–361.

Postigo, C., Martinez, D. E., Grondona, S., & Miglioranza, K. S. B. (2018).

- Principe, I. A., & Fletcher, A. J. (2018). Parametric study of factors affecting melamine-resorcinol-formaldehyde xerogels properties. *Materials Today Chemistry*, 7, 5–14. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2017.11.002>
- Principe, I. A., Murdoch, B., Flannigan, J. M., & Fletcher, A. J. (2018). Decoupling microporosity and nitrogen content to optimize CO<sub>2</sub> adsorption in melamine e resorcinol e formaldehyde xerogels. *Materials Today Chemistry*, 10, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.09.006>
- Ramos, R. L., Vargas, L. G. V., Barrón, J. M., & Guerrero, R. M. (2002). Adsorción de salicilato de sodio en solución acuosa sobre carbón activado.
- Reyes, A. (2008). [www.medigraphic.org.mx](http://www.medigraphic.org.mx), 101–104.
- Rojas, C., Tripaldi, P., Pérez, A., & Quinteros, P. (2012). Diseño experimental y métodos de decisión multicriterio para optimizar la composición del helado mantecado. *Scientia Agropecuaria*, 3(1), 51–60. Retrieved from <http://revistas.unitru.edu.pe/index.php/scientiaagrop/article/view/63>
- Rutkowski, T. A., & Prokopiuk, F. (n.d.). ScienceDirect Identification of the Contamination Source Location in the Drinking Water Identification of the Contamination Source Location in the Drinking Water Distribution System Based on the Neural Network Identification of the Contamination Source Location in the Classifier Drinking Water Distribution System Based on the Neural Network Identification of the Contamination Source Location in the Classifier Drinking Water Distribution System T . on the F . Neural Distribution System T . Neural. *IFAC-PapersOnLine*, 51(24), 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2018.09.523>
- Sacco, P., Borgogna, M., Travan, A., Marsich, E., Paoletti, S., Asaro, F., ... Donati,

- 
- I. (2014). Polysaccharide-based networks from homogeneous chitosan-tripolyphosphate hydrogels: Synthesis and characterization. *Biomacromolecules*, 15(9), 3396–3405. <https://doi.org/10.1021/bm500909n>
- Sadeghi, M., Hanifpour, F., Taheri, R., Javadian, H., & Ghasemi, M. (2016). Comparison of using formaldehyde and carboxy methyl chitosan in preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>superparamagnetic nanoparticles-chitosan hydrogel network: Sorption behavior toward bovine serum albumin. *Process Safety and Environmental Protection*, 102(April), 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.005>
- Salgado-Bustamante, M., Ortiz-Pérez, M. D., Calderón-Aranda, E., Estrada-Capetillo, L., Niño-Moreno, P., González-Amaro, R., & Portales-Pérez, D. (2010). Pattern of expression of apoptosis and inflammatory genes in humans exposed to arsenic and/or fluoride. *Science of the Total Environment*, 408(4), 760–767. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.016>
- Salinas-Torres, D., Léonard, A. F., Stergiopoulos, V., Busby, Y., Pireaux, J. J., & Job, N. (2018). Effect of nitrogen doping on the pore texture of carbon xerogels based on resorcinol-melamine-formaldehyde precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 256, 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.004>
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Salhi, E., & von Gunten, U. (2006). Removal of bromide and iodide anions from drinking water by silver-activated carbon aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(1), 437–441. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.037>
- Schweitzer, L., & Noblet, J. (2017). Water Contamination and Pollution. *Green Chemistry: An Inclusive Approach*, 261–290. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X>
- Shariatinia, Z., & Jalali, A. M. (2018). Chitosan-based hydrogels: Preparation, properties and applications. *International Journal of Biological*

- Sharma, D., Singh, A., Verma, K., Paliwal, S., Sharma, S., & Dwivedi, J. (2017). Fluoride: A review of pre-clinical and clinical studies. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 56(October), 297–313. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.10.008>
- Singh, A., Narvi, S. S., Dutta, P. K., & Pandey, N. D. (2006). External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde. *Bulletin of Materials Science*, 29(3), 233–238. <https://doi.org/10.1007/BF02706490>
- Singh, G., Kaushik, S. K., & Mukherji, S. (2017). Revelations of an overt water contamination. *Medical Journal Armed Forces India*, 73(3), 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.mjafi.2016.08.013>
- Singh, N. B., Nagpal, G., & Agrawal, S. (2018). Environmental Technology & Innovation Water purification by using Adsorbents : A Review. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>
- Stetson, L., Iii, R., Alcalde, R., Bogolasky, F., Kum, S., Diaz-arriaga, F. A., ... Saleh, N. B. (2018). Science of the Total Environment Perceived versus actual water quality : Community studies in rural. *Science of the Total Environment*, 622–623, 626–634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.309>
- Stuart, M. E., Goody, D. C., Kinniburgh, D. G., & Klinck, B. A. (2001). Trihalomethane formation potential : a tool for detecting non-speci®c organic groundwater contamination, 3.
- Sun, Y., Yang, Y., Yang, M., Yu, F., & Ma, J. (2019). Response surface methodological evaluation and optimization for adsorption removal of ciprofl oxacin onto graphene hydrogel. *Journal of Molecular Liquids*, 284, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.118>
- Suo, H., Zhang, D., Yin, J., Qian, J., Liang, Z., & Fu, J. (2018). Materials Science &

---

Engineering C Interpenetrating polymer network hydrogels composed of chitosan and photocrosslinkable gelatin with enhanced mechanical properties for tissue engineering. *Materials Science & Engineering C*, 92(October 2017), 612–620. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.016>

Thakur, L. S., & Mondal, P. (2017). Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation. *Journal of Environmental Management*, 190, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.053>

Thakur, S., Govender, P. P., Mamo, M. A., Tamulevicius, S., & Thakur, V. K. (2017). Recent progress in gelatin hydrogel nanocomposites for water purification and beyond. *Vacuum*, 146, 396–408. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.05.032>

Tor, A. (2006). Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite, 201, 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.06.003>

Trgo, M., Vukojevi, N., & Peri, J. (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite — a comparison of adsorption isotherms, 38, 1893–1899. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.12.035>

Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., & Akil, H. M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*, 57, 414–433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>

Veselá, P., & Slovák, V. (2014). N-doped carbon xerogels prepared by ammonia assisted pyrolysis: Surface characterisation, thermal properties and adsorption ability for heavy metal ions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 109, 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.002>

Vilela, C. L. S., Bassin, J. P., & Peixoto, R. S. (2018). Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for

---

environmental protection. *Environmental Pollution*, 235, 546–559.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.098>

Vu, C. T., Lin, C., Shern, C. C., Yeh, G., Le, V. G., & Tran, H. T. (2017).

Contamination, ecological risk and source apportionment of heavy metals in sediments and water of a contaminated river in Taiwan. *Ecological Indicators*, 82(January), 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.06.008>

Walker, D. B., Baumgartner, D. J., Gerba, C. P., & Fitzsimmons, K. (n.d.). *Surface Water Pollution. Environmental and Pollution Science* (3rd ed.). Elsevier Inc.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814719-1.00016-1>

Wang, L. W., Wang, R. Z., & Oliveira, R. G. (2009). A review on adsorption working pairs for refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(3),

518–534. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.12.002>

Wang, S., Wang, Z., Cheng, X., Li, J., Sang, Z., Zhang, X., ... Wang, Z. (2007).

Arsenic and Fluoride Exposure in Drinking Water : Children ' s IQ and Growth in Shanyin County , Shanxi Province , China, 115(4), 643–647.

<https://doi.org/10.1289/ehp.9270>

Wickenheisser, M., Herbst, A., Tannert, R., Milow, B., & Janiak, C. (2015).

Hierarchical MOF-xerogel monolith composites from embedding MIL-100(Fe,Cr) and MIL-101(Cr) in resorcinol-formaldehyde xerogels for water adsorption applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.017>

Yan, B., Hiew, Z., Yee, L., Chiew, K., Gan, S., Thangalazhy-gopakumar, S., ...

Yang, T. C. (2019). Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene- based adsorbent : Response surface methodology , adsorption equilibrium , kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Research*, 168(August 2018), 241–253.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.030>

- 
- Yang, Y., Lu, Y., Guo, J., & Zhang, X. (2017). Application of freeze concentration for fluoride removal from water solution. *Journal of Water Process Engineering*, 19(November 2016), 260–266.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.05.009>
- Yu, J., Guo, M., Muhammad, F., Wang, A., Yu, G., Ma, H., & Zhu, G. (2014). Simple fabrication of an ordered nitrogen-doped mesoporous carbon with resorcinol-melamine-formaldehyde resin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 190, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.009>
- Yuan, D., Jacquier, J. C., & O’Riordan, E. D. (2017). Entrapment of protein in chitosan-tripolyphosphate beads and its release in an in vitro digestive model. *Food Chemistry*, 229, 495–501.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.107>
- Zhang, Y., Zhang, L., Huang, Z., Li, Y., Li, J., Wu, N., ... Niu, Z. (2019). Ecotoxicology and Environmental Safety Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAHs ) in drinking water of China : Composition , distribution and influencing factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 177(March), 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.119>

---

---

## Apéndice

### A. Preparación de ácido acético

Como se mencionó en los antecedentes, el quitosano se solubiliza en ambientes ácidos, normalmente se utiliza una solución de ácido acético glacial al 1.0 % para dicho fin. A continuación se presentan los cálculos y la metodología para la preparación de la solución.

Se preparó una solución de ácido acético (a. a.) al 1.0 % p/v. Para los 40 experimentos se prepararon 2 L de solución.

$$C_{1a.a.}V_{1a.a.} = C_{2a.a.}V_{2a.a.}$$

Donde:

$C_{1a.a.}$  = concentración final del a. a.

$V_{1a.a.}$  = volumen final del a. a.

$C_{2a.a.}$  = concentración inicial del a. a.

Por lo tanto:

$$V_{2a.a.} = \frac{C_{1a.a.}V_{1a.a.}}{C_{2a.a.}}$$

$$V_{2a.a.} = \frac{1\%(1000\text{ mL})}{100\%}$$

$$V_{2a.a.} = 10\text{ mL}$$

Se colocaron 500 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados de 1.0 L con agitación magnética lenta. Se midieron en una probeta 10.0 mL de ácido acético concentrado y se agregaron al agua desionizada en agitación. Pasado un minuto de mezclado se colocó la solución en un matraz aforado de 1.0 L. Se aforó con agua desionizada hasta la marca. Los pasos anteriores se repitieron para completar los 2.0 L de solución. La solución de ácido acético se guardó en un recipiente de plástico hasta su uso.



---

---

### **B. Preparación de quitosano**

Para todos los experimentos del diseño se prepararon 50 mL de solución de quitosano a las diferentes concentraciones según marcaba la columna  $C_{Pol}$  en el diseño de experimentos.

La fórmula general sería:

50 g de a. a.  $\rightarrow$  100 %

$x$  quitosano  $\rightarrow$  (valor de la columna " $C_{Pol}$ ")

Tomando como ejemplo el experimento No. 34 de la tabla del diseño de experimentos:

50 g de a. a.  $\rightarrow$  100 %

$x$  quitosano  $\rightarrow$  3 %

$$x \text{ quitosano} = \frac{3\%(50 \text{ g})}{100\%}$$

$x$  quitosano = 1.5 g

Se pesaron los 1.5 g de quitosano en una charola de aluminio y se midieron 48.5 mL de la solución previamente preparada de ácido acético al 1.0 % en una probeta graduada para sumar los 50 mL de solución.

Los mL de ácido acético correspondientes, se colocaron en agitación magnética vigorosa y se añadió poco a poco la cantidad de quitosano previamente pesada. La agitación se mantuvo durante 1 h a temperatura ambiente.

### **C. Preparación de reticulante**

Se prepararon 50 mL de solución de reticulante a una concentración marcada por la columna " $C_{Ret}$ " de la tabla del diseño de experimentos. La concentración de reticulante está formada por un porcentaje de TPP y un porcentaje de formaldehído, marcados por la columna "TPP" y "Form" respectivamente.

La fórmula general para el cálculo del reticulante sería:

50 g de solución  $\rightarrow$  100 %

---

---

$x$  reticulante  $\rightarrow$  (valor de la columna " $C_{Ret}$ ")

Siguiendo el ejemplo del experimento No. 34 de la tabla del diseño de experimentos:

50 g de solución  $\rightarrow$  100 %

$x$  reticulante  $\rightarrow$  5.5 %

$$x \text{ reticulante} = \frac{5.5 \% (50 \text{ g})}{100 \%}$$

$x$  reticulante = 2.75 g de reticulante

Los cuales están compuestos por una parte de TPP y otra de formaldehído.  
Por lo tanto la fórmula sería:

$x$  reticulante  $\rightarrow$  1

$x$  formaldehído  $\rightarrow$  (valor de la columna "formaldehído")

Para el experimento No. 34 :

2.75 ml reticulante  $\rightarrow$  1

$x$  formaldehído  $\rightarrow$  0.25

$$x \text{ reticulante} = \frac{0.25 (2.75 \text{ mL})}{1}$$

$x$  formaldehído = 0.6875 mL de formaldehído

Si el 0.25 es de formaldehído, el resto (0.75) es de TPP, calculado de la siguiente manera para el experimento 34.

$x$  reticulante  $\rightarrow$  1

$x$  TPP  $\rightarrow$  (valor de la columna "TPP")

Ejemplo:

2.75 g reticulante  $\rightarrow$  1

$x$  TPP  $\rightarrow$  0.75

---

---

$$x \text{ reticulante} = \frac{0.75 (2.75 \text{ mL})}{1}$$

$$x \text{ TPP} = 2.0625 \text{ g de TPP}$$

Se pesó el %p correspondiente al TPP en una charola de aluminio y se disolvió en 30 mL de agua desionizada, mezclado por agitación magnética lenta por 1 minuto. Una vez disuelto el TPP, se agregó la cantidad calculada de formaldehído (%v) y se agitó nuevamente por 1 minuto. Se midió el pH y se ajustó a 5 con ácido clorhídrico concentrado o hidróxido de sodio 0.1 N. Una vez ajustado el pH la solución se aforó en un matraz de 50 mL con agua desionizada.

#### D. Preparación buffer de fosfatos

Se preparó 1.0 L con una concentración 1.0 M de buffer de fosfatos utilizando fosfato de potasio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) y fosfato de potasio dibásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) a pH 5.

Para conocer las cantidades que se deben agregar de cada uno de los fosfatos se realizaron los siguientes cálculos.

$$pH = pKa + \text{Log} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

El pka=7.2 por lo tanto:

$$5 = 7.2 + \text{Log} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$-2.2 = \text{Log} \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$10^{-2.2} = \frac{[A^-]}{[AH]}$$

$$6.31 \times 10^{-3} = \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Si  $[A^-] + [AH] = 1 \text{ M}$  y  $[A^-] = 1 \text{ M} - [AH]$  entonces:

$$[A^-] = 6.31 \times 10^{-3} [AH]$$

$$1 - [AH] = 6.31 \times 10^{-3} [AH]$$

$$1 = 6.31 \times 10^{-3} [AH] + [AH]$$

$$1 = 1.00631 [AH]$$

---

---

$$[AH] = \frac{1}{1.0063}$$

$$[AH] = 0.994 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[A^-] = 6 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[AH] = 0.994 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left( 136.09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 135.3 \text{ g}$$

$$[A^-] = 6 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \left( 174.18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 1.0451 \text{ g}$$

En una charola de aluminio se pesaron 135.3031 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , de manera separada, se pesaron en una charola de aluminio 1.0468 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , se colocaron 500 mL de agua deionizada en un vaso de precipitados y se agregaron los gramos pesados de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , la solución se mezcló mediante agitación magnética en una parrilla a velocidad media y a temperatura ambiente. Una vez disueltas las sales de fosfato se transfirieron a un matraz aforado de 1.0 L y se aforó con agua desionizada. Se verificó el pH del buffer a 5. El buffer se mantuvo en refrigeración hasta su uso.

### **E. Preparación solución patrón de NaBr**

La solución patrón de 10 mg/L de NaBr se preparó a partir de la dilución de una solución de NaBr con concentración de 100 mg/L, para la cual se agregaron 0.13 g de NaBr en un matraz volumétrico de 1000 mL. Posteriormente, al matraz se agregó agua desionizada hasta la marca de aforo y se agitó en una placa magnética hasta disolver el NaBr.

De la solución de NaBr con concentración de 100 mg/L, se tomó una alícuota de 100 mL y se colocó en un matraz aforado de 1000 mL para después agregar agua desionizada hasta la marca de aforo. La solución se mezcló mediante agitación magnética, se vertió en un frasco de polipropileno y se mantuvo en refrigeración hasta su uso.

---

---

## **F. Preparación de solución ISA**

La solución ISA (Solución Ajustadora de Fuerza Iónica) proporciona una fuerza iónica constante en la muestra y en estándares de bromuro, permitiendo la medición de la concentración en vez de la actividad del ión, ajusta el pH y elimina interferencias.

Consiste en elaborar una solución 5 M de  $\text{NaNO}_3$  en agua desionizada. Se pesaron 42.5166 g de  $\text{NaNO}_3$  y se aforaron a 100 mL con agua desionizada. La solución se mantuvo en refrigeración hasta su uso.

## **G. Calibración del electrodo de bromuros**

Para la calibración del electrodo de bromuros se realizó una revisión rápida de la pendiente del electrodo.

Se conectó el electrodo selectivo de bromuros HANNA HI4102 al potenciómetro Cole Parmer 27502-19 y se mantuvo en agua desionizada por una hora. Después se colocaron 100 mL de agua desionizada en un vaso precipitados sobre una barra de agitación magnética. Posteriormente se colocó el electrodo en el vaso de precipitados y se encendió el potenciómetro y se tomó lectura una vez estabilizado el equipo. En seguida se agregó 1 mL de solución estándar de bromuros 0.1 M al vaso de precipitados y al estabilizarse se tomó lectura. Posteriormente se colocó el equipo en modo de calibración con el botón “cal” y la lectura se movió a cero con ayuda de las flechas “arriba” y “abajo”. Se pulsó enter y se repitió desde el modo de calibración hasta que la lectura se fijó en cero.

Por último se agregaron 10 mL más de la solución estándar de bromuros, 0.1 M esperando que la lectura sea menor que la lectura anterior. Un valor aceptable para esta pendiente es  $-56 \pm 4$  mV.

## **H. Preparación solución patrón de NaF**

La solución patrón de 10 mg/L de NaF se preparó a partir de la dilución de una solución de NaF con concentración de 100 mg/L, para la cual se agregaron 0.22 g de NaF en un matraz volumétrico de 1000 mL. Posteriormente, al matraz se

---

---

agregó agua desionizada hasta la marca de aforo y se agitó en una placa magnética hasta disolver el NaF.

De la solución de NaF con concentración de 100 mg/L, se tomó una alícuota de 100 mL y se colocó en un matraz aforado de 1000 mL para después agregar agua desionizada hasta la marca de aforo. La solución se mezcló mediante agitación magnética, se vertió en un frasco de polipropileno y se mantuvo en refrigeración hasta su uso.

### **I. Preparación de solución TISAB**

La solución TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) es una solución buffer que se agrega tanto a estándares como muestras con el objetivo de estabilizar pH y eliminar interferencias.

Para prepararla, se pesaron por separado 58 g de NaCl y 4 g de CDTA (trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético ácido monohidrato). En un vaso de precipitados se disolvió el NaCl y el CDTA mediante agitación magnética a temperatura ambiente en 500 mL de agua desionizada. Una vez disueltos se midieron 57 mL de ácido acético glacial y se agregaron a la solución. La mezcla se mantuvo en agitación magnética vigorosa durante 5 minutos. Pasado este tiempo se ajustó el pH a 5.35 con una solución de NaOH con concentración 6 M. Finalmente, la solución se colocó en un matraz de 1000 mL y se aforó con agua desionizada.

### **J. Calibración del electrodo de fluoruros**

Se montó el electrodo selectivo de fluoruros en el equipo potenciométrico Cole Parmer 27502-19 y se dejó conectado durante 1 h. Pasado este tiempo se preparó una solución con 10 mL TISAB en un matraz aforado de 100 mL y se aforó con agua desionizada. Se colocó toda la solución en un vaso de precipitados de polipropileno y el electrodo de fluoruros. La solución se mantuvo en agitación magnética media cuidando que el agitador no tocara el electrodo y no se formaran burbujas.

---

---

El potenciómetro se colocó en modo mVolts relativos y se tomó la lectura de la solución de TISAB. Después se agregó 1 mL de NaF 0.1 M, se esperó la lectura estable en el equipo. Una vez estable se llevó a modo de calibración con el botón “cal”, con ayuda de las flechas la lectura se llevó a cero y se pulsó enter. Se repitió desde llevar al modo de calibración hasta que la lectura en cero se mantuvo estable. Posteriormente se añadieron 10 mL de NaF 0.1 M y se tomó la lectura. Con lo anterior se concluyó la calibración, el equipo se apagó y el electrodo se enjuagó con agua desionizada y se secó con papel toalla.