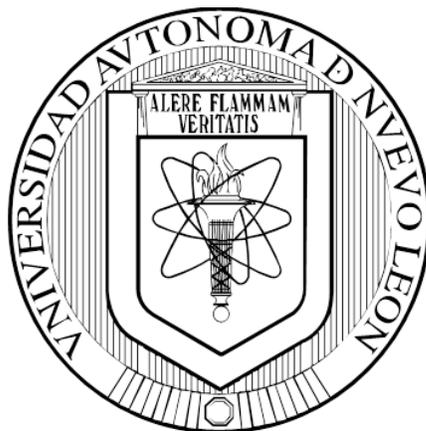


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ABLANDAMIENTO DE AGUA CON ADSORBENTES  
MODIFICADOS QUÍMICAMENTE**

**POR**

**ANA KAREN LUJÁN ESPARZA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN PROCESOS  
SUSTENTABLES**

**NOVIEMBRE, 2015**



**ABLANDAMIENTO DE AGUA CON ADSORBENTES  
MODIFICADOS QUÍMICAMENTE**

Aprobación de la Tesis:

---

Director: Dr. Refugio Bernardo García Reyes.

---

Revisor: Alcione García González

---

Revisor: Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdoba

---

Revisora Dra. Perla Elizondo Martínez

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina  
consciente de ser feliz en el camino.*



## CRÉDITOS

Esta tesis fue elaborada en la Escuela de Graduados en Ciencias de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Refugio Bernardo García Reyes.

Durante la realización de la investigación el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Para llevar a cabo este trabajo, la Universidad Autónoma de Nuevo León otorgó recursos financieros a través del programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT IT823-11)

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*



## AGRADECIMIENTOS

El mayor de mis agradecimientos es para Dios por haberme dado la vida y dejarme el libre albedrío de elegir mi camino que me ha llevado a realizar este trabajo, siempre con el anhelo de su compañía. Agradezco a mis padres Juan Antonio Luján Pinedo y Silvia Isela Esparza García por haberme cuidado, enseñado y sostenido en aquellos momentos en los que los vientos soplaron fuertes y desde el inicio de mi vida.

A mis hermanos Yamileth y Carlos Luján Esparza por estar ahí con un abrazo de oso, un consejo o simplemente su apoyo cuando los necesitaba.

A mi Asesor el Dr. Bernardo García Reyes ya que gracias a su amplia experiencia y carácter he crecido en lo profesional y de manera personal.

Por esas pláticas versátiles y su agradable compañía agradezco a mi hermana de la vida Rubí Báez Tamez por ser parte también de este proyecto.

A mis compañeros de generación Rubén, Víctor y Daniel con los que he aprendido y repasado temas esenciales de Ing. Química

Y mi más sincero y espléndido agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico y a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las facilidades para la realización de este proyecto.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*



## DEDICATORIA

Dedico este trabajo a esas personas que han formado parte de mi vida y que me han enseñado cosas tan importantes, a mi Abuelita María por ser el mejor ejemplo de esfuerzo y trabajo constante.

A la maestra Esther por enseñarme que siempre nos podemos reír y no significa que dejemos de trabajar eficientemente, a la Teacher Lupita por enseñarme que la actitud positiva hacia la vida es lo más importante.

A mi amiga del alma Lizbeth García Venegas y Maestra Rosario porque de ellas he aprendido que tarde que temprano la disciplina vence la inteligencia.

A la maestra Blanca por su entrega y lucha continúa por ser mejor ser humano.

A mis amigos, Raul, Daniela, Carmen y Jonas que con su tiempo y su comprensión han contribuido a hacer esta vida tan hermosa

Y a todos ellos que han contribuido a completar esta visión de tener un mundo mejor en lo emocional, profesional, económico y físico pero sobre todo cuidar y preservar este planeta que es nuestra único hogar y que ha sido la inspiración en todo este tiempo para la realización de este proyecto.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ana Karen Luján Esparza

Fecha de Graduación: Noviembre, 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Tesis: ABLANDAMIENTO DE AGUA CON ADSORBENTES  
MODIFICADOS QUÍMICAMENTE

Número de Páginas: 81

Candidato para el grado de Maestría en  
Ciencias Con Especialidad en Procesos Sustentable

Área de Estudio: Procesos Sustentables

**Propósito y Método de estudio:** La dureza es una impureza del agua que no ocasiona daños a la salud, pero si puede causar serios problemas en la industria, ya que cuando se utiliza este fluido en equipos de transferencia de calor se produce la incrustación que es un depósito de sales que se acumula en las tuberías y equipos que provoca un remplazo temprano o una disminución de la eficiencia que llega a ser hasta de un 7%. Esta situación causa una mayor emisión de gases de efecto invernadero debido al requerimiento de mayor combustible en el caso de las calderas y una reducción en el tiempo de operación, dando como resultado un incremento en el costo de operación y mantenimiento de los equipos. Actualmente existen procesos para la remoción de la dureza, como: osmosis inversa, evaporación, precipitación química, e intercambio iónico. Algunas de las desventajas que presentan estos procesos son el elevado consumo de energía y la generación de materiales difíciles de disponer, además en el ablandamiento por precipitación química solo se obtiene un agua blanda hasta 10 mg/L, pero la concentración necesaria es de 2 mg/L. Por estas razones el objetivo principal de este trabajo es obtener un adsorbente a partir de la celulosa contenida en el algodón para la remoción de dureza en el agua con un proceso combinado de precipitación química y adsorción.

**Contribuciones y conclusiones:** La incorporación de grupos carboxílicos en las telas de algodón permite la adsorción selectiva de  $\text{Ca}^{2+}$ . Las mejores condiciones para la reacción de esterificación de las telas con ácido cítrico ocurren a una relación másica de ácido cítrico/tela de algodón de 1.34 g/g y un tiempo de reacción de seis horas a 120°C. La capacidad máxima de

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

adsorción de calcio en las telas modificadas es 28.9 mg/g (0.72 mmol/g) y el 88% de dicha capacidad de adsorción puede ser explicada con la densidad de grupos carboxílicos que poseen valores de pKa menores que 9. Por otro lado, la cinética de adsorción es predicha mejor con el modelo de pseudo segundo orden y el equilibrio de adsorción se alcanza a las 24 horas, presentando una fase rápida de adsorción (55% de capacidad en los primeros 75 minutos) y una etapa más lenta debida a la difusión del calcio entre las fibras. El proceso de desorción, con una solución de ácido clorhídrico 0.1 M, permite recuperar hasta un 78% del calcio adsorbido previamente en la tela modificada indicando un mecanismo de adsorción asociado con atracción electrostática así como también quimisorción. El ablandamiento del agua de pozo por precipitación química reduce el 98% de la dureza total (valor inicial 614 mg/L como CaCO<sub>3</sub>) en tan solo 60 minutos, pero se requiere una etapa de pulido por adsorción en columna empacada usando las telas de algodón modificadas para reducir la concentración de calcio en el agua por debajo de 2 mg/L. Finalmente, estos resultados sugieren que la tela de algodón modificada con ácido cítrico es un adsorbente altamente competitivo para el ablandamiento de agua mediante procesos combinados para satisfacer el requerimiento de calidad del agua usada en equipos de transferencia de calor.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## ÍNDICE

Capítulo	Página
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>7</b>
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>7</b>
2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL AGUA SUBTERRÁNEA.....	7
2.2 DEFINICIÓN Y TIPOS DE DUREZA .....	9
2.3 IMPORTANCIA Y NIVELES ADECUADOS DE DUREZA EN AGUAS DE USO DOMÉSTICO E INDUSTRIAL ..	11
2.5 ABLANDAMIENTO POR PRECIPITACIÓN QUÍMICA .....	12
2.6 ADSORCIÓN .....	14
2.6.1 Definición y tipos de adsorción .....	14
2.6.3 Habilidad de adsorción de compuestos inorgánicos.....	17
2.6.4 Isotermas de Equilibrio.....	19
2.6.5 Isoterma de Langmuir .....	20
2.6.6 Isoterma de Freundlich .....	22
2.6.8 Cinética de adsorción y curva de ruptura.....	23
2.7 ESTUDIO DEL ALGODÓN COMO ADSORBENTE.....	28
2.8 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN.....	31
2.9 HIPÓTESIS .....	33
2.10 OBJETIVOS .....	34
2.10.1 Objetivo General.....	34
2.10.2 Objetivos Específicos.....	34
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>35</b>
<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>35</b>
3.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA MODIFICACIÓN .....	35
3.2 CUANTIFICACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS .....	37
3.3 DISTRIBUCIÓN DE CARGA SUPERFICIAL Y PUNTO DE CARGA CERO.....	38
3.4 GRUPOS FUNCIONALES Y SUS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN.....	39
3.5 IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES EN EL ADSORBENTE POR FTIR .....	41
3.6 CINÉTICAS DE ADSORCIÓN .....	41
3.7 ABLANDAMIENTO DE AGUA POR PRECIPITACIÓN Y ADSORCIÓN ACOPLADAS .....	42
3.8 CUANTIFICACIÓN, MANEJO Y DISPOSICIÓN FINAL DE RESIDUOS.....	42
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>44</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	<b>44</b>
4.1 CONDICIONES PARA LA MODIFICACIÓN DE LAS TELAS .....	44
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE OBTENIDO.....	50

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

4.2.1 Distribución de carga superficial y punto de carga cero.....	50
4.2.2 Espectros de infrarrojo para las telas de celulosa modificadas.....	52
4.2.3 Grupos funcionales y sus constantes de disociación.....	54
4.2.4 Características físicas del adsorbente modificado .....	58
4.3 PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN EL EQUILIBRIO.....	59
4.5 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	63
4.6 PRUEBAS DE DESORCIÓN.....	66
4.3 MECANISMO DE ADSORCIÓN .....	68
4.7 ABLANDAMIENTO DEL AGUA MEDIANTE PROCESOS COMBINADOS .....	70
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>73</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>73</b>
<b>APENDICE A .....</b>	<b>76</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>78</b>

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## LISTA DE TABLAS

<b>TABLA I. EJEMPLOS DE PROCESOS DE ADSORCIÓN COMERCIAL Y ADSORBENTES USADOS (YANG, 2003).</b> .....	<b>5</b>
<b>TABLA II. CONSTITUYENTES DEL AGUA SUBTERRÁNEA Y SUS CONCENTRACIONES (PÉREZ ET AL. 2003).</b> .....	<b>8</b>
<b>TABLA III. CLASIFICACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN (KUCERA, 2010).</b> .....	<b>9</b>
<b>TABLA IV. COMPARACIÓN DE LOS MECANISMOS DE ADSORCIÓN (SHARPE, 2004).</b> ....	<b>16</b>
<b>TABLA V. CODIFICACIÓN PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.</b> .....	<b>36</b>
<b>TABLA VI. VOLUMEN ADICIONADO DE ÁCIDO O BASE PARA LAS MUESTRAS DE TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS.</b> .....	<b>39</b>
<b>TABLA VII. DATOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.</b> .....	<b>45</b>
<b>TABLA VIII. ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS DATOS OBTENIDOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA MODIFICACIÓN DE TELAS DE CELULOSA.</b> .....	<b>46</b>
<b>TABLA IX. PARÁMETROS DE PRECISIÓN Y DESVIACIÓN DEL MODELO OBTENIDO</b> .....	<b>48</b>
<b>TABLA X. DATOS DE LAS TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS DEL ADSORBENTE MODIFICADO</b> .....	<b>55</b>
<b>TABLA XI. GRUPOS FUNCIONALES Y SUS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN PRESENTES EN LAS TELAS DE ALGODÓN MODIFICADAS CON ÁCIDO CÍTRICO.</b> .....	<b>57</b>
<b>TABLA XII. PARÁMETROS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CALCIO EN TELAS MODIFICADAS.</b> ...	<b>61</b>
<b>TABLA XIII. DATOS PARA LAS CONSTANTES OBTENIDAS PARA CADA UNO DE LOS MODELOS.</b> .....	<b>64</b>
<b>TABLA XIV. RESULTADOS PARA LOS PUNTOS DE ADSORCIÓN DE LA ISOTERMA.</b> .....	<b>76</b>
<b>TABLA XV. DATOS DE LAS CAPACIDADES DE ADSORCIÓN OBTENIDAS (MG/G) CON CADA UNO DE LOS MODELOS, ASÍ COMO SU DESVIACIÓN ESTÁNDAR NORMALIZADA.</b> .....	<b>77</b>

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1. REACCIÓN TERMOQUÍMICA DE LA CELULOSA DEL ALGODÓN Y ÁCIDO CÍTRICO (THANH Y LAM, 2009).....</b>	<b>29</b>
<b>FIGURA 2. SUPERFICIE DE RESPUESTA DE LA MODIFICACIÓN DE LAS TELAS DE ALGODÓN CON ÁCIDO CÍTRICO A UNA RELACIÓN MÁSCICA DE 1.34 G/G. ....</b>	<b>49</b>
<b>FIGURA 3. TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS CON LAS TELAS MODIFICADAS CON ÁCIDO CÍTRICO.....</b>	<b>51</b>
<b>FIGURA 4. DISTRIBUCIÓN DE CARGA SUPERFICIAL DEL ADSORBENTE MODIFICADO.....</b>	<b>51</b>
<b>FIGURA 5. ESPECTRO DE INFRARROJO PARA LAS TELAS DE ALGODÓN SIN MODIFICAR (FNM), TELAS MODIFICADAS CON EL MÉTODO PROPUESTO PERO SIN ÁCIDO CÍTRICO (FPB), 120°C Y 6 H DE REACCIÓN.....</b>	<b>52</b>
<b>FIGURA 6. ESPECTRO DE INFRARROJO PARA LAS TELAS DE ALGODÓN SIN MODIFICAR (FNM), TELAS MODIFICADAS CON ÁCIDO CÍTRICO (FCM) Y ÁCIDO CÍTRICO PURO (AC).....</b>	<b>53</b>
<b>FIGURA 7. RESULTADOS EXPERIMENTALES (EXP) Y PREDICHOS CON MODELOS DE DOS (OH MOD 2) O TRES PARÁMETROS (OH MOD 3) DE LAS TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS DE LAS TELAS MODIFICADAS.....</b>	<b>56</b>
<b>FIGURA 8. DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN DE <math>Ca^{2+}</math> EN TELAS DE CELULOSA MODIFICADAS CON ÁCIDO CÍTRICO A 25°C Y PH DE 9.....</b>	<b>60</b>
<b>FIGURA 9. DATOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN DE <math>Ca^{2+}</math> EN TELAS DE CELULOSA MODIFICADAS CON ÁCIDO CÍTRICO A 25°C Y PH = 9. LA LÍNEA DISCONTINUA REPRESENTA LA ISOTERMA DE FREUNDLICH Y LA LÍNEA CONTINUA LA ISOTERMA DE LANGMUIR.....</b>	<b>62</b>
<b>FIGURA 10. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE CALCIO EN TELAS DE CELULOSA MODIFICADAS (<math>C_0=300</math> MG/L, DOSIS 2 G/L, 25°C Y PH = 9).....</b>	<b>65</b>
<b>FIGURA 11. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE CALCIO EN TELAS DE CELULOSA MODIFICADAS (<math>C_0=300</math> MG/L, DOSIS 2 G/L, 25°C Y PH = 9) CON LA PREDICCIÓN DEL MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN (PS1°), PSEUDO SEGUNDO ORDEN (PS1°) Y DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA (DIP). ....</b>	<b>65</b>
<b>FIGURA 12. DESORCIÓN DE <math>Ca^{2+}</math> EN TELAS DE CELULOSA MODIFICADAS CON ÁCIDO CÍTRICO, UTILIZANDO COMO ELUENTE HCL 0.1 M A 25°C (CS ES LA CONCENTRACIÓN DE <math>Ca^{2+}</math> EN EL ADSORBENTE Y CE LA CONCENTRACIÓN DE <math>Ca^{2+}</math> EN SOLUCIÓN). ....</b>	<b>67</b>
<b>FIGURA 13. ESPECTRO DE INFRARROJO PARA LAS TELAS DE ALGODÓN MODIFICADAS CON ÁCIDO CÍTRICO (FCM), TELAS MODIFICADAS CON CALCIO ADSORBIDO (FCALCIO) Y TELAS MODIFICADAS DESPUÉS DE UN CICLO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CALCIO (F1C).....</b>	<b>69</b>
<b>FIGURA 14. PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE <math>Ca^{2+}</math> EN CONTINUO EN TELAS MODIFICADAS CON ÁCIDO CÍTRICO (<math>C_0=10.6</math> MG/L, PH = 9, 5.94 ML/MIN Y EBCT=0.35 MIN). ....</b>	<b>71</b>

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día las empresas en el país utilizan aproximadamente 1,600 millones de metros cúbicos de agua por año en el desarrollo de los procesos industriales (CONAGUA, 2011). De esta cantidad, un alto porcentaje se introduce en equipos donde se lleva a cabo algún tipo de transferencia de calor, tales como: calderas, intercambiadores de calor, torres de enfriamiento, etc. Las industrias tienen una alta dependencia de estos equipos y si se presenta una falla en alguno de ellos se ve reflejada en pérdidas económicas significativas.

El buen funcionamiento de estos equipos está relacionado con la calidad del agua y esta se determina con los principales parámetros químicos del agua, pH, alcalinidad, acidez, dureza, potencial de oxidación-reducción y el contenido en materia orgánica, nitrógeno y fósforo. Estos compuestos provocan diferentes efectos cuando se utiliza el agua en los diversos usos que se le da, pero uno de los efectos que más problemas genera es cuando la dureza provoca incrustaciones en los equipos de transferencia de calor que se utilizan en los procesos industriales. Para las calderas este problema se presenta cuando la dureza está por arriba de 2 mg/L lo que disminuye la eficiencia del equipo hasta en un 7% de acuerdo con datos de la Secretaría de Energía (SENER, 2009), aumenta el consumo de energía, provoca una mayor emisión de gases de

efecto invernadero al ambiente y un aumento en el costo de mantenimiento del equipo.

Reportes de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, por sus siglas en inglés) indican que un 20% de la contaminación por gases de efecto invernadero se origina por actividades del sector industrial (EPA, 2014), entre las cuales destacan aquellas actividades relacionadas con la generación de vapor para uso directo en la industria o para la generación de energía en industrias termoeléctricas. Por estos motivos es importante asegurar que la dureza del agua sea la adecuada para la operación eficiente de los equipos usados para la generación de vapor (*i.e.* calderas) o en la transferencia de calor (*e.g.* intercambiadores de calor y torres de enfriamiento). Existen cuatro métodos utilizados a nivel industrial para disminuir la dureza del agua: precipitación química, ósmosis inversa, evaporación e intercambio iónico.

La precipitación química se puede llevar a cabo por la adición de carbonato de sodio, hidróxido de calcio o hidróxido de sodio. Con el ablandamiento carbonato de sodio e hidróxido de calcio se logra reducir los niveles de calcio y magnesio hasta 80 mg/L y 40 mg/L, respectivamente (CONAGUA, 2007), y se ha demostrado que estos tratamientos inhiben el crecimiento bacteriano. Cuando se utiliza hidróxido de sodio se logra reducir la dureza total del agua hasta 20 mg/L, pero todas estas concentraciones son mayores que lo requerido para la operación eficiente de los equipos de transferencia de calor en la industria. Sin embargo, la principal ventaja del ablandamiento por este método es que el hidróxido de calcio añadido es

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

eliminado junto con la dureza de la solución, así que también el total de los sólidos disueltos del agua es mínimo y el proceso tiene un bajo costo.

En el proceso de ablandamiento por ósmosis inversa se utiliza un pretratamiento por filtración con filtros de arena/antracita y, en caso de que el agua contenga cloro residual, se recomienda además el uso de filtros de carbón activado. Así mismo, para evitar incrustaciones o taponamientos en la membrana, el valor del pH del influente debe ser reducido hasta 4.3 para disolver los carbonatos y bicarbonatos. Por último, dada la naturaleza del proceso de separación por membranas, se requiere aplicar una presión de alimentación superior a la presión osmótica de la solución para obtener un permeado a la salida del equipo de ósmosis inversa. En el caso de las aguas de pozo que se utilizan en la industria con 1000 mg/L de dureza, se requieren presiones de aproximadamente 5 bar (Kucera, 2010) lo que significa una elevada cantidad de energía para llevar a cabo este proceso. Además se genera una solución altamente concentrada en minerales que no es fácil de tratar.

El intercambio iónico involucra el cambio de iones calcio y magnesio presentes en fase acuosa por iones presentes en una fase sólida. La fase sólida o el intercambiador de iones es insoluble y puede ser de origen mineral (zeolitas) o de origen sintético (resinas poliméricas). En el primero de los casos, las zeolitas presentan una baja resistencia a valores de pH menores a 2. Para el ablandamiento de agua en su mayoría se utilizan resinas de poliestireno con grupos ácidos débiles o fuertes en forma de esferas de tamaño de 5 mm (Kucera, 2010). Por lo que este tipo de tratamiento de agua involucra la

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

dependencia de un recurso no renovable como el petróleo. Actualmente se busca minimizar esta dependencia de recurso no renovables debido a su rápido agotamiento y al impacto ambiental asociado al uso de estos recursos.

Por último, la evaporación es el proceso menos utilizado para el ablandamiento del agua ya que se requiere suministrar una cantidad de energía equivalente al valor del calor latente del agua (2247 kJ/kg a 25°C y 1 atm) (Rapin, 1997).

Otro método que se utiliza para la remoción de cationes presentes en el agua, es la adsorción. Este proceso es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente. Desde el punto de vista comercial, los adsorbentes más usados en orden decreciente son carbón activado, zeolitas y alúmina activada. En la Tabla I se enlistan algunos de los procesos en los que se utiliza un adsorbente (Yang, 2003).

Existen diversos adsorbentes de origen natural que se han desarrollado para realizar diferentes separaciones de metales pesados presentes en solución; sin embargo, no se han encontrado estudios acerca de la remoción de la dureza por medio de adsorbentes lignocelulósicos modificados químicamente. Este nuevo campo de aplicación es una oportunidad para desarrollar conocimiento acerca de la adsorción de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , los principales componentes de la dureza del agua.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

**TABLA I.** Ejemplos de procesos de adsorción comercial y adsorbentes usados (Yang, 2003).

<b>SEPARACIÓN</b>	<b>ADSORBENTE</b>
Parafinas normales/isoparafinas aromáticas	Zeolita
Hidrocarburos/gases de purgas	Carbón activado
Olefinas/gas natural	Alúmina y zeolitas
Fructosa/glucosa	Zeolita
Inorgánicos (As, Cd, Cr, Cu, Se, Pb, F, Cl, etc.) en agua	Carbón activado
Desintoxicación de drogas en el cuerpo	Carbón activado
Compuestos sulfurados/orgánicos	Zeolita, alúmina y carbón activado

En esta investigación se implementa el uso de telas de algodón ya que tiene grupos hidroxilo primario que reaccionan con ácido cítrico e incorporan covalentemente grupos carboxílicos a su estructura posibilitando la remoción de los principales componentes de la dureza en el agua (calcio y magnesio). De la misma forma, la estabilidad térmica del algodón permite el tratamiento de aguas duras aún a altas temperaturas. Además, este material adsorbente es estable a valores de pH ácidos, en contraste con zeolitas o resinas de intercambio.

El uso de materiales naturales como las telas de algodón modificados reduce la dependencia de recursos no renovables minimizando los efectos de

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

efecto invernadero en la fabricación de resinas de intercambio o evitando la incrustación en los equipos de transferencia de calor. Además de las características que las telas de algodón modificado presenta para el ablandamiento de agua por adsorción, el origen de este material es de una fuente renovable y natural, por lo que no se tienen problemas de abastecimiento y degradación cuando se cumplan con los ciclos de adsorción y desorción que agoten la capacidad de remoción del material.

La finalidad es buscar obtener una solución utilizando un proceso en el que se combina la adsorción mediante un adsorbente biodegradable- renovable y la precipitación química para reducir la dureza del agua hasta el límite en el que pueda ser utilizada en los equipos de transferencia de calor de manera eficiente.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1 Características fisicoquímicas del agua subterránea

El agua es un líquido inusual por tener un punto elevado de ebullición y un alto calor de vaporización; el hielo tiene un alto punto de fusión. La máxima densidad del agua líquida está cerca de 4°C y se expande cuando baja la temperatura de congelamiento. Es un excelente solvente para las sales y las moléculas polares. Tiene un alto coeficiente dieléctrico. Estas propiedades inusuales son consecuencias del carácter dipolar de la molécula del agua. La nube de electrones que se forma con el momento angular de la molécula, resulta de la hibridación de los electrones s y p, para producir dos enlaces entre el O y el H, y dos orbitales no enlazados  $sp^3$  en el oxígeno. La molécula tiene entonces una elevada densidad de carga negativa cerca del átomo de oxígeno y una elevada densidad de carga positiva cerca de los protones, esto es el momento dipolar.

El momento dipolar produce el carácter polar del agua por lo que se favorece la disolución de los solutos iónicos y ionizables. Por esta razón, a través de los medios por donde el agua va pasando, toma especies, es así como en las aguas subterráneas, se puede encontrar una cantidad mayor de sales disueltas que en las aguas superficiales. Los principales constituyentes de las aguas subterráneas y sus concentraciones, se muestran en la TABLA II.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

**TABLA II.** Constituyentes del agua subterránea y sus concentraciones (Pérez et al. 2003).

<b>Parámetros</b>	<b>NOM-127-SSA1-1994</b>	<b>Pozo muestreado</b>
<b>fisicoquímicos</b>		
Temperatura (°C)	-	22.3
pH	6.5-8.5	7.2
Conductividad (mS/cm)	-	449
Turbidez (UTN)	5	0.24
SDT (mg/L)	1000	220
Cl <sub>2</sub> residual en mg/L	0.2-1.5	0.02
Dureza total (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	500	312.7
Dureza de calcio (mg/L como CaCO <sub>3</sub> )	-	93.6
Sólidos totales (mg/L)	-	247.6
N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	10	0.27
N-NO <sub>2</sub> (mg/L)	0.05	0.001
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	0.5	0.02
Fenoles (mg/L)	0.001	0.001

Algunos de los compuestos que están presentes en las aguas superficiales o subterráneas, resultan ser dañinos para la salud de los seres

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

humanos, mientras que otros resultan ser un problema de acuerdo al uso que se le da a este fluido. Un caso específico es la cantidad de calcio y magnesio que se encuentra en solución, estos dos metales alcalinotérreos son importantes para el equilibrio funcional en el cuerpo humano cuando se ingiere agua, pero en la industria resulta ser un problema por la incrustación que se forma en las tuberías y equipos relacionados con la transferencia de calor.

## 2.2 Definición y tipos de dureza

La dureza del agua no es una impureza que ocasione daños a la salud, pero puede causar serios problemas en el hogar y en la industria. La dureza del agua se define como la concentración de cationes metálicos multivalentes presentes en el agua (CONAGUA, 2007).

**TABLA III.** Clasificación de la dureza del agua en función de la concentración (Kucera, 2010).

<b>CLASIFICACIÓN</b>	<b>Concentración (mg/L como CaCO<sub>3</sub>)</b>
Suave	0-17.1
Ligeramente Dura	17.1-60
Moderadamente Dura	60-120
Dura	120-180
Muy dura	>180

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

La dureza es causada por iones metálicos divalentes que pueden ser calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ), fierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y aniones como bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), cloruros (Cl), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) y silicatos. Por la variedad de compuestos que intervienen, la dureza se expresa como una cantidad de  $\text{CaCO}_3$ . En la Tabla III se presenta una clasificación del agua de acuerdo al contenido de dureza presente en este líquido.

La dureza puede ser temporal (carbonatada) o permanente (no carbonatada). En el primer caso, el agua puede contener bicarbonato de calcio y magnesio, hierro o magnesio. La dureza temporal se caracteriza porque precipita a altas temperaturas, equivale a la alcalinidad y su eliminación se logra con la ebullición, que consiste en que el bicarbonato se precipita desprendiendo dióxido de carbono y disminuyendo el valor del pH por las formaciones de ácido carbónico como se indica en las siguientes expresiones (CONAGUA, 2007).



La dureza permanente es producida por sales más fijas como los cloruros (Cl) o sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), encontrando que la dureza total representada en función del bicarbonato de calcio y magnesio, es la suma de la dureza permanente más la dureza temporal.

Las aguas muy duras y de mayor problema para la operación en equipos, son las que contienen mayor cantidad de bicarbonato de calcio y magnesio, que

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

representan la principal forma de alcalinidad y, en algunos casos, es equivalente a la dureza carbonatada y es la que produce incrustaciones.

### **2.3 Importancia y niveles adecuados de dureza en aguas de uso doméstico e industrial**

La dureza en el agua afecta algunas de las actividades que se realizan en el hogar, por ejemplo en el lavado de ropa y de utensilios de cocina, reduciendo la efectividad del detergente que se utiliza ya que el calcio forma un complejo con el tensoactivo del detergente que precipita en forma de grumos. El uso de agua dura para lavar la ropa también ocasiona que la ropa pierda su color y brillo antes de lo planeado. Otro problema que ocasiona la dureza del agua en los hogares es la formación de una incrustación en las tuberías y excusado, reduciendo el área de paso. Estos problemas reducen la vida útil de estos equipos hasta un 30% (Eckhard, 2012 y Marshall, 2001).

En la industria, la dureza ocasiona graves problemas cuando la incrustación que se forma en los tubos por donde se transporta el agua reduce de manera importante la eficiencia de los equipos. En el caso de las calderas, la eficiencia térmica se reduce hasta un 7% y, adicionalmente, las operaciones de mantenimiento se deben realizar con mayor frecuencia lo cual implicar un costo recurrente para recuperar la eficiencia térmica de la caldera.

Un contaminante específico puede ser perjudicial en diversas operaciones industriales. En este caso el calcio y el magnesio son los principales contaminantes que forman incrustaciones en la mayoría de los

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

abastecimientos de agua cruda. Casi todos los tratamientos para agua de calderas tienen como objetivo principal evitar o reducir la formación de los depósitos de calcio y magnesio. Estos dos iones producen, sobre la superficie de transferencia térmica y otras partes internas del sistema de calderas, depósitos voluminosos y pesados, que varían desde incrustaciones duras hasta precipitados suaves. Si en una caldera se utiliza agua de alimentación no tratada, en un lapso muy corto, las superficies de transferencia de calor se cubren con incrustaciones de sulfato de calcio (que produce un depósito duro y cristalino) y el carbonato de calcio, que puede existir ya sea como depósito suave o como capas duras. El carbonato de calcio es uno de los principales constituyentes de los depósitos en los sistemas de precalentamiento. Las sales de magnesio, tales como el silicato de magnesio y el hidróxido de magnesio, generalmente forman depósitos suaves y lodo. Estos depósitos entre otros provienen de la dureza, interfieren gravemente con la transferencia de calor y reducen la eficiencia térmica. Si no se evitan o eliminan a intervalos apropiados, se producirán fallas frecuentes en la tubería (Neira, 2006).

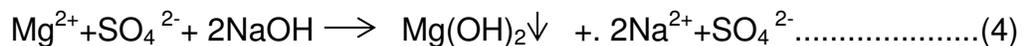
## **2.5 Ablandamiento por precipitación química**

El principal objetivo del ablandamiento por precipitación química es reducir los niveles de calcio y magnesio llevando a cabo las reacciones que permitan la formación de compuestos no solubles de los iones mayormente responsables de la dureza. Esto se puede llevar a cabo mediante la adición de uno de los siguientes reactivos o bien con una mezcla de 2 de ellos, estos

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

reactivos son: hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de calcio (CaOH) y/o carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

El ablandamiento con hidróxido de sodio es un proceso rápido y la cantidad de lodos generada es proporcional al contenido de dureza presente en el agua. Las reacciones químicas que se muestran a continuación ocurren para la precipitación química de calcio y magnesio con la adición de NaOH.



El proceso implica las siguientes etapas: mezclado rápido, coagulación-floculación, sedimentación, re-carbonatación, segunda sedimentación y filtración. Si el valor de pH del agua ablandada es ajustado con ácido mineral en lugar de dióxido de carbono, los procesos de re-carbonatación y sedimentación secundaria se pueden omitir.

Los iones de calcio pueden ser eliminados efectivamente a pH igual a 10.3, mientras que la precipitación de los iones magnesio requieren un incremento de pH hasta 12. Estas dos condiciones se obtienen sin ningún problema mediante la adición de hidróxido de sodio, por esta razón se selecciona la precipitación química con este reactivo.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## 2.6 Adsorción

### 2.6.1 Definición y tipos de adsorción

La adsorción es un proceso utilizado en el tratamiento de agua para consumo humano, se utiliza para la remoción de compuestos químicos orgánicos que producen sabor y olor, coloración por la presencia de compuestos orgánicos de origen natural y sintéticos, y para eliminar subproductos de desinfección. Algunos constituyentes inorgánicos que representan un peligro para la salud (e.g. perclorato, arsénico y metales pesados) son removidos mediante procesos de adsorción.

La adsorción es una operación de transferencia de masa en la cual la sustancia (adsorbato) presente en la fase líquida o gaseosa es adsorbida o acumulada en la fase sólida (adsorbente). Durante el proceso de adsorción, las especies presentes en el efluente (líquido o gas) son transportadas dentro del adsorbente granular sólido por difusión y después son adsorbidas en la superficie interna del adsorbente. Las especies disueltas son concentradas en la superficie del sólido por una reacción química (quimisorción) o atracción física (adsorción física) en la superficie.

La adsorción se clasifica en física o química dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. La adsorción física es un fenómeno reversible, que resulta de las fuerzas intermoleculares de atracción débiles tipo Van de Waals entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato. Las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la interfase.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

Esta adsorción ocurre a bajas temperaturas y se caracteriza por ser exotérmica con un calor de adsorción muy similar al calor latente de condensación.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

**TABLA IV.** Comparación de los mecanismos de adsorción (Sharpe, 2004).

<b>PARÁMETRO</b>	<b>ADSORCIÓN FÍSICA</b>	<b>ADSORCIÓN QUÍMICA</b>
Uso en tratamiento de aguas	Es el mecanismo de adsorción preferido.	Se utiliza raramente para tratamiento de aguas.
Velocidad del proceso	Limitado por la transferencia de masa.	Variable.
Tipo de enlace	Ocurre en sitios no específicos, las interacciones principales son por fuerzas de van der Waals, condensación de vapor.	Sucede en sitios específicos, formación de un enlace químico en la superficie.
Tipo de reacción	Reversible y exotérmica.	Típicamente no reversible, endotérmica.
Calor de Adsorción	4-40 kJ/mol	>200 kJ/mol

La adsorción química se debe a una interacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato, se caracteriza porque generalmente ocurre a altas temperaturas (> 200°C) y con una elevada energía de activación (10-100 kcal/g-mol); involucra enlaces químicos y por lo general, es irreversible; el calor de adsorción es alto y muy similar al calor de una reacción química. Además, este tipo de adsorción es muy específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

la superficie del adsorbente. En la Tabla IV se muestra una comparación entre fisisorción y quimisorción.

En la adsorción física, el adsorbato está adsorbido debido a las fuerzas de atracción electrostáticas y excluyen enlaces covalentes con la superficie. La adsorción física es menos específica para los compuestos que se van a adsorber en la superficie, tiene fuerzas más débiles de enlace, opera por arriba de largas distancias (formación de multicapas) y es reversible en oposición a la adsorción química.

### **2.6.3 Habilidad de adsorción de compuestos inorgánicos**

Actualmente se han desarrollado estudios acerca de la adsorción de diferentes compuestos inorgánicos, como: Hg, Ag, Pb, Cr, Cd, Ni, Zn, Li, etc. por medio de adsorción en carbón activado obtenido a partir de diferentes residuos lignocelulósicos. Estos estudios han concluido que estos carbones activados han resultado tener capacidades de remoción comparables con carbones activados comerciales (Dias *et. al*, 2007). Otro tipo de adsorbentes que han cobrado importancia en los últimos años son aquellos que se originan a partir de la utilización de un residuo lignocelulósico modificado químicamente. Por ejemplo, Marshall y Wartelle (1999) realizaron un estudio acerca de adsorbentes obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos (bagazo de caña de azúcar, hojas de nuez de macadamia, cáscara de arroz, hojas de semilla de algodón, cáscara de maní, cáscara de frijol de soya, hojas de almendra, cáscaras de almendra, hoja de nogal inglés y hoja de nogal negro) y se

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

encontró que el mejor adsorbente para remover  $\text{Cu}^{2+}$  es el obtenido a partir de la cáscara de frijol de soya, reportando una capacidad de adsorción de hasta 1.44 mmol de  $\text{Cu}^{2+}$ / g (Marshall y Wartelle, 1999).

El principal componente de estos residuos lignocelulósicos es la celulosa (presente en un 60% aproximadamente) y con el ácido cítrico puede formar un enlace éster entre los grupos carboxílicos del ácido cítrico y los grupos alcohol primario de la celulosa. De esta forma, el residuo lignocelulósico es funcionalizado con grupos carboxílicos y se convierte en un adsorbente de especies catiónicas presentes en efluentes acuosos.

Además de la funcionalización, la celulosa es el biopolímero más abundante en la tierra y también es un constituyente incluido en materiales que se utiliza en la industria textil, farmacéutica, productos de limpieza, etc. En particular, el algodón está compuesto en un 80% por celulosa (Fan, 2011) y presenta buenas propiedades de estabilidad térmica ya que puede soportar temperaturas de hasta 200°C y pH menores que 2 (Thanh y Lam, 2009).

La habilidad de adsorción de algunos compuestos requiere la consideración de la suma de las interacciones que a continuación se presentan. Para la adsorción de las especies iónicas en la superficie del adsorbente, el mecanismo más importante es la atracción electrostática, que es altamente dependiente del pH y la fuerza iónica. La atracción electrostática se debe a la carga neta de la superficie de los adsorbentes y a las características de la solución (Yang, 2003).

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

### 2.6.4 Isotermas de Equilibrio

La selección de un adsorbente apropiado para una separación de un contaminante específico es un problema complejo. El principio básico para la elección de un adsorbente adecuado es el comportamiento de la isoterma de equilibrio que indica la relación de equilibrio entre la concentración en el equilibrio y la capacidad de adsorción. Otros factores importantes para el diseño de los procesos de separación por adsorción son: la regeneración del adsorbente, la cinética de adsorción/desorción y la longitud del lecho empacado en caso de sistemas de adsorción en continuo.

Las isotermas de equilibrio se obtienen exponiendo una cantidad conocida de adsorbato en un volumen de lecho conocido o de solución, para varias dosis del adsorbato. Al final del periodo de equilibrio, la concentración del adsorbato en fase acuosa es medida y la capacidad de adsorción en el equilibrio es calculada mediante la siguiente expresión, que representa el balance de masa para el proceso.

$$q_e = \frac{V}{M} (C_o - C_e) \quad (5)$$

donde:

$$q_e = \text{concentración del adsorbato en el equilibrio en el adsorbente, } \frac{mg}{g}$$

$$C_o = \text{concentración inicial del adsorbato en fase acuosa, } \frac{mg}{L}$$

$$C_e = \text{concentración en el equilibrio del adsorbato en fase acuosa, } \frac{mg}{L}$$

$V =$  Volumen de la fase acuosa,  $L$

$M =$  Masa del adsorbente,  $g$

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

### 2.6.5 Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir es usada para describir el equilibrio entre la superficie del adsorbente y la solución del adsorbato, como un equilibrio de las especies (Fan, 2011). La reacción expresada en la ecuación 6 describe la relación entre el sitio vacante de la superficie del adsorbente y las especies del adsorbato en la interfase.



donde:

$S_v$  = sitios vacantes en la superficie del adsorbente,  $mmol/m^2$

$A$  = Especies del adsorbato en solución,  $mmol$

$SA$  = Adsorbato en los sitios de la superficie,  $mmol/m^2$

En la expresión de Langmuir se asume que la reacción tiene un cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}^0$ ) para todos los sitios, es por eso que el modelo de Langmuir asume que la acumulación de adsorbato ocurre en una monocapa. La ecuación del equilibrio se puede escribir como:

$$K_{ads} = \frac{SA}{S_v C_A} = e^{-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}} \quad (7)$$

donde:

$K_{ads}$  = Constante de equilibrio de Langmuir,  $\frac{L}{mg}$

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

$C_A =$  Concentración en el equilibrio del adsorbato A en solución,  $\frac{mg}{L}$

$\Delta G_{ads}^{\circ} =$  Cambio de energía libre de Gibbs para la adsorción,  $\frac{J}{mol}$

$R =$  Constante universal del los gases,  $8.314 \frac{J}{mol K}$

$T =$  Temperatura Absoluta, K (273 + °C)

A partir de la ecuación 5 se puede expresar la cantidad de adsorbato añadido en la superficie del adsorbente, mediante la siguiente expresión:

$$q_A = \frac{Q_M b_A C_A}{1 + b_A C_A} \quad (8)$$

donde:

$q_A =$  Concentración del adsorbato A en el adsorbente en el equilibrio,  $\frac{mg}{g}$

$C_A =$  Concentración del adsorbato A en solución,  $\frac{mg}{L}$

$Q_M =$  Máxima concentración de adsorción, mg/g

$b_A =$  Constante de adsorción de Langmuir, L/mg

Si se arregla la ecuación 8 en su forma lineal, queda expresada de la siguiente forma:

$$\frac{C_A}{q_A} = \frac{1}{b_A Q_M} + \frac{C_A}{Q_M} \quad (9)$$

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

Con la gráfica  $\frac{C_A}{q_A}$  versus  $C_A$  se obtiene una línea recta con una pendiente de  $\frac{1}{Q_M}$  y una intersección en  $\frac{1}{b_A Q_M}$ . Estos valores pueden ser utilizados para determinar los parámetros de las isotermas de Langmuir.

### 2.6.6 Isotherma de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich fue propuesta originalmente como una ecuación empírica y es utilizada para describir la adsorción en adsorbentes heterogéneos. Enseguida se muestra la expresión para la isoterma de Freundlich.

$$q_A = K_A C_A^{1/n} \quad (10)$$

donde:

$$K_A = \text{Parametro de capacidad de adsorción de Freundlich, } \left(\frac{mg}{g}\right)(L/mg)^{1/n}$$

$$\frac{1}{n} = \text{Parametro de intensidad de adsorción de Freundlich, adimensional}$$

La forma linealizada de la isoterma de Freundlich esta expresada como:

$$\log(q_A) = \log(K_A) + \left(\frac{1}{n}\right) \log(C_A) \quad (11)$$

Una gráfica log-log de  $q_A$  versus  $C_A$  puede ser utilizada para obtener la pendiente y la intersección de una línea recta para obtener los parámetros de la isoterma de Freundlich.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

La isoterma de Freundlich es consistente con la termodinámica de la adsorción heterogénea. La ecuación de Freundlich puede ser derivada utilizando la ecuación de Langmuir para describir la adsorción en los sitios de una energía libre de Gibbs considerando los 2 siguientes supuestos: (1) la energía de los sitios de adsorción sigue la distribución de Boltzman y se representa por  $\Delta H_M^\circ$  y, (2) el cambio de entropía incrementa linealmente cuando la entalpia del sitio incrementa  $-\Delta H_{Ads}^\circ$  y la constante de proporción es r.

### 2.6.8 Cinética de adsorción y curva de ruptura

La cinética de adsorción está caracterizada por cuatro pasos, como se muestra enseguida.

1. El transporte del adsorbato desde la solución líquida en la capa hidrodinámica, localizada alrededor de la partícula.
2. El transporte a través de la capa límite y la superficie del adsorbente, en términos de la película de difusión o la difusión externa.
3. El transporte dentro de la partícula del adsorbente (en términos de la difusión intrapartícula o la difusión interna) por la difusión del líquido en el poro (difusión en el poro) y/o por la difusión en el estado adsorbido a través de la superficie interna (difusión superficial).
4. Interacción energética entre las moléculas del adsorbato y los sitios de la adsorción final.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

De todos los pasos anteriores, se asumen que el primer y cuarto paso son los más rápidos y la velocidad total del proceso de adsorción está controlada por la difusión en la película y/o difusión intrapartícula. Las diferencias básicas entre la difusión en la película de la interfase adsorbato-solución y la difusión intrapartícula consiste en la dependencia de estos factores con las condiciones hidrodinámicas, particularmente la velocidad de agitación o la velocidad de flujo en los adsorbedores empacados.

Algunos autores han propuesto diferentes modelos para describir la cinética de adsorción (Foo y Hameed, 2010), los modelos empíricos de pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden son los desarrollados por Lagergren y Ho-Mackay, respectivamente. La ecuación que representa el modelo de pseudo-primer-orden tiene la forma de la ecuación 14:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t) \quad (14)$$

Donde  $k_f$  es la constante de velocidad del modelo de pseudo-primer-orden. Después de integrar aplicando las condiciones de frontera  $q_t = 0, t = 0$  y  $q_t = q_t, t = t$ , la ecuación se convierte en:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_f t}{2.303} \quad (15)$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio y la capacidad de adsorción a cualquier tiempo, respectivamente.

La expresión para la ecuación de pseudo-segundo orden es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s(q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

Donde  $k_s$  es la constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo-orden. Después de integrar aplicando las condiciones de frontera  $q_t = 0, t = 0$  y  $q_t = q_t, t = t$ , la ecuación 16 se convierte en

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (17)$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio y la capacidad de adsorción a cualquier tiempo respectivamente. El producto  $k_2 q_e^2$  es la velocidad inicial de adsorción representada por  $h = k_2 q_e^2$ . Los parámetros cinéticos para este modelo son calculados de la pendiente y la ordenada al origen de una línea recta ajustada a los datos generados al graficar  $\frac{t}{q_t}$  vs  $t$ .

Existen otros 3 tipos de modelos, el modelo de difusión en la película, el modelo de difusión por el tamaño de poro y el modelo de difusión dentro de la partícula. Para evaluar el coeficiente de transferencia de masa externo y utilizar el modelo de difusión de la película comúnmente se utilizan 2 modelos el Furusawa-Smith y Mathews-Weber. El primer modelo está limitado por la región lineal de Langmuir y el segundo toma en cuenta los 2 puntos del decaimiento cuando la curva tiende a cero.

Entre las consideraciones que se tiene que hacer para utilizar el modelo de Furusawa-Smith se encuentra que las partículas del adsorbente son esféricas, en el caso de las telas de celulosa se considera que son cilindros por lo que este modelo no se puede aplicar. En este modelo también se considera que el promedio de la masa del soluto adsorbida en el adsorbente puede ser representada por la ecuación de Langmuir, por lo que solo se ha de considerar

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

si las isothermas de equilibrio de adsorción para el adsorbente en estudio tienen comportamiento de monocapa.

El modelo en el que se considera que la difusión por el tamaño de poro es la etapa controlante no se puede aplicar a este sistema ya que las telas de algodón no son un material poroso.

Weber y Morris presentaron en 1962 el modelo de difusión intraparticular este modelo se puede aplicar de tres maneras diferentes cuando se gráfica  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  (Wu, 2009)

- Cuando se obtiene una línea recta que pasa por el origen de la gráfica.
- Si se obtienen varias líneas rectas sobre el comportamiento de la gráfica, se considera que hay tres etapas que están involucradas en el proceso de adsorción, la primera etapa que es la adsorción externa o instantánea que ocurre en el primer paso; en el segundo paso ocurre la adsorción gradual donde la difusión dentro de la partícula está controlando, las variaciones en el tiempo para que se pueda cumplir este paso pueden verse influenciadas por la temperatura, la concentración del soluto y el tamaño de partícula del adsorbente, y en el último paso se alcanza el equilibrio.
- Si se obtiene una línea recta que no pasa por el origen. La intersección positiva con el eje de las ordenadas indica que la adsorción ocurre en un corto periodo de tiempo.

En un sistema líquido-sólido, la ecuación que describe la capacidad de atrapamiento del soluto en la partícula  $F$ , puede variar en función de:

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

$$\frac{D_0 t^{0.5}}{r^2} \quad (18)$$

De aquí que hay una relación lineal entre  $F$  y  $t^{0.5}$  para la mayoría de los procesos de adsorción.  $F$  puede ser definida como (Debbaudt et al., 2004):

$$F = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (19)$$

La velocidad de difusión del soluto en la partícula puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$k_i = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (20)$$

La forma lineal es:

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (21)$$

La curva de la cinética es encontrada de la forma:

$$c = f(t) \quad (22)$$

Donde,  $c$  es la concentración y  $t$  es el tiempo. Durante el proceso de adsorción, la concentración va disminuyendo desde el valor inicial, hasta el valor de la concentración en el equilibrio. El balance de masa en función del tiempo es:

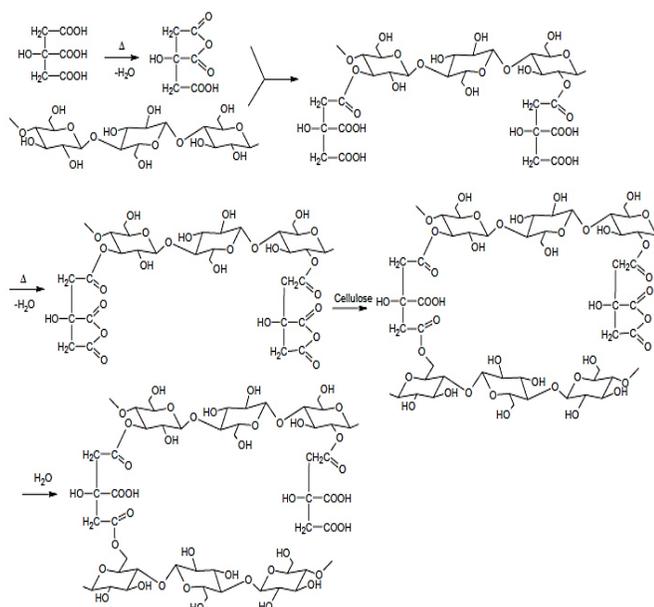
$$\bar{q}(t) = \frac{V_L}{m_A} [C_0 - c(t)] \quad (23)$$

Para seleccionar el modelo específico cinético que se ajusta a los datos experimentales se debe verificar que la hipótesis formulada acerca del transporte se cumple y es coherente con lo que se predice en el modelo cinético. Este ajuste proporciona información acerca del mecanismo de adsorción y los valores de los parámetros de transporte.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## 2.7 Estudio del algodón como adsorbente

El algodón constituido principalmente por celulosa, no es un adsorbente efectivo de cationes presentes en agua (García y Rangel, 2009), ya que la superficie del algodón no posee grupos funcionales adecuados en los que se puedan anclar la especie catiónica. Sin embargo, se ha demostrado que una modificación química de la superficie del algodón favorece la adsorción de cationes metálicos (*e.g.* cobre) en solución (Marshall et al., 2007). Esta modificación se produce cuando la celulosa que lo compone en un 80% (Fan, 2011) puede reaccionar con algunos ácidos débiles para originar grupos ácidos. Se ha reportado que el ácido cítrico puede ser usado para la incorporación de grupos carboxílicos de manera covalente en residuos lignocelulósicos (Thanh y Lam, 2009). La reacción química se lleva a cabo de la siguiente manera: el ácido cítrico anhídrido reacciona con los grupos hidroxilo primarios de la celulosa y forma un enlace covalente tipo éster. Esta reacción se describe en la Figura 1 en la que se muestra el mecanismo de reacción de la celulosa del algodón con el ácido cítrico.



**Figura 1.** Reacción termoquímica de la celulosa del algodón y ácido cítrico  
(Thanh y Lam, 2009)

En el 2009, Thanh y Lam estudiaron el efecto de la modificación de ácido cítrico en la celulosa para la remoción de Pb(II) y Cd(II). En este trabajo se muestra que la modificación que presenta la mayor remoción de los metales se efectúa a una temperatura de 120 °C durante 12 h y con una relación másica celulosa/ácido cítrico de 1:3. La capacidad de adsorción, alcanzada para estas condiciones, es de 255 mg de Pb (II)/g de adsorbente (Thanh y Lam, 2009) pero no reportan cinéticas de adsorción ni una cuantificación de grupos funcionales antes y después de las modificaciones del algodón con ácido cítrico. No obstante, estos resultados claramente indican que hay un potencial alto de incorporación de grupos carboxílicos para la adsorción de cationes presentes en solución acuosa.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

En el 2011 Fan y colaboradores utilizaron ácido cítrico para llevar a cabo modificaciones en otros desechos lignocelulósicos como la cáscara de coco y la cáscara de bagazo (el bagazo es el remanente de la fruta después de exprimirla). La modificación de cáscara de coco con ácido cítrico alcanzó una remoción del 27% de dureza del agua (valor inicial de 116 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ ), la cual puede ser asociada a la modificación química para incorporar grupos carboxílicos a la superficie de la cáscara. Cuando se lleva a cabo la modificación en cáscara de bagazo con ácido cítrico se obtiene una disminución de 24% de dureza (valor inicial de 116 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ ) al poner en contacto el adsorbente obtenido con una solución de agua dura (Fan, 2011). Esta disminución también se puede explicar de manera análoga a la modificación de cáscara de coco con ácido cítrico. Sin embargo, en esta publicación solo se describe como se hace la modificación química y cuáles son los resultados que se obtienen en cuanto a porcentaje de remoción, en este documento no se reportaron isothermas de adsorción, cinéticas de adsorción ni proponen un mecanismo adsorción.

Marshall y colaboradores (1999) llevaron a cabo la modificación de cáscara de frijol de soya con ácido cítrico para la adsorción de metales. En este trabajo se reporta el incremento de grupos carboxílicos en las cáscaras del frijol después de la modificación, alcanzando una capacidad de adsorción de 1.7 mmol de  $\text{Cu(II)}$ /g de adsorbente (Marshall, 1999), reafirmando con esto la utilización del ácido cítrico como agente modificador.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

En general se ha encontrado que la modificación química de residuos lignocelulósicos (e.g. cáscara de coco y telas de algodón) permite la incorporación de grupos funcionales en la superficie del material, y estos grupos carboxílicos son capaces de adsorber especies cargadas positivamente como el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  presentes en solución acuosa.

## 2.8 Reacción de esterificación

Los ácidos carboxílicos pueden presentar reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo cuando están como ácidos, el ácido cítrico es un ácido tricarboxílico que reacciona con los alcoholes primarios que contiene la celulosa para formar un éster, a esta reacción se le conoce como esterificación de Fischer.

El ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico) es un ácido triprótico, cuyos valores de  $\text{pK}_a$  son 3.15, 4.77 y 6.44. El ácido cítrico descrito como un polvo cristalino ortorrómbico, no tóxico, de bajo costo, su solubilidad en agua es de 133 g/100 mL a 25 °C, puede ser extraído de frutos cítricos y desechos de piña, o puede ser producido industrialmente por fermentación de melaza (INECC, 2014).

La celulosa es el biopolímero más abundante en la naturaleza, se encuentra especialmente en la madera y es el principal componente del algodón. Una unidad de celulosa está hecha de un número grande de unidades de glucosa unidas por un átomo de oxígeno, cada unidad de glucosa contiene

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

tres grupos hidroxilos uno de ellos está unido a un carbón primario y los otros 2 carbonos secundarios (Tarchevsky, 1999).

Debido a las características de la celulosa y el ácido cítrico se puede llevar a cabo una esterificación de acuerdo a la reacción de Fischer. El ácido cítrico ha sido utilizado desde 1991, para mejorar las propiedades de la celulosa y algunas proteínas en aplicaciones textiles (Reddy y Yang, 2010)

La reacción de esterificación de la celulosa con ácido cítrico para aplicaciones en el campo de la adsorción también ha sido recientemente estudiada, algunas metodologías que se han propuesto son las que presentan Marshall y Wartelle (1999); Thanh y Lam (2009); Cerino et al., (2013); etc. En estos trabajos se considera utilizar una concentración de 0.6 M para la solución de ácido cítrico y una temperatura de reacción de 120°C. Sin embargo, en las metodologías que se proponen para llevar a cabo la modificación no hay un diseño de experimentos para la selección de las condiciones de dicha modificación.

En este trabajo de investigación se evaluó el uso de celulosa de telas de algodón modificada químicamente con ácido cítrico para la remoción de dureza presente en agua potable que se suministra a las industrias de Monterrey.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## 2.9 Hipótesis

La incorporación de grupos carboxílicos en las telas de celulosa permite la adsorción selectiva de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , como etapa de refinación en un proceso combinado con ablandamiento por precipitación química disminuyendo la dureza total del agua hasta alcanzar una concentración menor que 2 mg/L.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## **2.10 Objetivos**

### **2.10.1 Objetivo General**

Obtener un adsorbente mediante la modificación química de telas de algodón para la eliminación selectiva de la dureza total presente en agua.

### **2.10.2 Objetivos Específicos**

1. Determinar pH, sólidos disueltos totales (SDT) y dureza total del agua de un pozo que abastece una industria en la ciudad de Monterrey, Nuevo León.
2. Modificar las telas de algodón con ácido cítrico de acuerdo a un diseño factorial con puntos centrales.
3. Caracterizar las telas de algodón antes y después del tratamiento químico.
4. Realizar experimentos de adsorción-desorción de calcio en lote y en continuo con las telas de algodón modificada.
5. Llevar a cabo experimentos de ablandamiento del agua de pozo por precipitación química acoplado con adsorción con telas de algodón modificadas químicamente.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

#### 3.1 Diseño de experimentos para la modificación

La modificación química de las telas de algodón (compuesto principalmente por celulosa) se hizo de acuerdo al análisis crítico de la literatura y se describe a continuación. Primero se cortaron trozos de 1 cm<sup>2</sup> y se pesaron 2.5 g de tela de algodón. Después se pesó la masa de ácido cítrico correspondiente al experimento y se disolvió en 100 mL de agua desionizada a 60°C, este volumen de agua es suficiente para embeber las telas y permitir una impregnación homogénea. Posteriormente la tela sumergida en la solución de ácido cítrico se sometió a un proceso de evaporación hasta humedad mínima, este proceso se lleva a cabo poniendo la solución y la tela en una parrilla de calentamiento a una temperatura de 80 °C y agitación constante. Enseguida se introdujo la tela impregnada con ácido cítrico en una mufla a la temperatura de secado correspondiente según el número de experimento.

Transcurrido el tiempo de reacción seleccionado, el adsorbente modificado se lavó con agua desionizada a 50°C hasta que el ácido cítrico remanente desaparezca. Para comprobar que esto sucede se utilizó el indicador rojo congo, que a pH de 7 se torna rojo y a pH por debajo de este valor se torna morado. La tela modificada se lavó hasta que una muestra de la solución de lavado utilizada se tornara roja. Para terminar la modificación, la

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

tela lavada se llevó a una etapa de secado a 70°C por 24 h y después se almacenó en un desecador.

Para la encontrar las condiciones más adecuadas para la modificación del adsorbente, se diseñó un conjunto de experimentos cuyos factores seleccionados fueron la temperatura de la reacción de esterificación (°C), el tiempo de reacción (h), y la relación másica entre el ácido cítrico y la fibra de algodón (TABLA V). La variable respuesta elegida para el diseño de experimentos fue la capacidad de adsorción de calcio.

**TABLA V.** Codificación para el diseño de experimentos.

VARIABLE INDEPENDIENTE	CODIGO	DE NIVELES		
		-1	0	+1
	FACTOR	Valores actuales		
Temperatura (°C)	A	100	110	120
Tiempo de reacción (h)	B	6	8	10
Relación másica (g/g)	C	0.13	0.73	1.34

Con estos valores se eligió un diseño experimental central compuesto  $2^3$  (cada experimento por duplicado) y 3 réplicas para los puntos centrales. Este tipo de diseño experimental permite probar y estimar independientemente los 3 factores mediante el análisis de la varianza, además de evaluar los efectos de interacción y encontrar una superficie de respuesta para determinar las mejores

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

condiciones de la modificación química para maximizar la capacidad de adsorción de calcio.

### 3.2 Cuantificación de grupos ácidos

La determinación de la cantidad de grupos ácidos totales que hay en el adsorbente modificado se realizó mediante titulaciones potenciométricas. En estos experimentos se pesaron 0.3 g del adsorbente y se colocaron en un tubo de plástico que contenía 25 ml de una solución de  $\text{NaHCO}_3$  a 0.1 N. Esta suspensión se mantuvo a  $25^\circ\text{C}$  y 150 rpm durante 24 h. Posteriormente, la fibra se separó por filtración y el filtrado se tituló con  $\text{HCl}$  0.1 N anotando el valor del pH después de cada adición del titulante. Para disminuir el efecto de desplazamiento del equilibrio en la reacción de titulación, por la concentración de  $\text{CO}_2$  presente en el ambiente, la adición del ácido y la lectura del pH se hacen en un tiempo no mayor a 1 minuto. Con el volumen del punto final de la titulación de la alícuota, se calcula la cantidad de grupos ácidos utilizando la ecuación 24.

$$GA = \frac{V_B N_B - N_A V_F \left(\frac{V_T}{V_M}\right)}{M} \quad (24)$$

donde:

$GA =$  Cantidad de grupos ácidos en el adsorbente en meq/g

$V_B =$  Volumen de base en ml ( $\text{NaHCO}_3$ )

$V_F =$  Volumen final obtenido por la titulación potenciométrica en ml

$N_B =$  Normalidad de la base ( $\text{NaHCO}_3$ )

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

$N_A$  = Normalidad del titulante en ml (HCl)

$V_T$  = Volumen total de la base utilizada en mL ( $\text{NaHCO}_3$ )

$V_M$  = Volumen de la muestra para la titulación potenciométrica en ml

$M$  = Masa del adsorbente en gramos

### **3.3 Distribución de carga superficial y punto de carga cero**

Para llevar a cabo la determinación del punto de carga cero del adsorbente, las constantes de disociación y la densidad de los grupos funcionales del adsorbente se llevaron a cabo titulaciones potenciométricas con experimentos independientes como se describe a continuación. Se pesaron 30 mg del mejor adsorbente y se adicionó una determinada cantidad de HCl o NaOH ambos 0.1 N (ver Tabla VI), luego se completó hasta un volumen de 25 mL con una solución de NaCl 0.1 N. Las muestras se cerraron y se mantuvieron en agitación a 150 rpm y 25°C por 24 h. Transcurrido ese periodo, se midió el pH de todos los experimentos. Para determinar la distribución de carga superficial neta, se realizó el mismo procedimiento pero sin agregar ninguna masa de adsorbente al experimento control.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

**TABLA VI.** Volumen adicionado de ácido o base para las muestras de titulaciones potenciométricas.

Corrida	HCl 0.1 N (mL)	Corrida	NaOH 0.1 N (mL)
1	8	11	0.2
2	6	12	0.4
3	4	13	0.8
4	2	14	1.2
5	1.6	15	1.6
6	1.2	16	2
7	0.8	17	4
8	0.4	18	6
9	0.2	19	8
10	0		

### 3.4 Grupos funcionales y sus constantes de disociación

Los grupos funcionales incorporados a las telas de algodón tienen diferentes constantes de disociación. Estos grupos funcionales provienen del ácido cítrico y sus constantes de disociación deben ser similares al agente modificante. Para establecer una relación matemática que permita la estimación de la cantidad de grupos funcionales y sus constantes de disociación se utiliza la expresión deducida por García-Reyes y colaboradores (2009). Esta ecuación

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

considera la reacción de disociación de los grupos, estableciendo  $k_a$  como la constante de disociación y la condición de electroneutralidad que se alcanza con las titulaciones potenciométricas. La ecuación 25 puede ser utilizada para estimar la cantidad de grupos y sus constantes de disociación.

$$[OH^-]_{agregado} = \sum_{j=1}^n \left( \frac{b_j * X}{1 + \frac{[H^+]}{k_{aj}}} \right) + \frac{k_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (25)$$

donde:

$k_w$  = Constante de disociación del agua,  $1 \times 10^{-14}$

$b_j$  = Cantidad de grupos funcionales,  $\frac{mol}{g}$

$X$  = Masa del adsorbente por volumen de la muestra, g/L

$[H^+]$  = Concentración de iones hidronio, mol/L

$[OH^-]$  = Concentración de iones hidroxilo, mol/L

Los puntos experimentales de las titulaciones potenciométricas independientes se comparan con un ajuste que se realiza utilizando el método de regresión por mínimos cuadrados para obtener las constantes de disociación y la cantidad de cada uno de los grupos presentes en el adsorbente obtenido.

La metodología para obtener los datos de las constantes de disociación de los grupos del adsorbente es la que se utiliza para la obtención del punto de carga cero, solo con la modificación de que no se compara con el blanco, sino que se utiliza directamente la medida de pH para hacer la determinación.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

### 3.5 Identificación de grupos funcionales en el adsorbente por FTIR

Para identificar los grupos carboxílicos incorporados a las telas de algodón después de la reacción de esterificación con ácido cítrico, se llevó a cabo un análisis de espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Las muestras sólidas fueron sometidas por triplicado a un barrido desde 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6 Cinéticas de adsorción

Para estudiar la cinética de la adsorción de calcio en las telas de algodón modificadas, un volumen de solución ( $V_L$ ) se puso en contacto con una masa definida del adsorbente ( $m_A$ ) en una solución preparada de calcio. Se tomaron alícuotas en periodos seleccionadas y se determinó la concentración de calcio por volumetría con EDTA. Se tomó en cuenta el volumen que se extrajo de la suspensión para estimar correctamente la capacidad de adsorción del calcio en el tiempo, en estos experimentos las alícuotas recolectadas representaron menos del 5 % del volumen de la solución inicial. Así mismo, se utilizan los tres modelos cinéticos previamente discutidos (el modelo de pseudo-primer-orden, el modelo de pseudo-segundo-orden y el modelo de difusión intraparticular) para obtener los parámetros cinéticos y compararlos con la literatura vigente. Para comparar la aplicabilidad de los diferentes modelos cinéticos a los que se ajustan los datos, se calcula una desviación estándar normalizada definida

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

### **3.7 Ablandamiento de agua por precipitación y adsorción acopladas**

Para el ablandamiento del agua por procesos combinados se utilizó agua proveniente de un pozo de una industria de la ciudad de Apodaca, Nuevo León. El agua de pozo contenía una cantidad de sólidos totales de 3150 mg/L, dureza total de 614 mg/g y pH 7. Para el ablandamiento del agua en la etapa de precipitación se utilizó una solución de NaOH (9.92 g/L), coagulante ultrion (2 ml/L) y floculante 8173 (2 ml/L). Se adicionó primero el coagulante y se agitó durante 3 minutos a 150 rpm, después se agregó NaOH en solución y el floculante, se agitó a 150 rpm por 5 min y, finalmente, se agitó a 40 rpm durante 10 minutos. Posteriormente, la suspensión se deja sedimentar por 30 minutos y enseguida se separan las fases por filtración a vacío usando papel filtro Whatman 52. El filtrado hasta aquí obtenido se sometió a un proceso de adsorción en continuo en columna (diámetro interno 19 mm, altura de lecho 90 mm, masa de adsorbente 4 g) empacada con el mejor adsorbente modificado y dicha columna se alimentó en flujo ascendente a una razón de 0.06 L/min. Se tomaron alícuotas al final de la etapa de precipitación y durante la operación en continuo en la etapa de adsorción para determinar la cantidad de calcio removida en cada etapa.

### **3.8 Cuantificación, manejo y disposición final de residuos**

Las etapas en las que se llevan a cabo los experimentos de las secciones anteriores generan residuos. La etapa de la modificación química de

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

las telas de algodón genera una mayor cantidad de residuos. A continuación se muestran las cantidades, descripción y clasificación del residuo generado en base a una unidad de masa del material adsorbente obtenido.

- Solución de ácido cítrico 0.8 l/g (Contenedor A)
- Solución de Rojo Congo 40 mL/g (Contenedor E)

Otra de las etapas en las que se generan residuos es en las pruebas de adsorción, ya que para obtener la concentración de calcio iónico se utilizan el método de titulación con un indicador de pH. A continuación se describen los residuos generados en el tiempo de duración del proyecto

- Solución de negro de eriocromo, cloruro de amonio, hidróxido de amonio y EDTA 1.8 L (Contenedor E).
- Solución de cloruro de calcio 1.5 L, se dispone en la tarja directamente
- Solución estándar de carbonato de calcio con pH controlado con ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y rojo de metilo 1 L (Contenedor E)
- Solución de negro de eriocromo 0.2 L (Contenedor E)

Para trabajar en el laboratorio como medida de seguridad se utilizan guantes, además de que se utiliza papel para limpiar derrames de sustancias químicas, estos residuos en conjunto se disponen en el contenedor clasificado como Basura Industrial y se genera 2.5 kg en la duración del proyecto.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 4.1 Condiciones para la modificación de las telas

La tabla VII muestra las corridas del diseño de experimentos que incluye un total de 19 experimentos (2 réplicas para cada punto) y 3 réplicas para el punto central. Los factores seleccionados para este estudio son la temperatura, tiempo de reacción y la relación másica del ácido cítrico/masa de algodón, mientras que la variable respuesta seleccionada es la capacidad de adsorción de calcio. En general se observa que la relación másica así como la temperatura son los factores que más influencia tienen sobre la capacidad de adsorción de calcio en las telas de algodón modificadas con ácido cítrico.

El análisis de varianza de los resultados experimentales permite visualizar que factor es más significativo en la modificación química de las telas de algodón. Mediante el valor de probabilidad (P), con un 95 % de nivel de confianza, se determina si un factor es significativo o no. En la TABLA VIII se muestran los valores de probabilidad y el valor del estadístico F de Fisher para cada uno de los factores, sus interacciones y cada factor al cuadrado.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

**TABLA VII.** Datos del diseño de experimentos.

Corrida	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Relación másica (ácido cítrico/algodón)	Capacidad de adsorción (mg/g)
1	100	6	0.13	6.17
2	100	6	0.13	7.62
3	120	6	0.13	11.09
4	120	6	0.13	11.75
5	100	10	0.13	9.28
6	100	10	0.13	8.19
7	120	10	0.13	10.05
8	120	10	0.13	8.83
9	100	6	1.34	15.59
10	100	6	1.34	12.03
11	120	6	1.34	21.45
12	120	6	1.34	23.87
13	100	10	1.34	13.07
14	100	10	1.34	15.17
15	120	10	1.34	20.56
16	120	10	1.34	17.75
17	110	8	0.73	7.66
18	110	8	0.73	6.61
19	110	8	0.73	4.41

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

TABLA VIII. Análisis de varianza de los datos obtenidos del diseño experimental para la modificación de telas de celulosa.

<b>Fuente</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media Cuadrática</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor P</b>
Modelo	531.89	66.49	28.26	<0.0001
A	91.35	91.35	38.83	<0.0001
B	2.78	2.78	1.18	0.30
C	276.47	276.47	117.51	<0.0001
AB	14.57	14.57	6.19	0.03
AC	18.73	18.73	7.96	0.02
BC	2.33	2.33	0.99	0.34
A <sup>2</sup>	124.44	124.44	52.89	<0.0001
ABC	6.25 E-06	6.25 E-06	2.66 E-06	0.99
Error Puro	23.53	2.35		

En la Tabla VIII se observa que los factores más significativos son la temperatura (codificada como A), la relación másica (codificada como C) y el término cuadrático de A ya que el valor de probabilidad (P) es menor que 0.0001 con un 95% de nivel de confianza. Con el valor del estadístico F de Fischer se puede deduce que el factor más importante es la relación másica; estos resultados son consistentes con la teoría porque los grupos funcionales del ácido cítrico participan directamente en la reacción de esterificación en la tela de algodón.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

El modelo que se obtiene para la representación del comportamiento de los datos de acuerdo a las interacciones de los factores, su aportación independiente y su aportación al cuadrado es significativo de acuerdo al valor de P que es menor a 0.001. El valor de la ecuación que se obtiene para el modelo que representa los experimentos se muestra en la ecuación 26.

$$GA = 6.26 + 2.39 A - 0.42 B + 4.16 C + 2.6750 - 0.95 AB + 1.08AC - 0.38 BC - 7.02 A^2 + 6.25 \times 10^{-04} ABC \quad (26)$$

En esta ecuación se consideran los tres factores, todas las interacciones que hay entre los tres y solo el efecto de A al cuadrado, se toman en cuenta de esta manera ya que son los factores más importantes. El término al cuadrado proviene de los experimentos centrales y es lo que proporciona la curvatura en la superficie de respuesta. En la Tabla IX se presentan los parámetros de precisión y desviación del modelo obtenido de la superficie de respuesta y se observa una precisión relativamente buena considerando la heterogeneidad de las telas de algodón.

En la Figura 2 se puede ver el gráfico del comportamiento de la capacidad de adsorción de calcio con el cambio en la temperatura y el tiempo de reacción. Este gráfico corresponde al adsorbente modificado con la máxima cantidad de ácido cítrico (1.34 g/g de tela). A un tiempo de 6 horas y un valor máximo de temperatura de 120°C se obtuvo la máxima capacidad de adsorción de calcio (23 mg/g) a 25°C y 150 rpm de agitación. Otros autores han reportado

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

también que la mejor temperatura para la modificación de residuos lignocelulósicos ocurre a 120°C (Marshall and Wartelle, 1999; Wartelle y Marshall, 2000; Marshall et al., 2001; Cerino, et al., 2013)

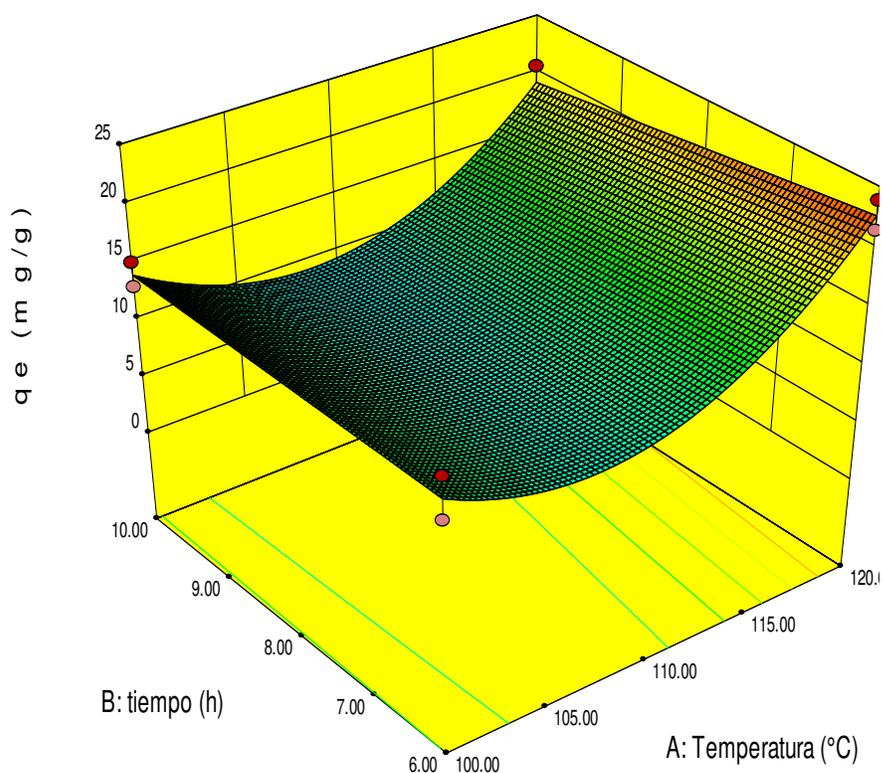
TABLA IX. Parámetros de precisión y desviación del modelo obtenido

<b>Parámetro Estadístico</b>	<b>Valor</b>
Desviación estándar	1.53
Coefficiente de variación	12.61
R <sup>2</sup>	0.85

En resumen, el diseño de experimentos indica que el factor más significativo para la esterificación de la celulosa con ácido cítrico (de acuerdo al valor de la F de Fisher del ANOVA) es la relación másica de ácido cítrico/algodón y la temperatura. Esto es congruente con los principios termodinámicos para que se lleven a cabo las reacciones, ya que en una reacción el reactivo limitante determina el rendimiento y, por otro lado, a mayor temperatura se alcanza la energía de activación requerida para llevar a cabo las reacciones endotérmicas. Las mejores condiciones para la modificación de telas de celulosa con ácido cítrico son 120 °C, 6 h de reacción y una relación másica agente modificador/tela de algodón de 1.34 g/g. A estas condiciones no se aprecia ningún daño en las propiedades de la tela y hay un menor grado de entrecruzamiento en los grupos carboxílicos, ya que este fenómeno ocurre

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

conforme aumenta el tiempo. Este menor grado de entrecruzamiento también posibilita disponibilidad de los grupos carboxílicos en la superficie de las telas de algodón para llevar a cabo el proceso de adsorción con calcio.



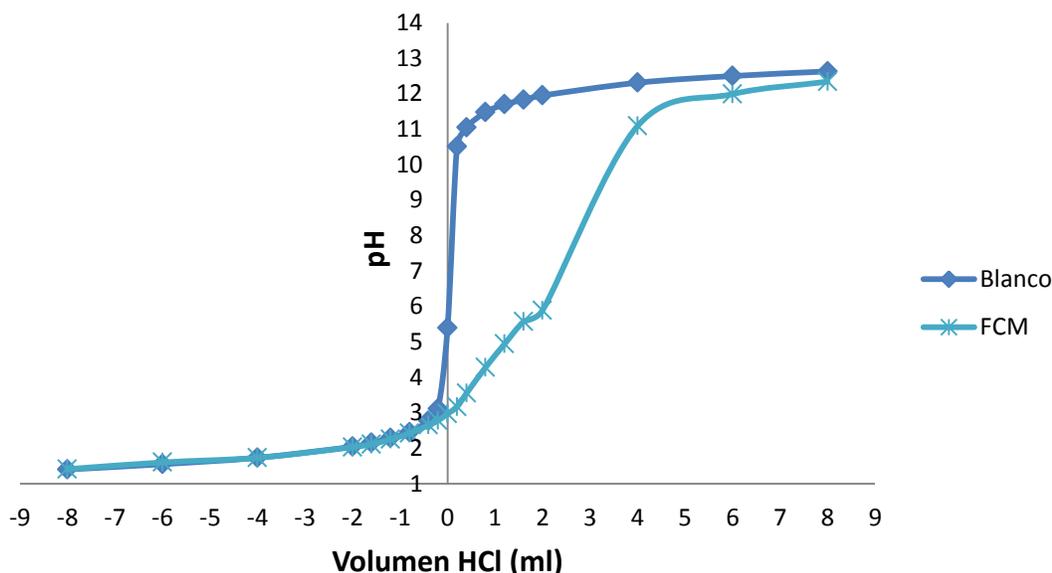
**Figura 2.** Superficie de respuesta de la modificación de las telas de algodón con ácido cítrico a una relación másica de 1.34 g/g.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## 4.2 Caracterización del adsorbente obtenido

### 4.2.1 Distribución de carga superficial y punto de carga cero

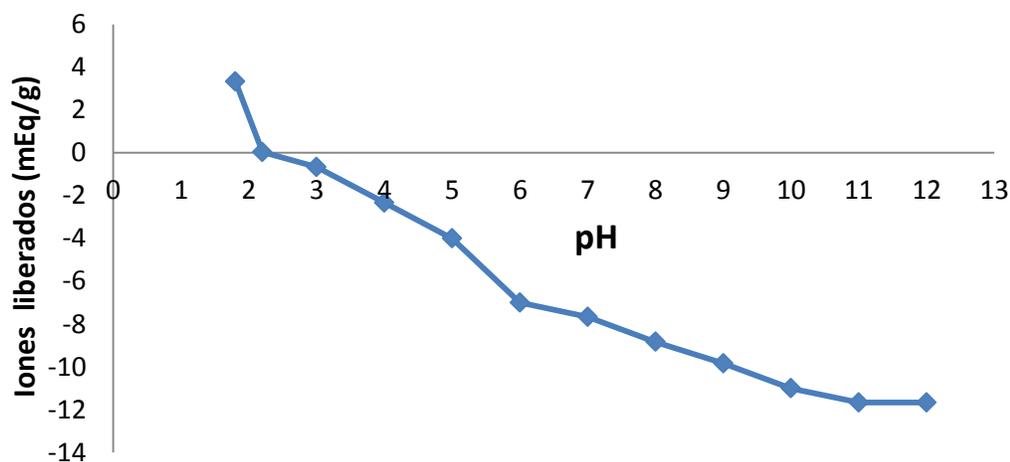
La distribución de carga superficial neta se obtuvo a partir de las pruebas de titulaciones potenciométricas. La Figura 3 muestra el valor de pH en el equilibrio del experimento control (sin adición de adsorbente modificado) y la prueba con las telas de algodón modificadas. La diferencia entre el volumen del titulante en el experimento control y la prueba con telas modificadas está asociada con la disociación de los grupos ácidos (principalmente grupos carboxílicos e hidroxilo) del adsorbente modificado. Estos valores multiplicados por la concentración del titulante y divididos entre la masa del adsorbente pueden ser graficados como se muestra en la Figura 4 para obtener la distribución de carga superficial y el punto de carga cero.



*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

**Figura 3.** Titulaciones potenciométricas con las telas modificadas con ácido cítrico.

En la Figura 4 se puede observar que el valor del punto de carga cero es a pH 2.21, en este valor el adsorbente tiene la misma cantidad de cargas negativas y positivas. Por arriba de este valor pH, el adsorbente adquiere predominantemente una carga negativa ya que los grupos ácidos tienden a disociarse de acuerdo a su constante de disociación, mientras que por debajo del pH de punto de carga cero, la carga positiva predomina en el adsorbente (Yang, 2003). Por lo tanto, las pruebas de adsorción de cationes en solución deben llevarse a cabo a valores de pH mayores que 2.21 para favorecer la adsorción por atracción electrostática,



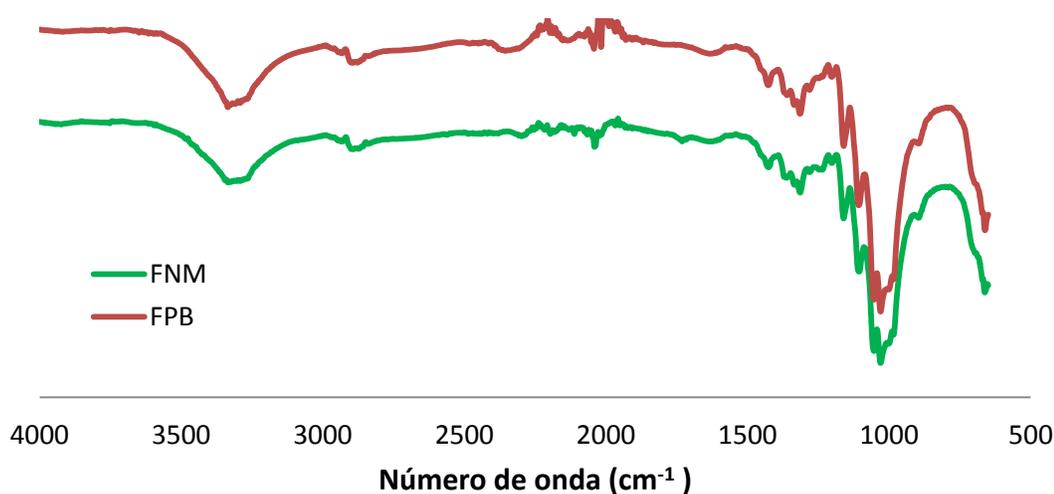
**Figura 4.** Distribución de carga superficial del adsorbente modificado.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

#### 4.2.2 Espectros de infrarrojo para las telas de celulosa modificadas

Para comprobar la incorporación de grupos funcionales en la tela de algodón después de la reacción de esterificación con ácido cítrico se realizaron pruebas de espectroscopia de infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).

Las primeras muestras analizadas corresponden a las telas de algodón sin modificar y aquellas sometidas al método de modificación química (descrito en la sección 3.1) pero sin utilizar ácido cítrico para descartar cambios por el tratamiento de la tela de algodón. La Figura 5 muestra los espectros de infrarrojo de ambos materiales.

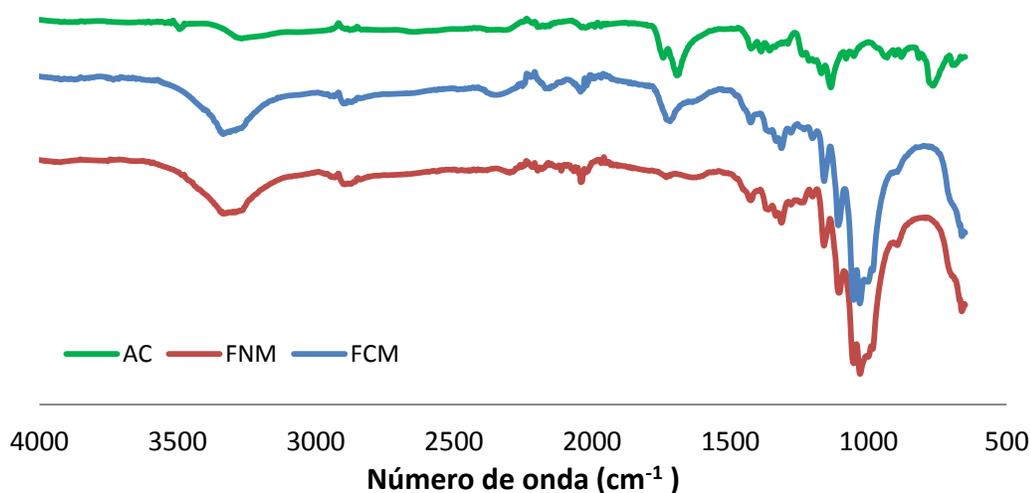


**Figura 5.** Espectro de infrarrojo para las telas de algodón sin modificar (FNM), telas modificadas con el método propuesto pero sin ácido cítrico (FPB), 120°C y 6 h de reacción.

La Figura 5 muestra los espectros para las telas sin modificar y la prueba en blanco, se puede observar que son muy similares y los dos espectros tienen

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

marcadas las bandas de alcohol primario  $-OH$  de estiramiento que se encuentran en  $1000-1075\text{ cm}^{-1}$  y  $-OH$  de estiramiento que se encuentran entre  $3200$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ , lo cual es característico de la estructura de celulosa. Esta comparación demuestra que la temperatura no rompe algún enlace de la celulosa para que se pudieran originar otros grupos funcionales diferentes, por lo que no se ve afectada la estructura química de este polímero a estas condiciones. Así mismo, con esta evidencia se deduce que este material celulósico cuenta con grupos hidroxilo capaces de formar enlaces éster durante la reacción de esterificación con el ácido cítrico.



**Figura 6.** Espectro de infrarrojo para las telas de algodón sin modificar (FNM), telas modificadas con ácido cítrico (FCM) y ácido cítrico puro (AC).

Cuando se obtienen los espectros de infrarrojo de las muestras de adsorbente sin modificar y modificado se puede corroborar que se ha llevado a cabo la adición de los grupos carboxílicos. En la Figura 6 se puede observar

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

que el espectro de infrarrojo de las telas no modificadas (FNM) no presenta la banda característica del grupo carbonilo a  $1720\text{ cm}^{-1}$ ; en contraste, el espectro de infrarrojo de las telas de celulosa modificadas (FCM) si presenta esta banda característica de los grupos carbonilos la cual es consistente con la banda de grupos carboxílicos del ácido cítrico. Además, ambos adsorbentes (FNM y FCM) muestran bandas características de estiramientos de alcohol primario en  $1000\text{-}1075\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , y vibraciones debidas al enlace C-H alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  (Field, 2009). Estas bandas características de la celulosa han sido también reportadas por Thian *et al.* (1999).

#### **4.2.3 Grupos funcionales y sus constantes de disociación**

Para la determinar la cantidad de grupos funcionales y sus constantes de disociación en el adsorbente se utiliza la metodología propuesta en la sección 3.4. Para cada una de las soluciones se obtiene un pH diferente, estos valores así como los valores para la cantidad de iones hidroxilo agregados durante las titulaciones se muestran en la TABLA X.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

**TABLA X.** Datos de las titulaciones potenciométricas del adsorbente modificado

HCl/NaOH (mL)	pH en el equilibrio	[H <sup>+</sup> ] (mol/L)	[OH] agregado (mol/L)
-8.00	1.41	3.89E-02	-0.32
-6.00	1.60	2.51E-02	-0.24
-4.00	1.73	1.86E-02	-0.16
-2.00	2.03	9.33E-03	-0.08
-1.60	2.11	7.76E-03	-0.06
-1.20	2.25	5.62E-03	-0.05
-0.80	2.42	3.80E-03	-0.03
-0.40	2.65	2.24E-03	-0.02
-0.20	2.78	1.66E-03	-0.01
0.00	2.97	1.07E-03	0.00
0.20	3.17	6.76E-04	0.01
0.40	3.55	2.82E-04	0.02
0.80	4.28	5.25E-05	0.03
1.20	4.94	1.15E-05	0.05
1.60	5.57	2.69E-06	0.06
2.00	5.89	1.29E-06	0.08
4.00	11.09	8.13E-12	0.16
6.00	11.99	1.02E-12	0.24
8.00	12.34	4.57E-13	0.32

Los valores negativos de la primera columna corresponden a la adición de HCl, mientras que los valores positivos corresponden a la adición de NaOH.

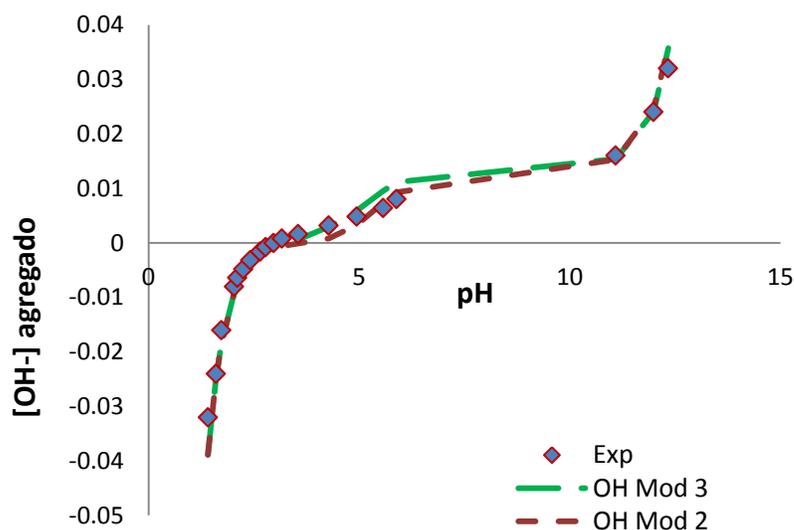
Los datos experimentales se utilizan para obtener los parámetros de un modelo usando una regresión no lineal por mínimos cuadrados. Los modelos de dos o tres parámetros predicen satisfactoriamente los datos de titulaciones potenciométricas mostradas en la Figura 7. Las constantes obtenidas de los

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

modelos se muestran en la ecuación 27 (modelo de 2 parámetros) y 28 (modelo de 3 parámetros).

$$[OH^-]_{added} = \frac{1.50 \times 10^{-03} * X}{1 + \frac{[H^+]}{4.24 \times 10^{-06}}} + \frac{3.00 \times 10^{-04} * X}{1 + \frac{[H^+]}{2.13 \times 10^{-11}}} + \frac{k_w}{H^+} - [H^+] \quad (27)$$

$$[OH^-]_{added} = \frac{6.35 \times 10^{-04} * X}{1 + \frac{[H^+]}{4.99 \times 10^{-05}}} + \frac{1.00 \times 10^{-03} * X}{1 + \frac{[H^+]}{3.20 \times 10^{-06}}} + \frac{1.00 \times 10^{-04} * X}{1 + \frac{[H^+]}{2.16 \times 10^{-09}}} + \frac{k_w}{H^+} - [H^+] \quad (28)$$



**Figura 7.** Resultados experimentales (Exp) y predichos con modelos de dos (OH Mod 2) o tres parámetros (OH Mod 3) de las titulaciones potenciométricas de las telas modificadas.

La predicción de los datos experimentales de las titulaciones con los modelos construidos (ecuaciones 27 y 28) se muestran en la Figura 7 y se observa que ambos modelos se aproximan de manera similar al comportamiento de los datos experimentales; sin embargo, el modelo que considera tres tipos diferentes de grupos funcionales parece tener más lógica

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

ya que el tiempo de la reacción de esterificación es bajo y no se presenta mayoritariamente el fenómeno de entrecruzamiento en el adsorbente, así quedan libres dos grupos carboxílicos con diferente pKa (4.30 y 5.49) similares a los pKa del ácido cítrico (3.128, 4.761 y 6.396) más los grupos hidroxilo (pKa 8.67) libres de la celulosa, el principal componente de las telas de algodón.

En la TABLA XI se muestra la cantidad de grupos funcionales y sus constantes de disociación que se encuentran en el adsorbente después de la modificación con ácido cítrico.

**TABLA XI.** Grupos funcionales y sus constantes de disociación presentes en las telas de algodón modificadas con ácido cítrico.

	<b>Modelo con 2 parámetros</b>	<b>Modelo con 3 parámetros</b>
$b_1$ (mmol/g)	1.50	0.64
$pK_{a1}$	5.37	4.30
$b_2$ (mmol/g)	0.30	1.00
$pK_{a2}$	10.67	5.49
$b_3$ (mmol/g)	--	0.10
$pK_{a3}$	--	8.67

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

Como se puede observar para tener completamente disociados los grupos ácidos para la adsorción el rango de pH al que se deben de llevar a cabo los experimentos es desde pH 6.30 hasta 10 de acuerdo a los valores de pKa obtenidos, si se sobre pasa el valor de pH es probable que los grupos hidroxilo de la tela se disocien y se lleve a cabo la reacción contraria a la esterificación que es la hidrólisis.

#### **4.2.4 Características físicas del adsorbente modificado**

Algunas telas de algodón modificadas tienen características visibles, se presentan con una coloración amarilla cuando la temperatura de esterificación alcanzó 120°C. Este fenómeno se puede explicar mediante la reacción de caramelización, ya que la celulosa es un biopolímero constituido por glucosas unidas a un oxígeno, y este fenómeno se presenta cuando los azúcares forman el 1,2-enol del grupo aldehído o cetina, seguido de unos pasos intermedios que producen 2-furfural o bien 5-hidroximetil-2-furfural, posterior a esta formación se produce una polimerización de estas sustancias, dando lugar a pigmentaciones oscuras (Díaz y Clotet, 1995).

Otra característica particular de las telas modificadas es una menor resistencia a la tensión después del proceso de esterificación. Esto como resultado de la reacción sin catalizador y considerando que el tiempo de reacción es bajo para que se lleve a cabo un entrecruzamiento que favorezca la resistencia mecánica (Marshall et al., 2007).

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

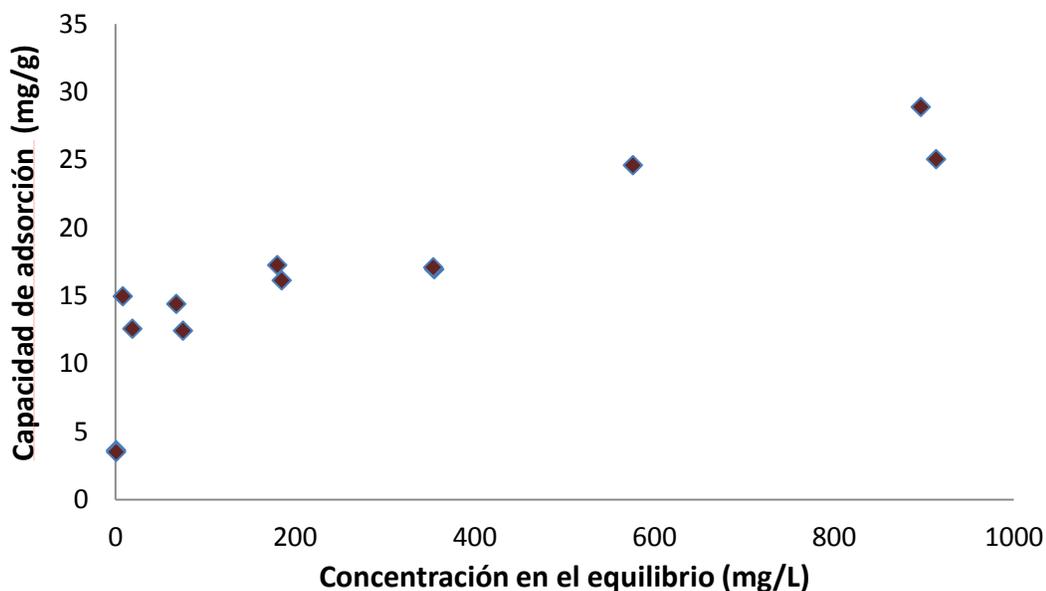
### 4.3 Pruebas de adsorción en el equilibrio

Los modelos de las isotermas de adsorción son usados para describir los datos experimentales en el equilibrio. Estos modelos además posibilitan la selección más apropiada del adsorbente de acuerdo al contaminante objetivo, la evaluación del desempeño del adsorbente, el diseño tanto de adsorbedores en lote así como columnas empacadas para sistemas de adsorción en continuo.

El calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) es un compuesto fácil de ionizar y puede ser atraído por grupos funcionales que poseen cargas electrostáticas negativas, además es menos estable que el ion hidronio comparado con la densidad electrónica de los grupos funcionales del adsorbente, así que la tendencia del  $\text{Ca}^{2+}$  a intercambiarse es alta.

En la Figura 8 se muestran los datos experimentales de la adsorción en el equilibrio de  $\text{Ca}^{2+}$  en las telas de algodón modificadas con ácido cítrico a pH de 9 y 25°C (ver datos en la TABLA XVI del apéndice A). Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo a pH 9 para favorecer la disociación de los grupos ácidos del adsorbente modificado de acuerdo a los resultados obtenidos en los valores de pKa de disociación de los grupos funcionales del adsorbente, como ya se mencionó en la sección 4.2.3

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*



**Figura 8.** Datos experimentales de adsorción de  $\text{Ca}^{2+}$  en telas de celulosa modificadas con ácido cítrico a  $25^{\circ}\text{C}$  y pH de 9.

Como se puede observar en la Figura 8, a concentraciones de calcio menores que 400 mg/L se obtiene un comportamiento de adsorción en monocapa ya que el calcio no puede tener atracción electrostática con otro calcio para que se pueda formar otra capa encima. Por otro lado, cuando se tienen concentraciones de calcio mayores que 500 mg/L la capacidad de adsorción aumenta y supera la capacidad de la monocapa que se había formado. Este fenómeno se puede explicar en base al comportamiento como una adsorción cooperativa: cuando la concentración de los iones calcio aumenta se favorece la capacidad de adsorción porque hay la suficiente energía debido al potencial químico por el gradiente de concentración y esta es suficiente para que los iones hidronio de otros sitios de adsorción sean intercambiados por  $\text{Ca}^{2+}$ .

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

En la TABLA XII se muestran los parámetros de los modelos de las isotermas de adsorción de calcio en las telas de celulosa modificadas. Estos parámetros fueron obtenidos a partir de los datos experimentales de adsorción en el equilibrio y usando la desviación estándar normalizada como función objetivo como se muestra en la ecuación 29 (Sreejalekshmi *et al.*, 2009).

$$Desviación = \sqrt{\frac{\sum[(q_{texp} - q_{tcal})/q_{texp}]^2}{n - 1}} \quad (29)$$

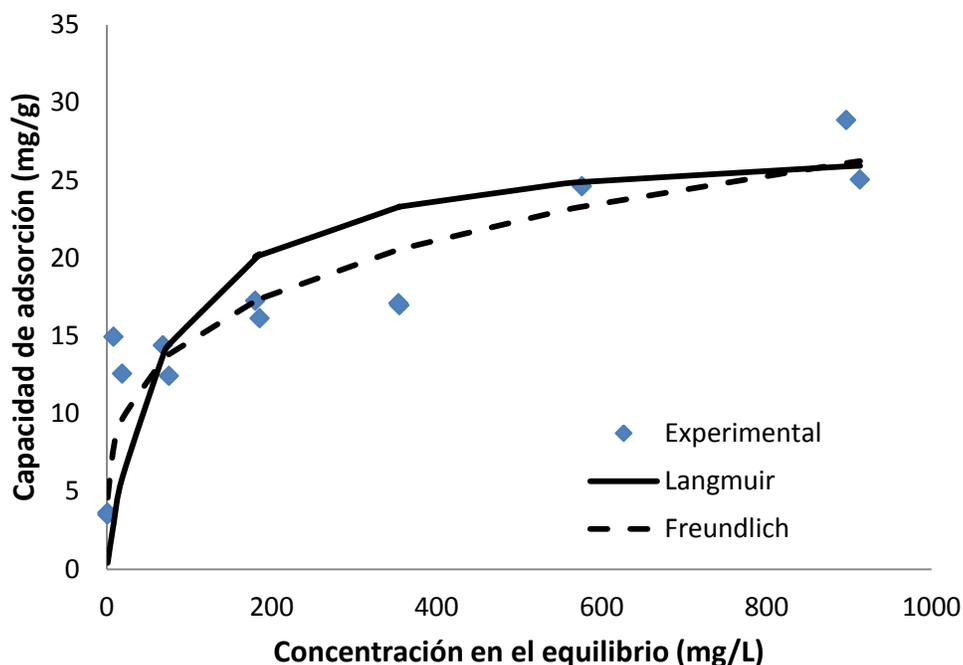
**TABLA XII. Parámetros de las isotermas de adsorción de calcio en telas modificadas.**

<b>Modelo</b>	<b>Parámetros</b>	<b>Desviación estándar normalizada</b>
Langmuir	$Q_M = 27.933 \text{ mg/g}$ $b_A = 0.014 \text{ L/mg}$	0.491
Freundlich	$K_A = 4.549$ $n=3.891$	0.219

El valor de la desviación normalizada es menor en el modelo de Freundlich en comparación con la desviación del modelo de Langmuir. El modelo de Freundlich asume heterogeneidad de en la superficie del adsorbente y es congruente con el adsorbente modificado ya que los tres grupos funcionales identificados por titulaciones potenciométricas tienen distintos valores de constantes de disociación (ver Tabla XII). Los valores de pKa para cada grupo carboxílico del ácido cítrico (el agente modificador) son 3.15, 4.77 y 6.44 (Sreejalekshmi *et al.*, 2009) y son similares a los encontrados en las telas

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

de algodón modificadas. Además de los grupos carboxílicos también hay grupos hidroxilo que pueden participar en el proceso de adsorción mediante reacciones de complejación de las especies de calcio en solución.



**Figura 9.** Datos experimentales de adsorción de  $\text{Ca}^{2+}$  en telas de celulosa modificadas con ácido cítrico a  $25^\circ\text{C}$  y  $\text{pH} = 9$ . La línea discontinua representa la isoterma de Freundlich y la línea continua la isoterma de Langmuir.

La capacidad de adsorción máxima de calcio en las telas modificadas es  $28.9 \text{ mg/g}$  ( $0.72 \text{ mmol/g}$ ). Esta capacidad de adsorción es más baja que la reportada por Thanh y Lam (2009) para el cobre de  $1.01 \text{ mmol/g}$ , y esta diferencia puede ser atribuida a la diferente relación másica usada para la esterificación. Thanh y Lam usaron una relación másica de  $3.0 \text{ g/g}$  mientras que

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

en este trabajo fue 1.34 g/g; por esta razón, el adsorbente tiene más grupos funcionales disponibles para la adsorción de cationes presentes en solución.

#### **4.5 Cinética de adsorción**

Conocer el comportamiento del cambio de la capacidad de adsorción del adsorbente a través del tiempo es de suma importancia para el diseño de equipos de adsorción. Esta velocidad de adsorción puede estar controlada por varias resistencias a la transferencia de masa. La difusión en la película es una resistencia que controla el movimiento de los iones de calcio del *bulk* de la solución hasta la superficie externa de la película hasta el sitio de adsorción. Estos sitios son los grupos carboxílicos disociados que contienen las telas de algodón modificadas.

Los datos de las capacidades de adsorción de calcio en las telas modificadas obtenidas experimentalmente y con el modelo se muestran en la TABLA XIII.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

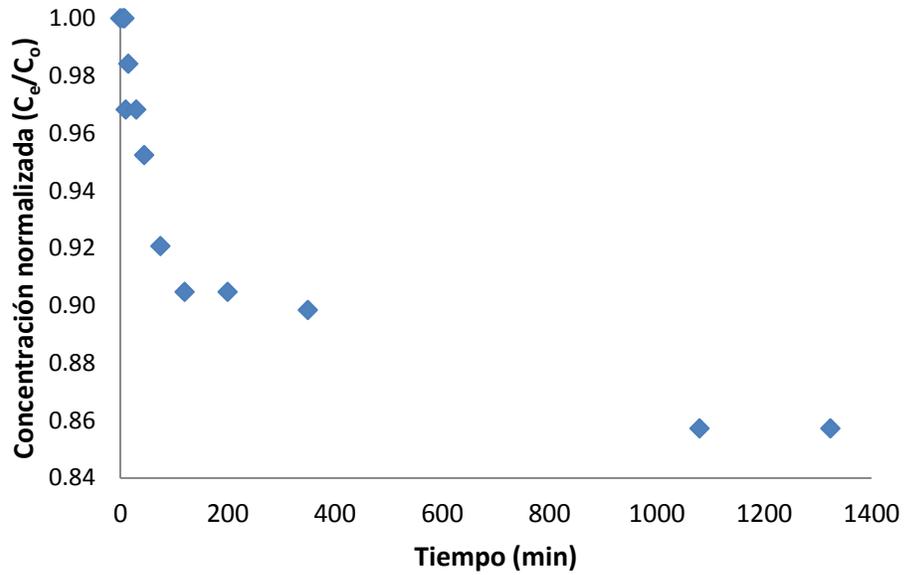
**TABLA XIII.** Datos para las constantes obtenidas para cada uno de los modelos.

<b>Pseudo primer orden</b>	<b>Pseudo segundo orden</b>	<b>Difusión intraparticular</b>		
$k_i$ (1/min)	$k_s$ (g/,mg·min)	$k_1$ (mg/g min <sup>0.5</sup> )	$k_2$ (min)	$k_3$ (min)
0.0032	0.0571	0.9393	0.2458	0.3290
-	-	0-75*	76-350*	351-1080*

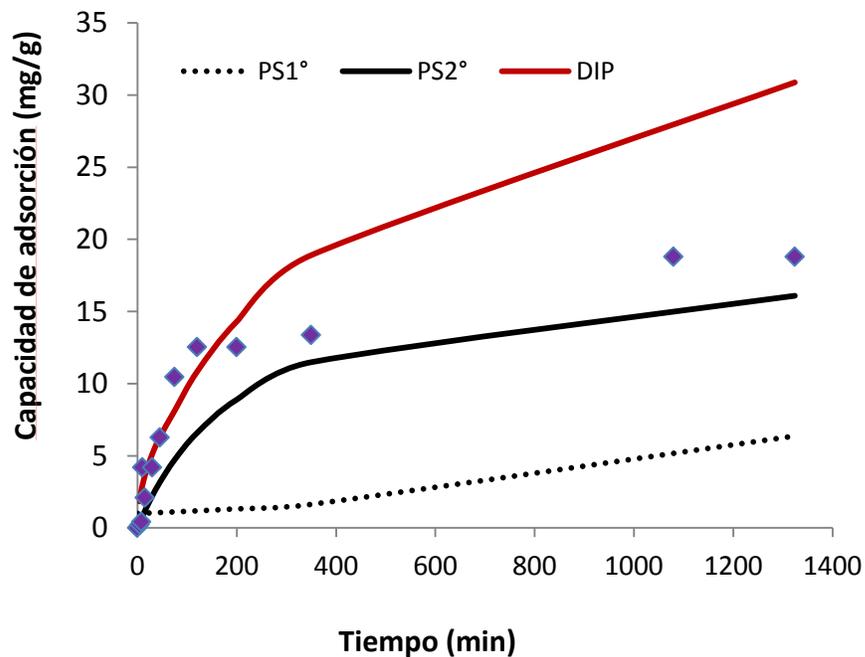
\*Intervalo de tiempo (min) considerado para obtener la pendiente de la recta.

En la Figura 10 se puede observar el comportamiento de la cinética de adsorción de  $\text{Ca}^{2+}$  en telas de algodón modificadas, mientras que en la Figura 11 se muestran los datos de cinética expresados como capacidad de adsorción y su predicción con los modelos cinéticos. El modelo de pseudo segundo orden predice con menor desviación los datos experimentales y, por esta razón, sugiere que la adsorción de calcio se lleva a cabo por atracción electrostática con grupos ácidos del adsorbente modificado. Esto es congruente con la caracterización del adsorbente modificado porque hay grupos carboxílicos disociados que permiten la adsorción de calcio por atracción electrostática.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*



**Figura 10.** Cinética de adsorción de calcio en telas de celulosa modificadas ( $C_0=300$  mg/L, dosis 2 g/L, 25°C y pH = 9)



**Figura 11.** Cinética de adsorción de calcio en telas de celulosa modificadas ( $C_0=300$  mg/L, dosis 2 g/L, 25°C y pH = 9) con la predicción del modelo de

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

pseudo primer orden (PS1°), pseudo segundo orden (PS2°) y difusión intrapartícula (DIP).

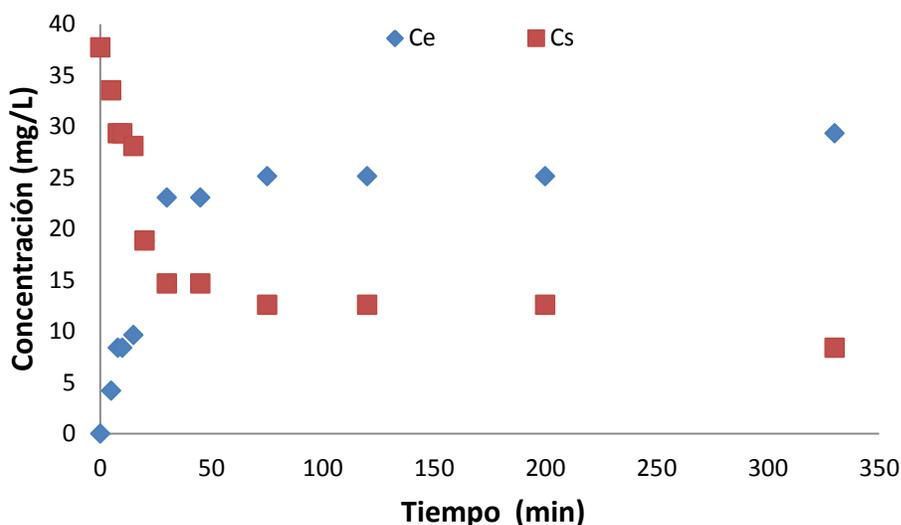
#### **4.6 Pruebas de desorción**

La desorción de un contaminante es una de las características más importantes de un adsorbente, ya que indica que tan viable es reutilizarlo nuevamente. Entre más ciclos de adsorción-desorción pueda tolerar el adsorbente, la aplicación será más conveniente, rentable y reducirá la cantidad de residuos adsorbentes que deben ser dispuestos al final de su vida útil.

Las fuerzas que provocan que el adsorbato se adsorba en el sólido pueden ser de Van der Waals, electrostáticas, de London y por compartimiento de electrones. La energía requerida para desorber el adsorbato depende de la naturaleza de cada tipo de fuerza, los primeros tres tipos son preferidos en la etapa de adsorción puesto que requieren de una baja energía para que ocurran en el sistema. Además, dado que la fisisorción solo involucra enlaces de baja energía, es fácil desorber el adsorbato del adsorbente para su reutilización. En la práctica, la desorción no se lleva a cabo al 100% ya que existe una parte del adsorbato que se encuentra quimisorbido o dada la estructura del adsorbente es difícil el acceso por las limitaciones de transferencia de masa (difusión intraparticular) o la densidad electrónica que hay de acuerdo a los grupos funcionales que rodean al adsorbato.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

En la Figura 12 se muestra la cinética de desorción de las telas de celulosa modificadas con ácido cítrico, utilizando como eluente una solución de HCl 0.1 M.



**Figura 12.** Desorción de  $\text{Ca}^{2+}$  en telas de celulosa modificadas con ácido cítrico, utilizando como eluente HCl 0.1 M a  $25^{\circ}\text{C}$  (Cs es la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en el adsorbente y Ce la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución).

Como se puede observar en la Figura 12, la concentración del adsorbato en el sólido no llega a ser la misma que en el líquido ya que no se obtiene una desorción al 100%. La cantidad de  $\text{Ca}^{2+}$  desorbida de las telas modificadas alcanzó 77.8%. El adsorbente se puede volver a utilizar después de un ciclo de adsorción/desorción y se sugiere que puede tolerar al menos otros tres ciclos de adsorción-desorción en base al porcentaje de desorción obtenido. Este porcentaje de desorción también confirma que la adsorción no solo se lleva a cabo por fisisorción, sino que también hay quimisorción posiblemente

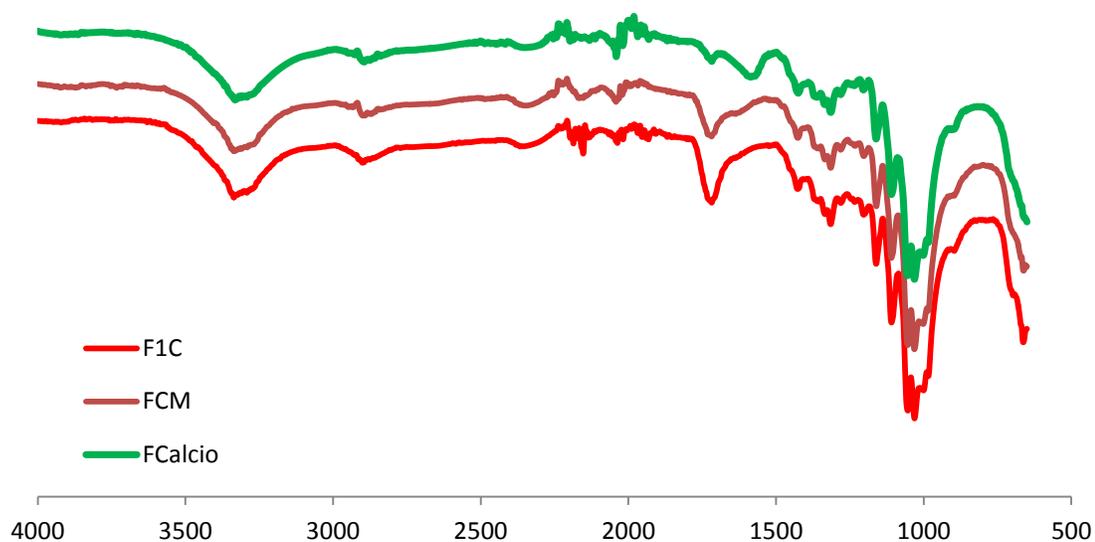
*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

favoreciendo la formación de complejos de calcio con los grupos hidroxilo de la celulosa.

### **4.3 Mecanismo de adsorción**

Las telas de algodón modificada con ácido cítrico posee grupos funcionales hidroxilo y carboxílicos anclados covalentemente después de la esterificación, todos corroborados por espectroscopia de infrarrojo (Figura 6) y titulaciones potenciométricas (Tabla XII). Con la finalidad de establecer si efectivamente en los grupos carboxílicos es donde se lleva a cabo la adsorción de calcio en solución, se obtienen los espectros de infrarrojo del adsorbente modificado antes y después del proceso de adsorción así como después de la desorción del calcio. En la Figura 13 se observa que antes de la adsorción de calcio, las telas modificadas (FCM) presentan una banda característica de los grupos carboxílicos en  $1720\text{ cm}^{-1}$ , pero después de llevar a cabo las pruebas de adsorción de calcio con las telas modificadas (FCalcio) se observa una disminución en la banda característica de los grupos carboxílicos y, además, hay un corrimiento de esta banda a  $1610\text{ cm}^{-1}$  que puede ser asociada con los grupos carboxílicos con el calcio adsorbido.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*



**Figura 13.** Espectro de infrarrojo para las telas de algodón modificadas con ácido cítrico (FCM), telas modificadas con calcio adsorbido (FCalcio) y telas modificadas después de un ciclo de adsorción-desorción de calcio (F1C).

Después del proceso de adsorción de calcio en las telas modificadas, se lleva a cabo la desorción con HCl 0.1 N. Las telas modificadas y sometidas a un proceso de adsorción-desorción de calcio (F1C) son analizadas también por espectroscopia de infrarrojo. En la Figura 13 se aprecia que la banda correspondiente a los grupos carboxílicos ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) se recupera por completo después de la desorción indicando un proceso de adsorción reversible. En la ecuación 28 se presenta el mecanismo de adsorción de calcio (hacia la derecha) en las telas de algodón modificadas con ácido cítrico, mientras que el mecanismo de desorción con ácido clorhídrico sería la misma reacción pero en dirección opuesta (hacia la izquierda).

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

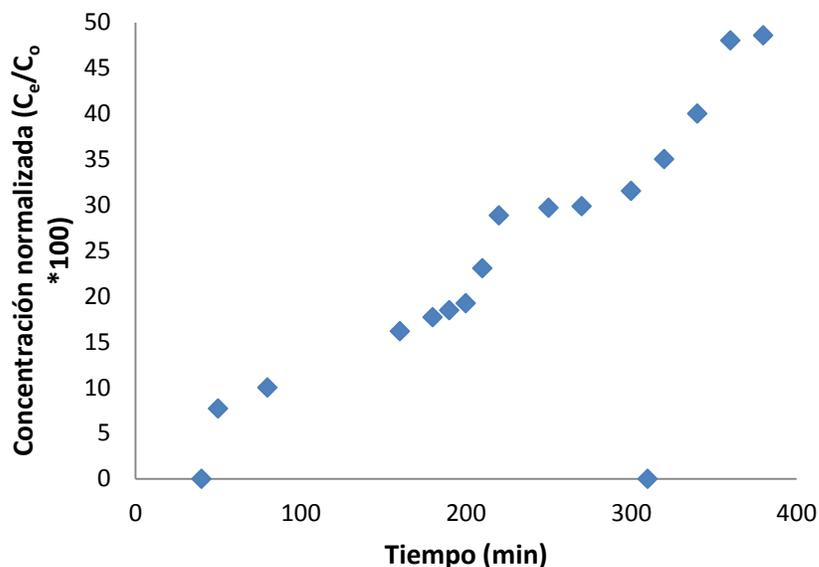


#### 4.7 Ablandamiento del agua mediante procesos combinados

Una de las razones principales para llevar a cabo este trabajo es el ofrecer una alternativa más sustentable para la remoción de la dureza del agua para uso industrial. En esta sección se describe los resultados obtenidos del ablandamiento del agua de pozo utilizando un proceso combinado de precipitación química y adsorción con telas modificadas.

El proceso de ablandamiento del agua por precipitación química involucra varias operaciones unitarias, entre ellas se encuentra una etapa de mezclado, sedimentación y filtración. El agua de pozo sometida al proceso de ablandamiento tenía una cantidad de sólidos totales de 3150 mg/L, dureza total de 614 mg/g y pH 7. Después del ablandamiento por precipitación química que tuvo una duración de 60 minutos, la dureza total del agua llegó hasta 10.6 mg/L y se produjeron 3.8 g/L de lodos al final del proceso de ablandamiento.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*



**Figura 14.** Pruebas de adsorción de  $\text{Ca}^{2+}$  en continuo en telas modificadas con ácido cítrico ( $C_0=10.6$  mg/L,  $\text{pH}_= 9$ ,  $5.94$  ml/min y  $\text{EBCT}=0.35$  min).

El tiempo de rompimiento de la columna empacada con las telas modificadas con ácido cítrico se alcanzó a los 200 minutos, es decir, antes de este tiempo la concentración de calcio en la salida es menor que 2 mg/L. El efluente tratado puede ser utilizado en la operación de calderas e intercambiadores de calor para evitar incrustaciones que reduzca la eficiencia térmica del equipo a través del tiempo. Después de 200 minutos de operación en continuo en la columna empacada, la pendiente de la curva de rompimiento es mayor como se observa en la Figura 14, y la saturación parcial al 50% del adsorbente se lleva a cabo en otros 200 minutos. Por último, la capacidad de adsorción máxima del adsorbente no se alcanzó debido al bajo tiempo de contacto del lecho vacío, se sugiere realizar otras pruebas en continuo con un

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

EBCT entre 5 y 20 minutos para facilitar el transporte del calcio hasta los sitios de adsorción y posibilitar la saturación completa del adsorbente modificado.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

La modificación química de la tela de algodón con ácido cítrico permite el anclaje covalente de grupos carboxílicos por reacciones de esterificación utilizando los grupos hidroxilo primarios presentes en la superficie de la tela de algodón cuyo componente principal es la celulosa.

Las mejores condiciones para la reacción de esterificación, determinadas mediante un diseño experimental central compuesto, ocurren a una relación másica de ácido cítrico/tela de algodón de 1.34 g/g y un tiempo de reacción de seis horas a 120°C. La capacidad de adsorción de calcio en las telas modificadas a estas condiciones alcanza valores de 23.87 mg/g, mientras que las telas no modificadas no adsorben calcio en solución acuosa.

El espectro de infrarrojo de las telas de algodón modificadas presenta la banda característica de los grupos carbonilos a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada con la banda de grupos carboxílicos del ácido cítrico, mientras que el espectro de infrarrojo de las telas no modificadas no muestra la banda característica del grupo carbonilo, indicando la incorporación de grupos carboxílicos por reacciones de esterificación.

La cantidad de grupos funcionales (0.64, 1.00 y 0.1 mmol/g) y sus valores de pKa (4.30, 5.49 y 8.67) que se encuentran en el adsorbente, después de la modificación con ácido cítrico, indican la incorporación de dos

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

tipos de grupos carboxílicos (ausentes en las telas de algodón no modificadas) cuyos valores de pKa son parecidos al ácido cítrico (3.128, 4.761, 6.396), más los grupos hidroxilo de la celulosa, el principal componente de las telas de algodón.

La capacidad máxima de adsorción de calcio en las telas modificadas es 28.9 mg/g (0.72 mmol/g) y el 88% de dicha capacidad de adsorción puede ser explicada con la densidad de grupos carboxílicos que poseen valores de pKa menores que 9. Por otro lado, la cinética de adsorción es predicha mejor con el modelo de pseudo segundo orden y el equilibrio de adsorción se alcanza a las 24 horas, presentando una fase rápida de adsorción (55% de capacidad en los primeros 75 minutos) y una etapa más lenta debida a la difusión del calcio.

El proceso de desorción, con una solución de ácido clorhídrico 0.1 M, permite recuperar hasta un 78% del calcio adsorbido previamente en la tela modificada; es decir, puede tolerar otros tres ciclos de adsorción-desorción en base al porcentaje de desorción obtenido. La cinética de desorción de calcio en las telas modificadas es mucho más rápida, solamente requiere un tercio del tiempo para alcanzar el equilibrio en comparación con la etapa de adsorción. El porcentaje de desorción y los experimentos al equilibrio de las telas modificadas con y sin calcio, indican que la adsorción no solo se lleva a cabo por fisisorción a través de interacciones electrostáticas entre los iones de calcio y los grupos carboxílicos disociados, sino que también hay quimisorción posiblemente favoreciendo la formación de complejos de calcio con los grupos hidroxilo de la celulosa.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

El ablandamiento del agua de pozo por precipitación química reduce el 98% de la dureza total (valor inicial 614 mg/L como  $\text{CaCO}_3$ ) en tan solo 60 minutos, pero se requiere una etapa de pulido por adsorción en columna empacada usando las telas de algodón modificadas para reducir la concentración de calcio en el agua por debajo de 2 mg/L.

Finalmente, estos resultados sugieren que la tela de algodón modificada con ácido cítrico es un adsorbente altamente competitivo para el ablandamiento de agua mediante procesos combinados para satisfacer el requerimiento de calidad del agua usada en equipos de transferencia de calor.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## APENDICE A

TABLA XIV. Resultados para los puntos de adsorción de la isoterma.

<b>Masa del Adsorbente</b>	<b>Co (mg/L)</b>	<b>Ce (mg/L)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>
0.1014	15.7125	1.0475	3.6156
0.1045	15.7125	1.0475	3.5084
0.1034	70.1825	8.3800	14.9426
0.1021	70.1825	18.8550	12.5679
0.1001	125.7000	68.0875	14.3887
0.1012	125.7000	75.4200	12.4209
0.1007	250.3525	185.4075	16.1234
0.1017	250.3525	180.1700	17.2523
0.1035	425.2850	355.1025	16.9523
0.1042	425.2850	354.0550	17.0897
0.1043	678.7800	576.1250	24.6057
0.1034	1016.0750	896.6600	28.8721
0.1025	1016.075	913.42	25.0378049

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

TABLA XV. Datos de las capacidades de adsorción obtenidas (mg/g) con cada uno de los modelos, así como su desviación estándar normalizada.

<b>Pseudo primer orden</b>	<b>Pseudo segundo orden</b>	<b>Difusión intraparticular</b>	
1.0000	0.0000	0.0000	
1.0070	15.8348	2.1003	
1.0112	16.8277	2.6567	
1.0141	17.1869	2.9703	
1.0212	17.6904	3.6379	
1.0284	17.9534	4.2007	
1.0428	18.2244	5.1448	
1.0649	18.4096	6.3010	
1.1106	18.5605	8.1346	
1.1827	18.6464	10.8272	
1.3226	18.7042	14.3033	
1.6313	18.7415	18.9018	
6.3674	18.7783	30.8731	
4.5269	18.7753	29.7139	
<b>83.5921</b>	<b>301.6157</b>	<b>43.4428</b>	<b>Desviación</b>

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

## BIBLIOGRAFIA

- A. L. Debbaudt, M. L. Ferreira, M. E. Gschaider, Theoretical and experimental study of  $M^{2+}$  adsorption on biopolymers III, Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd, Elsevier, Carbohydrate Polymers, Vol. 56, 2004, pp. 321-332.
- CONAGUA, "Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento", Diseño de plantas potabilizadoras tipo de tecnología simplificada, 2007
- CONAGUA, Subdirección General de Programación 2011. Elaborado a partir de: conagua. Subdirección General de Administración del Agua. 2011.
- Crittenden J. C., Water Treatment Principles and Design, 2° Edición, Ed. MWH, Crittenden, R. Rhodes Trussell. John Wiley and Sons.2005
- C. M. Tian, Z. H. Shi, H. Y. Zhang, J. Z. Xu, J. R. Shi and H. Z. Guo, Thermal Degradation of Cotton Cellulose, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 55, 1999, pp. 93-98
- D. Thanh, H. Lam, Cellulose modified with citric acid and its adsorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions, 13rd International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13), 2009.
- Eckhard W. Adsorption Technology in Water treatment, Editorial de Gruyter, 1° Edición, Alemania 2012, Capítulo 3 y 5.
- EPA, <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/sources.html>, fecha de consulta 4 de Junio del 2014

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

Field L. D.; Sternhell S.; Kalman J. R.; Organic Structures from spectra, Fourth Edition, John Wiley & Sons, 2009, pp. 15

F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, Elsevier, Chemical Engineering Journal. Vol 153, 2009, pp. 1-8

F. J. Cerino, P. E. Díaz, R. B. García, E. Soto, R. Gómez, M. T. Garza, E. Bustamante, Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains, International Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 10, 2013, p. 611-622.

F. J. Cerino, A. M. García, R. B. García, M. T. Garza, E. Soto, M. N. Sanchez, I. Quezada, Response surface methodology for lead biosorption on *Aspergillus terreus*. International Journal of Environmental Science & Technology. Vol. 8, 2011, p. 695-704.

F. Perez, F. Prieto, A. Rojas, C. A. Galán, Y. Marmolejo, C. Pérez, J. A. Rodriguez, E. Barrado, Caracterización química de aguas subterráneas en pozos y un distribuidor de agua de Zimapán, Hidrobiológica 2003, Vol. 13, pp. 95-102

[http://investigacion.izt.uam.mx/rehb/publicaciones/13-2PDF/095-102\\_perez.pdf](http://investigacion.izt.uam.mx/rehb/publicaciones/13-2PDF/095-102_perez.pdf)  
23/01/2014

<http://www.oocities.org/edrochac/sanitaria/resinasintercambio7.pdf>

[http://www.safewater.org/PDFS/resourcesknowthefacts/Ultrafiltration\\_Nano\\_ReverseOsm.pdf](http://www.safewater.org/PDFS/resourcesknowthefacts/Ultrafiltration_Nano_ReverseOsm.pdf) 19/01/2014

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

[http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2006/neira\\_m/sources/neira\\_m.pdf](http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2006/neira_m/sources/neira_m.pdf)

15/01/2015

[http://books.google.com.mx/books?id=gVB8l8ukYPYC&pg=PA68&dq=caramelization+definition&hl=en&sa=X&ei=RTbuU\\_LHClA\\_8gGo2oH4BA&ved=0CB8Q6AEwAQ#v=onepage&q=caramelization%20definition&f=false](http://books.google.com.mx/books?id=gVB8l8ukYPYC&pg=PA68&dq=caramelization+definition&hl=en&sa=X&ei=RTbuU_LHClA_8gGo2oH4BA&ved=0CB8Q6AEwAQ#v=onepage&q=caramelization%20definition&f=false) 04/05/2015

INECC (2014), Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, página web:

[http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/Acido\\_citrico.pdf](http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/Acido_citrico.pdf)

[2/12/2014](#)

Jordi Margineda de Godos, Universidad Autónoma de Barcelona, Departamento de Química, Estudio de Proceso de Adsorción/Desorción de iones en Resinas Encapsuladas, aplicaciones a la re mineralización de tejidos dentales, 2004

J.E. Greenleaf, A.K. SenGupta, Environmentally Benign Hardness Removal Using Ion-Exchange Fibers and Snowmelt, Environmental Science & Technology, Vol. 40, 2006, pp. 370-376.

J. M. Dias, M. C. M. Alvim, M. F. Almeida, J. Rivera, M. Sanchez, Waste materials for activated carbon preparation and its in aqueous-phase treatment: A review, Journal of Environmental Management, Vol. 8, 2007, pp 833-846.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

- J. Soto, La dureza del agua como indicador básico de la presencia de incrustaciones en instalaciones domésticas sanitarias, Ingeniería Investigación y Tecnología Vol.40, 2010.
- K. G. Sreejalekshmi, K. Annop, T.S. Anirudhan, Adsorption of Pb(II) and Pb (II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies, Elsevier, Journal of Hazardous Materials, Vol. 161, 2009, pp.1506-1513.
- K. H. Keith, D. C. K. Ko, C. W. Cheung, J. F. Porter, G. McKay, Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char, Elsevier, Colloid and Interface Science, Vol. 271, 2004, pp. 284-295.
- K. Y. Foo and B. H. Hameed, Review Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Elsevier, Chemical Engineering Journal, Vol. 156, 2010, pp. 2-10.
- Kucera Jane, "Reverse Osmosis, industrial applications and processes", 1<sup>o</sup> Edición, Editorial Wiley, 2010
- L. Fan, B. Hung, T. Lai, Plain Cellulose, Sixteenth Hong Kong Chemistry Olympiad for Secondary Schools, 2011.
- L. H. Wartelle, W. E. Marshall, Citric acid modified agricultural by products as copper ion adsorbents, Advances in Environmental Research, Vol. 4, 2000, pp 1-7.
- Metcalf & Eddy (2004), Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 4<sup>th</sup> Edition, Editorial Mc Graw Hill, USA, Chapter 11: Advanced Wastewater Treatment, 1131 -1161.

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

N. Diaz y R. Clotet, Cinética de la caramelización en soluciones azucaradas simples, Alimentaria: Revista de tecnología e higiene de los alimentos, Vol. 259, 1995, pp. 35-38

Neira Gutierrez Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Civil, Dureza en aguas de consumo humano y uso industrial, impactos y medidas de mitigación. Estudio de caso: Chile, Memoria para optar al título de ingeniero civil Marco Antonio, Santiago de Chile, Noviembre 2006.

[Nwanze C., "The effect of temperature on hydrolysis of cellulose" \(Saw- Dust\), Reg. No. CHE/2007/121, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Caritas University Amorji Nike Emene Enugu, Enugu State, In partial Fulfillment of the requirement for the award of bachelor of engineering Degree In Chemical Engineering, 2013](#)

N. Reddya, Y. Yang, Citric acid cross-linking of starch films, Food Chemistry, Vol. 118, 2010, pp. 702-711.

P. J. Rapin, P. Jacquard, "Instalaciones frigoríficas (1997), Vol. 1, 1° Edición, Editorial Marcombo, España, Capítulo 6 Cambios de estado Físico, 233.

R.B. García, J.R. Rangel, M.C. Alfaro, Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism, Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, 2009, pp. 845-854.

R.B. García, J.R. Rangel, Contribution of agro-waste materials main components (hemicelluloses, cellulose, and lignin) to the removal of

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

chromium (III) from aqueous solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 84, 2009, pp.1533-1538.

SENER, "Consejos para ahorrar energía en sistemas de vapor", Consejo Nacional para el Ahorro de Energía (CONAE), Secretaría de Energía, 2009

Sharon O. et. Al. *Drinking Water: Water (Calcium and Magnesium)*, Univesrity of Nebraska-Lincoln Extension, Insitute of Agriculture and Natural Resources, 2009.

Sharpe A. G. , *Química Inorgánica*, 2º Edición, Editorial Reverté S. A., España, Capítulo 11, Berilio, magnesio y los metales alcalinotérreos, 265, 2004.

W. E. Marshall, L. H. Wartelle, Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid, *Bioresource Technology*, Vol. 69, 1999, pp.263-268

W. E. Marshall, A. Z. Chatters, L. H. Wartelle, A. McAloon, Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger, *Industrial Crops and products an International Journal*, Vol. 14, 2001, pp. 191-199

W. E. Marshall, L. H. Wartelle, D. E. Akin, P. A. Annis, Citric acid treatment of flax, cotton and blended nonwoven mats for copper ion absorption, *Industrial Crops and Products*, Vol. 26, 2007, pp. 8–13

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*

- W. S. Shin, R. M. Rowell, Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement, Elsevier, Vol. 60, 2005, pp.1054-1061
- Yang, Yang T., "Adsorbents Fundamentals and Applications (2003)", 1° Edición, Editorial Wiley-Interscience, USA, Chapter 1. Introductory Remarks, 4.
- Y. Zhou, X. Hu, M. Zhang, X. Zhuo, J. Niu, Preparation and Characterization of Modified Cellulose for Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Acid Fuchsin from Aqueous Solutions, Industrial and Engineering Chemistry Research, ACS, Vol. 52, 2013, pp. 876-884
- I. A. Tarchevsky, G. N. Marchenko, Cellulose: Biosynthesis and structure, Ed. Spring-Verlag, Edicion 1°, 1991

*La mayor de las virtudes del hombre es alcanzar sus sueños a través de la disciplina consciente de ser feliz en el camino.*