



COORDINACIÓN DE DESARROLLO PROFESIONAL E INSTITUCIONAL

SUBCOORDINACIÓN DE POSGRADO

T E S I S

“ADSORCIÓN DE FLUORURO UTILIZANDO COMPUESTOS MODIFICADOS DE Zr-HIDROTALCITA EN SOLUCIÓN ACUOSA Y APLICACIÓN EN AGUAS SUBTERRÁNEAS”

que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias y Tecnología del Agua

presenta

I.Q. Gloribel Vázquez Cornejo

Tutora:

Dra. Sasirot Khamkure

Cotutora:

Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos

Jiutepec, Morelos

Año 2022





Con fundamento en los artículos 21 y 27 de la Ley Federal del Derecho de Autor y como titular de los derechos moral y patrimoniales de la obra titulada “ADSORCIÓN DE FLUORURO UTILIZANDO COMPUESTOS MODIFICADOS DE Zr-HIDROTALCITA EN SOLUCIÓN ACUOSA Y APLICACIÓN EN AGUAS SUBTERRÁNEAS”, otorgo de manera gratuita y permanente al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, autorización para que fijen la obra en cualquier medio, incluido el electrónico, y la divulguen entre su personal, estudiantes o terceras personas, sin que pueda percibir por tal divulgación una contraprestación.

GLORIBEL VÁZQUEZ CORNEJO

Jiutepec, Morelos, México, Octubre 2022





MAESTRÍA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DEL AGUA

Ante el Jurado integrado por:

Presidente: Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago

Secretario: M. en I. María de Lourdes Rivera Huerta

Vocal 1: Dra. Sasirot Khamkure

Vocal 2: Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos

Vocal 3: Dra. Victoria Bustos Terrones

Directora de tesis

Dra. Sasirot Khamkure

Codirectora de tesis

Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos

Jiutepec, Morelos, Octubre 2022

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua





DEDICATORIA

Al altísimo Señor, padre Dios por darme gracia y paz que me permitió llegar hasta este momento tan importante de mi formación profesional, gracias por su respaldo divino y darme fuerza, valor y sabiduría para entender y desarrollar este proyecto

A mis padres que en todo tiempo me han brindado su apoyo incondicional, por sus oraciones que me han ayudado a seguir adelante

A mi ángel Joas David que desde el cielo aboga por mí, aunque la vida no es la misma desde el día que partiste de esta tierra

A mi hermana Keila Rubi por su apoyo, paciencia, por ser el impulso para ser la mejor versión de nosotras mismas y su motivación para no claudicar.

Mas gracias sean dadas a Dios, que nos da la victoria por medio de nuestro Señor Jesucristo. 1 Corintios 15:57





AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Mexicano de Tecnología del agua por permitirme desarrollarme profesionalmente bajo su cobertura

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mi estancia de la maestría

Mi reconocimiento y profunda gratitud a mi asesora Dra. Sasirot Khamkure quien dispuso su tiempo, paciencia, orientación y confianza durante toda la maestría, por su conocimiento transmitido, por ser mi guía en esta travesía llena de retos, que sin dudarlo no hubiera culminado sin su apoyo

A los miembros de mi comité tutorial por sus aportaciones y experiencia, conocimiento compartido, aún su disposición para llegar a la culminación de este trabajo. Dra. Sofía Garrido por todo el apoyo en el laboratorio donde desarrollé la investigación y por su confianza, Dra. Victoria por su disposición en todo momento para brindar consejos y su apoyo incondicional, Mtra. Ma. de Lourdes por la disposición de equipo, materiales, reactivos y sobre todo compartir su experiencia y consejos brindados, Dra. Silvia Gelover por sus valiosas recomendaciones para enriquecer este trabajo y disposición, infinitas gracias a todas

A mi compañera de experiencia que se convirtió en una gran amiga: Reyna Martínez por recorrer este camino juntas llena de tantas satisfacciones.

A los gestores académicos por brindar lo necesario para culminar esta etapa, su disposición, palabras de aliento y por estar al pendiente de todo: Belem, Lizeth y Ma. Elena tengo mucho que agradecerles

A todas las personas que fueron participes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, gracias a todos ustedes.





El conocimiento no es una vasija que se llena,
sino un fuego que se enciende».

Plutarco

Siempre parece imposible, hasta que se hace

Nelson Mandela





Índice de Contenido

Resumen	0
Abstract.....	0
CAPÍTULO 1 Introducción.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	3
1.2 Justificación	5
1.3 Hipótesis	8
1.4 Objetivos.....	9
1.4.1 Objetivo General	9
1.4.2 Objetivos específicos	9
CAPÍTULO 2 Marco teórico.....	10
2.1 Química del Flúor (F)	10
2.2 Fluoruro presente en el agua subterránea	11
2.3 Toxicidad de Fluoruros.....	12
2.4 Normatividad para Fluoruros.....	14
2.5 Tecnologías para la remoción de fluoruros en agua	15
2.5.1 Coagulación-Precipitación	16
2.5.2 Resinas de intercambio iónico	17
2.5.3 Ósmosis inversa	18
2.5.4 Electroquímicos.....	19
2.5.4.1 Electrodialisis.....	19
2.5.4.2 Electrocoagulación.....	20
2.5.5 Adsorción	22
2.5.5.1 Adsorción de Fluoruro	27
2.6 Modelos de Adsorción.....	30
2.6.1 Cinética de adsorción	30
2.6.1.1 Modelo Pseudo-primer orden.....	30
2.6.1.2 Modelo de Pseudo segundo orden.....	31
2.6.1.3 Modelo Elovich.....	31
2.6.2 Isotermas de adsorción.....	33





2.6.2.1 Isotermas de Langmuir.....	33
2.6.2.2 Isotermas de Freundlich.....	34
2.6.2.3 Isotermas de Temkin.....	35
2.6.3 Termodinámica del proceso de adsorción	35
2.6.3.1 Energía libre de Gibbs (ΔG°)	36
2.6.3.2 Entalpia de adsorción (ΔH°).....	36
2.6.3.3 Entropía de adsorción (ΔS°).....	36
2.7 Diseño de experimentos.....	38
CAPÍTULO 3 Metodología de la Investigación.....	39
3.1 Síntesis de compuestos tipo hidrotalcita.....	40
3.2 Caracterización de agua subterránea.....	41
3.3 Fundamentos de las técnicas de caracterización de los materiales adsorbentes	42
3.3.1 Difracción de rayos X (XRD)	42
3.3.1.1 Visualización 3D para modelos estructurales con el software VESTA.....	46
3.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	46
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido-Detector de Rayos X dispersión (SEM-EDX)	49
3.3.4 Espectrometría de Masa por Emisión Atómica Acoplado por Plasma Inducido (ICP).....	51
3.3.5 Área Superficial Específica (N_2 -BET).....	52
3.3.6 Punto de Carga Cero (pH_{PZC}) y Punto Isoeléctrico (IEP)	55
3.3.7 Tamaño de partícula.....	57
3.4 Metodología del proceso de adsorción de fluoruro	58
3.4.1 Análisis de fluoruro.....	58
3.4.2 Estudio preliminar de adsorción.....	61
3.4.3 Diseño de experimentos (MSR)	62
3.4.4 Efecto de dosis	63
3.4.5 Cinética de adsorción	63
3.4.6 Isotermas de Adsorción.....	64
3.4.7 Termodinámica de adsorción	64





3.4.8 Estudio de Desorción y regeneración.....	64
3.4.9 Aplicación de adsorción con agua subterránea	66
CAPÍTULO 4. Resultados y discusión.....	67
4.1 Síntesis del material modificado tipo hidrotalcita	67
4.2 Caracterización de los adsorbentes	68
4.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	68
4.2.1.1 Modelos estructurales con software VESTA	74
4.2.2 Análisis de FTIR	76
4.2.3 Análisis de SEM.....	77
4.2.4 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)	80
4.2.5 Análisis elemental Plasma Acoplado Inductivamente acoplado a espectrometría de masas (ICP)	81
4.2.6 Análisis de Fisisorción de N₂	82
4.2.7 Punto de carga cero (pH _{PZC}).....	84
4.2.8 Punto isoeléctrico (IEP)	86
4.2.9 Tamaño de partícula.....	87
4.3 Estudio preliminar de adsorción	88
4.4 Caracterización de agua subterránea.....	90
4.5 Proceso de adsorción de fluoruro.....	92
4.5.1 Diseño de experimentos	92
4.5.1.1 Análisis estadístico del experimento.....	92
4.5.1.2 Análisis de varianza (ANOVA)	93
4.5.1.3 Optimización de variables.....	94
4.5.1.4 Superficie de Respuesta	95
4.5.2 Efecto de la dosis	96
4.5.3 Modelos de cinética de adsorción	97
4.5.4 Modelos de isotermas de adsorción	100
4.5.5 Estudio termodinámico de adsorción.....	103
4.5.6 Estudio de Adsorción y Desorción de ZH1	106
4.6 Aplicación de adsorción con agua subterránea.....	108





CAPÍTULO 5 Conclusiones y recomendaciones	112
5.1 Conclusiones	112
5.2 Recomendaciones	114
6.0 Referencias.....	116
ANEXO I.....	139
ANEXO II	141



Índice de Figuras

Figura 2-1 Estructura de hidrotalcita.....	25
Figura 2-2 Proceso de adsorción	28
Figura 3-1 Metodología de investigación.....	39
Figura 3-2 Metodología para síntesis de adsorbentes.....	40
Figura 3-3 Espectrofotómetro portátil HACH DR/1900	41
Figura 3-4 Esquema de Bragg	43
Figura 3-5 Difractómetro de Rayos X - XRD Bruker D8 Advance	45
Figura 3-6 Tipos de vibraciones moleculares.....	47
Figura 3-7 Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier – FTIR-IR Shimadzu y Accesorio ATR.....	48
Figura 3-8 Formas de emisión de electrones a partir de la incidencia de un haz de electrones.....	49
Figura 3-9 Microscopio electrónico de barrido FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600.....	50
Figura 3-10 Microscopio electrónico de barrido FEI - ESEM QUANTA FEG-250	51
Figura 3-11 Espectrómetro de Absorción (AA) y/o Emisión Atómica por plasma (ICP)	52
Figura 3-12 Clasificación de isothermas según IUPAC.....	54
Figura 3-13 Analizador de Área Superficial y Porosimetría Acelerada Micromeritics ASAP 2020	55
Figura 3-14 Equipo potencial zeta, Microtrac Zeta Check.....	57
Figura 3-15 Análisis de tamaño de partícula por dispersión de luz laser	58
Figura 4-1 Adsorbentes tipo hidrotalcita.....	67
Figura 4-2 Patrones de XRD en materiales adsorbentes	70
Figura 4-3 Patrones de XRD antes y después de adsorción con ZH1	74
Figura 4-4 Modelación de estructuras tipo hidrotalcita.....	75
Figura 4-5 Espectros FTIR de materiales adsorbentes	77





Figura 4-6 Morfología de medios adsorbentes (SEM)	79
Figura 4-7 Morfología de ZH1 antes y después de adsorción.....	79
Figura 4-8 Patrones de energía dispersiva de rayos X	80
Figura 4-9 Patrones EDX antes y después de adsorción con ZH1	81
Figura 4-10 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.....	84
Figura 4-11 Punto de carga cero (pH _{PZC})	85
Figura 4-12 Punto Isoeléctrico (IEP).....	86
Figura 4-13 Tamaño de partícula de medios adsorbentes HDL y ZH1	88
Figura 4-14 Experimento de adsorción preliminar a pH 7.8.....	89
Figura 4-15 Experimento de adsorción preliminar a pH 6.....	89
Figura 4-16 Localización del sitio de muestreo de agua subterránea Durango.....	90
Figura 4-17 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados	93
Figura 4-18 Gráficos de superficie de respuesta	95
Figura 4-19 Efecto de dosis de ZH1 sobre la remoción de fluoruro	97
Figura 4-20 Estudio de cinética de adsorción.....	99
Figura 4-21 Modelos de isotermas	101
Figura 4-22 Gráfico de la ecuación de Van't Hoff	105
Figura 4-23 Eficiencia de recuperación de fluoruro.....	106
Figura 4-24 Rendimientos de adsorción-desorción ZH1.....	108
Figura 4-25 Estudio de pH en la remoción de fluoruro y arsénico	110
Figura 4-26 adsorción de fluoruro en agua subterránea	111
Figura Anexo II-2 Gráfico de residuos vs predichos.....	141
Figura Anexo II-3 Superficie de respuesta de deseabilidad	141





Índice de Tablas

Tabla 1-1 Concentración de fluoruros en agua subterránea en México	4
Tabla 2-1 Tecnologías utilizadas para la remoción de fluoruros	21
Tabla 2-2 Diversidad de adsorbentes utilizados para remoción de fluoruro	23
Tabla 2-3 Ejemplos de adsorbentes tipo hidrotalcita	26
Tabla 2-4 Modelos matemáticos de cinética de adsorción	32
Tabla 2-5 Simbología de ecuaciones para determinar propiedades termodinámicas	37
Tabla 3-1 Reactivos usados en la síntesis de las hidrotalcitas	41
Tabla 3-2 Resumen de sistemas cristalinos	44
Tabla 3-3 Métodos para la determinación de fluoruros	60
Tabla 3-4 Variables involucradas en el Diseño de experimentos (DCC)	62
Tabla 3-5 Agentes desorbentes y concentraciones de estudio	65
Tabla 4-1 Síntesis de materiales	67
Tabla 4-2 Parámetros cristalográficos	73
Tabla 4-3 Resultados de análisis por Energía Dispersiva por rayos X (EDX) y Análisis Elemental por Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)	82
Tabla 4-4 Resultados área superficial específica (N ₂ -BET)	84
Tabla 4-5 Determinación de calidad de agua subterránea, Durango	91
Tabla 4-6 Análisis de varianza para la remoción de fluoruro con ZH1	94
Tabla 4-7 Condiciones de optimización	94
Tabla 4-8 Estimación de parámetros de modelos cinéticos	99
Tabla 4-9 Estimación de parámetros de modelos de Langmuir, Temkin, Freundlich ...	102
Tabla 4-10 Comparación de modelos de isothermas, cinética y condiciones de adsorción de fluoruro con diferentes materiales adsorbentes tipo hidrotalcita.	103
Tabla 4-11 Valores de Parámetros termodinámicos	105
Tabla 4-12 Eficiencia de agentes desorbentes	106
Tabla Anexo I-1 Resultados de matriz Diseño Central Compuesto	139





Resumen

El flúor está presente en la corteza terrestre, de tal manera que las características del suelo determinan su concentración en forma de fluoruros en aguas subterráneas. Este mineral en su forma soluble (fluoruro), es conocido por sus beneficios dentales; sin embargo, se han reportado concentraciones superiores al límite permisible de fluoruro (1.5 mg/L por la Organización mundial de la salud y 1.0 mg/L por la NOM-127-SSA1-2021) en varias partes del mundo incluido México, sobre todo en las regiones al norte del país donde se encuentra una mayor cantidad de minerales en las rocas, así como suelos ricos en flúor y que por meteorización se liberan en forma de fluoruros a los acuíferos. Cuando el agua de estos acuíferos se destina para abastecimiento a la población, sin tratamiento previo de remoción de fluoruros, representa un riesgo potencial a la salud por la ingesta prolongada de esta especie química en altas concentraciones.

Debido a los efectos nocivos en la salud causados por el fluoruro en el agua subterránea de uso y consumo, es necesaria la investigación en este campo con la finalidad de obtener materiales adsorbentes alternativos que proporcionen ventajas técnicas y económicas en la aplicación. Este trabajo evaluó el proceso de adsorción de fluoruros mediante hidróxidos dobles laminares de tipo hidrotalcita, uno de referencia de Mg:Al (HDL) y modificados con circonio (Mg:Al:Zr).

Los hidróxidos se sintetizaron por coprecipitación con relaciones molares de 3:1 para el caso de HDL y compuestos modificados con Zr^{4+} a tres diferentes proporciones molares de 0.1, 0.25 y 0.5. Los precipitados obtenidos se secaron a 60°C por 16 h (HS1-HS3) y posteriormente fueron calcinados a 550° C durante 8 h (ZH1-ZH3).

Estos adsorbentes se caracterizaron mediante Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX), Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP), Análisis de área superficial por el método BET, Análisis del punto isoeléctrico (IEP) y Punto de carga cero (pH_{PZC}). Las técnicas analíticas





FTIR, XRD, EDX e ICP confirmaron la incorporación de Zr^{4+} en la estructura. El proceso de calcinación provoca el colapso de las placas o láminas de los materiales, favoreciendo la formación de óxidos mixtos, los cuales al entrar en contacto con el agua contaminada y debido a su efecto memoria se reconstruyen atrapando los aniones fluoruro entre las placas. Los resultados de la caracterización tanto para materiales secos a $60^{\circ} C$, como los calcinados y un estudio preliminar de remoción de flúor en solución acuosa, demostraron que ZH1 posee propiedades favorables para el proceso de adsorción, con una eficiencia del 85% de remoción con un tiempo de contacto de 4 h, $25^{\circ} C$, dosis de adsorbente 1.0 g/L. Por lo que este adsorbente fue seleccionado para la optimización del proceso.

Se realizó un diseño experimental (método de superficie de respuesta), con el cual se evaluó la influencia de tres factores en el proceso de adsorción de fluoruro (efecto de la dosis del adsorbente, pH del agua y concentración inicial de fluoruro). Los resultados demostraron que a una dosis del adsorbente de 1.5 g/L, un pH 3 y una concentración inicial de 5 mg/L son las condiciones óptimas para la remoción.

Se determinó la cinética e isothermas del proceso de adsorción, los resultados mostraron que el modelo isotérmico Elovich y cinético de Freundlich, se ajustaron con mayor precisión a los resultados experimentales revelando un proceso de quimisorción, es decir que la adsorción sucede en multicapas. También se investigó la termodinámica del proceso, cuyos parámetros indicaron que acontece de forma espontánea, además de revelar su naturaleza endotérmica. Este material ZH1 tiene la capacidad de regeneración por medio de intercambio iónico (KOH 1 M), las pruebas de rendimiento determinaron una vida útil de 5 ciclos de adsorción-desorción, con una eficiencia decreciente del 96.5 al 70% entre el ciclo 1 y el 5, utilizando en cada ciclo una concentración de 25 mgF⁻/L.

Por último, se realizaron pruebas en agua subterránea, empleando las condiciones óptimas identificadas en el estudio de agua sintética, para evaluar la interferencia de aniones coexistentes; los resultados sugieren que ZH1 es un adsorbente potencial, ya que puede eliminar contaminantes tóxicos como fluoruro (F⁻) y arsénico [As(V)] a distintos valores de pH, para dar cumplimiento a los requerimientos de la NOM-127-SSA1-2021.





Abstract

Fluorine is present in the earth's crust, in such a way that the characteristics of the soil determine its concentration in the form of fluorides in groundwater. This mineral is known for its dental benefits; however, fluoride concentrations are above the permissible limits of drinking water (1.5 mg/L by World Health Organization and 1.0 mg/L by Nom-127-SSA1-2021). The problem of high fluoride concentration in groundwater resources have been reported in several parts of the world, including Mexico, especially in the northern regions due to the weathering of the fluorine-rich rocks and soils, which are released in the form of fluoride to the aquifers. Therefore, it represents a potential health risk due to prolonged intake of this chemical species in high concentrations by supplying this water without prior treatment to remove fluorides.

Due to the harmful effects on health caused by fluoride in groundwater for consumption, this research develops alternative adsorbent materials that provide technical and economic advantages in the application. Hydrotalcite-type lamellar double hydroxides, both of Mg:Al (HDL) and modified with zirconium (Mg:Al:Zr) were prepared to evaluate the fluoride adsorption process.

The hydrotalcites were synthesized by coprecipitation with molar ratios of 3:1 for the case of HDL and compounds modified with Zr^{4+} at three different molar ratios of 0.1, 0.25 and 0.5. The obtained products were dried at 60° C for 16 h (HS1-HS3) and subsequently calcined at 550°C for 8 h (ZH1-ZH3).

These adsorbents were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDX), Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP), N_2 physisorption analysis, Isoelectric Point Analysis (IEP) and Point of Zero Charge (pH_{PZC}). Analytical techniques FTIR, XRD, EDX and ICP confirmed the incorporation of Zr^{4+} in the structure. The calcination process causes the collapse of the plates or sheets of



the materials favoring the formation of mixed oxides. When it contacts with contaminated water, it is rebuilt by trapping the fluoride anions between the plates due to their memory effect. The analysis results of characterization for both dry materials (60 °C) and calcined materials (550 °C), as well as a preliminary study of fluorine removal in aqueous solution, showed that ZH1 has favorable properties for the fluoride adsorption with a removal efficiency of 85% at 4 h, 25° C and adsorbent dose 1.0 g/. Therefore, this adsorbent was selected for studying in the process optimization.

An experimental design using response surface method was carried out to evaluate the influence of three factors in the fluoride adsorption process, which were adsorbent dose effect, water pH and initial fluoride concentration. The optimal conditions for removal of fluoride were an adsorbent dose of 1.5 g/L, a pH of 3 and an initial concentration of 5 mg/L.

The kinetics and isotherms of the adsorption process were determined, the results showed that the Elovich isothermal model and the Freundlich kinetic model adjusted more precisely to the experimental results, revealing a chemisorption process, that is, adsorption occurs in multilayers. The thermodynamics of the process was also investigated, whose parameters indicated that it occurs spontaneously, in addition to revealing its endothermic nature. This ZH1 adsorbent has the ability to regenerate by using KOH 1 M and the performance tests determined a useful life of 5 cycles of adsorption-desorption, with a decreasing efficiency of 96.5 to 70% between cycle 1 and cycle 5, using a concentration of 25 mg/L the fluoride in each cycle.

Finally, groundwater tests were performed, using the optimal conditions identified in the synthetic water study, to evaluate the interference of coexisting anions; The results suggest that ZH1 is a potential adsorbent, since it can remove toxic contaminants such as fluoride (F⁻) and arsenic [As(V)] at different pH values, to comply with the requirements of NOM-127-SSA1- 2021





CAPÍTULO 1 Introducción

El agua es un recurso indispensable para la vida, su disponibilidad en el mundo está constituida por un 97.5% de agua salada y sólo 2.5% de agua dulce. De esta última el 70% se encuentra en forma de glaciares y nieve, el 29.23% se encuentra en aguas subterráneas de difícil acceso y el 0.77% restante está disponible para consumo humano, distribuida en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos (UNESCO, 2015; CONAGUA, 2019). A lo largo del tiempo se ha incrementado el uso del agua subterránea en todo el mundo, pues dicha fuente abastece de agua potable a un 50% de la población mundial, especialmente en regiones áridas y semiáridas, lo que representa una gran presión sobre las fuentes de abasto por el suministro de mayores volúmenes a las zonas urbanas y a las actividades productivas, principalmente la agricultura, que constituye el 69% de la extracción del recurso anual a nivel mundial (incluida la irrigación, la ganadería y la acuicultura), un 19% para la industria que no deja de crecer y un 12% para uso doméstico. Esto deja una huella hídrica cada vez mayor para las siguientes generaciones (SEMARNAT, 2018; FAO, 2018; UNESCO, 2019).

La utilización de aguas subterráneas ha sido un factor clave para el desarrollo de ciudades, pues se considera un recurso económico, ya que el costo de explotación es relativamente bajo (Sahuquillo et al., 2009). Alrededor de 2,500 millones de personas en el mundo dependen exclusivamente del recurso hídrico proveniente de fuentes subterráneas, para satisfacer sus necesidades esenciales. Sin embargo, los acuíferos son sobreexplotados, y como consecuencia se ha optado por extraer agua a mayores profundidades, lo que trae consigo afectaciones, por lo tanto, garantizar una buena calidad del agua es un factor sustancial para evitar efectos nocivos a la salud humana. (UNESCO, 2015).

Las características del agua subterránea son conferidas por el suelo donde está contenida, por lo tanto, la composición geomorfológica en algunas regiones determina de manera natural elementos y compuestos inorgánicos en el agua y que, dependiendo de sus





cantidades, podrían ser potencialmente nocivos, esto representa un riesgo a la salud por el uso y consumo humano. De tal manera, que la calidad se ve afectada por la presencia de distintos elementos químicos disueltos en el agua, cuyo origen puede ser natural o antropogénico; tal es el caso del flúor, el cual se encuentra abundantemente en la corteza terrestre de forma endémica como iones fluoruro (Amini et al., 2008; Ortega, 2009; Mukherjee y Singh, 2018).

El fluoruro es favorable para combatir caries de los dientes, sin embargo, se han observado efectos nocivos al ingerir agua con niveles mayores de 1.5 mgF/L (límite permisible por NOM-127-SSA1-2021), en los que predomina la fluorosis esquelética y dental, por lo tanto, es necesario investigar tecnologías que sean capaces de disminuir la concentración de fluoruros, tales como ósmosis inversa, precipitación-coagulación, procesos basados en membranas, métodos de intercambio iónico y el proceso de adsorción. Éste último es la técnica más utilizada por su bajo costo, facilidad de operación, alta eficiencia, fácil acceso de materiales y benignidad ambiental al no generar producción de lodos (Akafu et al., 2019). Este trabajo de investigación está estructurado de la siguiente manera: en el capítulo I se presenta el tema de investigación, la hipótesis planteada y los objetivos; en el capítulo II se muestra la perspectiva teórica que sustentará el estudio; en el capítulo III se describe la metodología para llevar a cabo la síntesis de los materiales y la experimentación realizada para cumplir los objetivos planteados, en el capítulo IV se presentan los resultados y su discusión, en el capítulo V se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación.





1.1 Planteamiento del problema

La presencia de fluoruro en el agua subterránea resulta principalmente de manera natural por la disolución de rocas sedimentarias, así como rocas ígneas (ácido-volcánicas), de manera que la contaminación comienza con el proceso de meteorización que disuelve los minerales de las rocas y suelos provenientes de emisiones volcánicas, liberando los iones fluoruro en el agua (Leyva y Martínez, 2019). Los compuestos más comunes de la corteza terrestres son el fluoruro de calcio (CaF_2), apatita o fosfato de roca ($\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$), y criolita (Na_3AlF_6), los cuales están contenidos en minerales como el espato de flúor, topacio, fluorita, fluorapatita, fosforita y teorapatita; que al entrar en contacto con agua subterránea se disuelven y se convierte en un problema ambiental y de salud pública en todo el mundo. (Martínez et al., 2016; Bibi et al., 2016)

La toxicidad de iones fluoruro supone un problema sanitario de primer orden, que afecta a más de 25 países de todo el mundo. Se estima que más de 260 millones de personas consumen agua potable con cantidades de fluoruro superiores a 1,5 mg/L, límite permisible establecido por regulaciones de salud. Países como Argentina, Brasil, Canadá, Chile, China, Estados Unidos, Hungría, Italia, India, Kenya, Korea, México, Nigeria, Pakistán, Tailandia, Turquía, Vietnam, entre otros, han reportado altas concentraciones de iones fluoruros en el agua (Ortega, 2009; Brindha & Elango, 2011; Singh et al., 2016; Raj & Shaji, 2017). En África la mayor afectación está en países como Etiopía, Kenia y Tanzania, en los que atraviesa el gran valle del Rift, pues se han reportado los niveles más altos de fluoruros en todo el mundo, la mayor concentración fue de 2.800 mg/L en el lago Nakuru en Kenia.; también en el lago de Momella se reportan concentraciones de fluoruro aproximada a 690 mg/L (Hindrop, 2016; Malago et al., 2017).

En la república mexicana sobre todo en las regiones del norte del país, se encuentran concentraciones altas, según los monitoreos de calidad realizados por Conagua del 2012 a 2020 como se muestra en la Tabla 1-1, en la que se presentan mediciones en zonas específicas de la república, donde las concentraciones son superiores a 1.5 mg/L, límite



permisible establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2017) y 1.0 mg/L límite establecido por la actualización de la NOM-127-SSA1-2021 (Conagua, 2019).

Tabla 1-1. Concentración de fluoruros en agua subterránea en México que supera el límite permisible por la NOM-127-SSA1-2021

Estado	Municipio	Punto de medición (Pozo)	Concentración F ⁻ (mg/L)	
			2019	2020
Durango	Durango	Dieciséis de septiembre	25	34.8
Zacatecas	Villa de Cos	Estancia la colorada	21.96	21.24
Hidalgo	Tecoautla	El geiser	18.49	12.48
Baja California	Mexicali	Laguna salada 2	15.98	ND
Guanajuato	Apaseo del alto	Marroquín	13.9	ND
Sonora	Imuris	Agua escondida	12	ND
Jalisco	Ayotlán	Parque acuático Santa Rita	6.90	8.3
Chihuahua	Aldama	San Diego de Alcalá	6.37	ND
Michoacán	Puruandiro	El salitre	5.7	ND
San Luis Potosí	Villa de Ramos	El salitral	4.26	1.7
Coahuila	Francisco I. Madero	Acatita 2	3.22	ND
Nvo. León	Galeana	IGC-28 (Ejido San Rafael)	2.58	ND
México	Temascalcingo	El borbollón	1.99	1.6

ND. No disponible, en el reporte al año 2020

Fuente: Conagua 2012-2019 y actualización al 2020 reportado el 2022

En México se encuentran afectaciones en la zona norte del país por fluorosis dental, también conocida como hipoplasia adamantina, asociadas a la presencia del llamado Cinturón de Fluorita que atraviesa los estados de San Luis Potosí, Zacatecas, Guanajuato, y Coahuila; además una de las minas de fluorita más grandes del mundo, llamada “las cuevas” se encuentra a 80 km del norte del estado de San Luis Potosí, de la cual en el año 2018 se extrajeron 1.8 millones de toneladas de fluorita según datos del servicio Geológico Mexicano (SGM), en conjunto con la subsecretaría de minería (Rivas y Huerta, 2005; Ortega et al., 2009). Según Martínez et al., (2020), en su estudio temporal-espacial sugieren





que el tipo de depósitos aluviales y las rocas volcánicas como tobas, riolitas entre otras rocas condicionan la presencia de altas concentraciones de F^- en el agua subterránea, para el estado de Durango.

El flúor es benéfico o perjudicial según sea la cantidad presente en el agua, se requiere una dosis de 0.6 mg/L de ingesta para tener huesos y dientes más fuertes. Sin embargo, una concentración superior a 1.5 mg/L resulta en fluorosis dental de aguda a crónica, en la que los dientes se colorean de amarillo a marrón, conocidos como dientes moteados (Sosa 2003). Así como fluorosis esquelética, la cuál es una enfermedad para la que no existe tratamiento médico, entre otras. En la Constitución de los Estados Unidos Mexicanos en su artículo 4º, publicada el 8 febrero de 2012, en el Diario Oficial de la Federación, se menciona que es un derecho que se brinde un recurso hídrico a la población con la calidad necesaria para satisfacer sus necesidades y aún para el desarrollo socioeconómico del país (CNDH, 2014), y por los efectos nocivos que causan el ingerir concentraciones superiores a 1.5 mg/L, es una prioridad remover iones fluoruro del agua de uso y consumo humano. Con esta investigación se pretende obtener un medio adsorbente que sea capaz de disminuir el fluoruro a concentraciones por debajo del límite permisible por la normatividad mexicana para uso y consumo humano.

1.2 Justificación

El flúor está presente en toda la corteza terrestre, de tal manera que la concentración en aguas subterráneas depende de las regiones y características del suelo, lo que se ha convertido en un tema de preocupación ambiental. Se han reportado concentraciones superiores al límite permisible para fluoruro en varias partes del mundo incluyendo México, en un rango de 2 a 34.8 mg/L, que resulta en efectos tóxicos de manera general (Teutli, 2011; Mohapatra et al., 2009; Conagua, 2020). Debido a la problemática generada por las altas cantidades de fluoruros en la ingesta diaria, en estas regiones, existe la necesidad de





buscar alternativas que garanticen una calidad idónea del agua que se usa y consume. En esta investigación se ha trabajado con el proceso de adsorción, ya que es superior a otras tecnologías por su costo relativamente bajo, alta eficiencia y comportamiento ecológico. El fin de este trabajo fue obtener un material efectivo para remover iones fluoruro presentes en el agua, para lo cuál se utilizó una arcilla constituida por capas o láminas de hidróxidos metálicos con una carga neta positiva equilibrada por agua y aniones interlaminares. Estos materiales son atractivos para la remediación de aguas con altas concentraciones de iones fluoruro. Existen diferentes tipos de arcillas aniónicas, los más comunes son los compuestos tipo hidrotalcita o también llamados hidróxidos dobles laminares (HDL), obtenidos de manera sintética por diversos métodos, el común es por coprecipitación de las sales que contienen los cationes con los que se pretende preparar el material (Reda y Hazza, 2015).

Estudios previos demostraron resultados favorables utilizando HDL a base de Mg/Al. En trabajos realizados por Wan et al., (2015) con una relación molar para los cationes involucrados de 3:1 se obtuvo una capacidad de intercambio en el equilibrio de fluoruro de $q_e = 64.16$ mg/g a un pH de 7.2 En otro estudio realizado por Zhou et al., (2018), se utilizó el compuesto a base de Al:Zr:La, con el cual obtuvo una capacidad de adsorción (q_e) de 90.48 mg/g a pH 3; sin embargo, al utilizar lantano impacta económicamente sobre la obtención del medio adsorbente, ya que el metal proviene de tierras raras.

Zhang y Huang (2019), utilizaron un compuesto de Fe:Mg:Zr, en el que obtuvieron un resultado de q_e de 7 mg/g cuando su concentración inicial de fluoruro era de 10 mg/g, a pH 3. El pequeño tamaño de partícula del material provocó problemas de tamponamiento cuando se empacó en columnas para el estudio de adsorción.

En un estudio realizado en México por Diaz et al., (2003), utilizaron un compuesto de Mg:Al:CO₃ en el que se obtuvo como resultado un 90% de remoción, condiciones: concentración inicial de fluoruro 5 mg/L, pH 7, tiempo de contacto 8 h; Sin embargo, con esta investigación se busca una mayor eficiencia.



En los últimos años se ha puesto atención sobre compuestos trimetálicos para la eliminación de flúor del agua, obteniendo buenos resultados. La aplicación de zirconia (ZrO_2) como un adsorbente ambiental eficiente, puede realizarse impregnándola en un soporte para mejorar sus propiedades físicas y reducir el costo total del proceso (Luo et al., 2016). Los óxidos / hidróxidos de zirconio se han investigado ampliamente como adsorbentes para la eliminación de contaminantes catiónicos y aniónicos del agua. Se ha demostrado que son efectivos en la eliminación de colorantes, flúor, uranio (IV), fosfato, mercurio y selenio (Alguacil et al., 2014).

En varios trabajos han utilizado compuestos que son sometidos a calcinación con la finalidad de obtener una descomposición térmica y que se transformen en óxidos metálicos mixtos, debido a la eliminación de aniones entre las capas, lo que permite obtener una alta capacidad de intercambio iónico, los cuales se reconstruyen adsorbiendo aniones de una solución acuosa; otra característica de los materiales así tratados es que exhiben alta área superficial. Al poseer todas estas características, los HDL calcinados se han convertido en materiales eficaces para eliminar fluoruros del agua. (Méndez, 2016; Wu et al., 2017). Un antecedente importante es el trabajo realizado por Wang et al., (2017), que utilizaron un compuesto a base Mg:Al:Zr, como resultado obtuvieron una capacidad de adsorción de un q_e de 22.90 mg/g, con una concentración inicial de 50 mgF⁻/L de, en donde se presentaron mejores resultados en materiales sin calcinar, con alta afinidad por iones fluoruro, por lo tanto, se considera prometedor y su estudio podría mejorar la optimización funcional del material, lo que abre un área de oportunidad para trabajar en este sentido.

En los ejemplos anteriores los cationes utilizados en la síntesis de compuestos tipo HDL no están limitados a cationes di y trivalentes, por lo que se pueden utilizar cationes monovalentes o tetravalentes como el Zr^{4+} . Sin embargo, al incorporar este tipo de catión, se obtiene menor espacio interlaminar comparado con un HDL de Mg/Al, debido a que el radio iónico del Zr^{4+} es mayor en comparación con los otros dos cationes, es por esta razón





que en esta investigación se sintetizó un material a base de Mg:Al:Zr, en el que las relaciones molares están en función del radio iónico, por lo que la cantidad de Zr^{4+} fue muy pequeña para no alterar su estructura laminar, y al mismo tiempo optimizar la capacidad de adsorción del compuesto (Martínez y Carbajal, 2012).

1.3 Hipótesis

La introducción de Zr^{4+} en la estructura de hidróxidos dobles laminares del tipo hidrotalcita, tratados con calcinación pueden incrementar la capacidad de adsorción de fluoruro, debido a las modificaciones estructurales y superficiales, pues su incorporación aumentará la carga positiva en la capa tipo brucita y el espacio interlaminar será mayor por la atracción de aniones para compensar la carga, que después de calcinar por el efecto memoria mejorará la capacidad de adsorción de fluoruro.





1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

Evaluar materiales adsorbentes de tipo hidrotalcita modificados a distintas relaciones molares de zirconio capaces de remover fluoruros en solución acuosa y aplicación en agua subterránea.

1.4.2 Objetivos específicos

- 1.- Sintetizar compuestos tipo hidrotalcita modificados, con distintas relaciones molares de Zr^{4+} y Al^{3+} por el método de coprecipitación hidrotermal, para modificar la estructura y ampliar la región interlamina y someter a calcinación para aprovechar el efecto memoria con el fin de mejorar la capacidad de adsorción.
- 2.- Caracterizar los materiales desarrollados mediante diferentes técnicas analíticas con la finalidad de estudiar el efecto de Zr^{4+} en sus propiedades estructurales, morfológicas y fisicoquímicas y su influencia sobre la capacidad de adsorción de fluoruro.
- 3.- Evaluar la influencia del efecto de dosis de los materiales desarrollados, pH, concentración de fluoruro, mediante un diseño de experimentos, para determinar las mejores condiciones de adsorción de fluoruro.
- 4.- Determinar las constantes cinéticas de velocidad de remoción y de equilibrio; así como los parámetros termodinámicos que rigen el proceso de adsorción de fluoruro.
- 5.- Estudiar la capacidad de regeneración del compuesto tipo Zr-HDL para determinar la eficiencia de los ciclos de adsorción-desorción
- 6.- Evaluar la capacidad de adsorción de Zr-HDL en muestras de agua subterránea contenida de fluoruro de forma natural.





CAPÍTULO 2 Marco teórico

2.1 Química del Flúor (F)

El Flúor de símbolo químico F, (del latín fluere, que significa fluir), pertenece al grupo de los halógenos, con número atómico de 9, masa atómica de 18.998 g/mol, su punto de fusión es -219.61°C , su punto de ebullición de -188.13°C , posee una densidad relativa de 1.51 g/mL y su estado de oxidación característico es -1. Es un elemento gaseoso no metálico, venenoso, corrosivo, de color amarillo verdoso pálido, con un olor acre y desagradable. Es el elemento químicamente más energético, el más electronegativo y derivado de ello el de mayor reactividad de todos los elementos, aún en condiciones de presión y temperaturas normales es peligroso; es por esta razón que no se encuentra en su estado elemental en el medio ambiente, sino que existe en combinación con otros elementos, excepto con los gases inertes, de esta manera está distribuido en toda la corteza terrestre, lo podemos encontrar en rocas ígneas, carbón y arcillas, de manera que al descomponerse se convierten en fluoruros. Entre los compuestos químicos más estables está el difluoruro de calcio o comúnmente conocido como fluorita (CaF_2), criolita (NaAlF_6), espato de flúor, fluorapatita o fluorofosfato de calcio ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (Mohapatra et al., 2009; Rivera et al., 2011; Piñón y Pérez, 2011; Kapp, 2014; Vázquez et al., 2016). Sin embargo, al tener contacto con el hidrógeno de los compuestos sucede una reacción violenta y muy rápida; asimismo se atribuye a que el enlace F-F se rompe con facilidad para producir átomos de flúor, un caso en particular se da al combinar con agua, ya sea en estado líquido, sólido o gas, produce una reacción compleja, pues se obtiene fluoruro de hidrógeno, oxígeno, difluoruro de oxígeno, ozono y en porciones pequeñas peróxido de hidrógeno. En disoluciones acuosas el flúor se presenta como iones fluoruro, que son compuestos binarios o sales derivadas del ácido fluorhídrico HF (Ruiz, 2017; Moreno et al., 2018).





2.2 Fluoruro presente en el agua subterránea

El agua subterránea es el agua que no vemos, se encuentra bajo la superficie terrestre, en donde el suelo presenta fisuras aún en las rocas más sólidas, en el cual se infiltra el agua de lluvia o de escorrentía por precipitación y filtración, sufriendo modificaciones drásticas en su composición como resultado de interacciones físicas, químicas y biológicas complejas con el medio. Es importante el estudio del agua subterránea en cuanto a su calidad, ya que se considera la principal fuente de agua potable en el mundo. Sin embargo, por la demanda de la sociedad se ha modificado el balance del ciclo hidrológico, debido a la explotación de los acuíferos, donde la calidad es alterada, al incorporarse o incrementarse las concentraciones de los compuestos disueltos en el agua, tal es el caso de arsénico, azufre, cromo, fluoruros, manganeso, plomo entre otros iones; así como sus características al considerar dureza del agua y altas concentraciones de sales (Galicia et al., 2011; Vilchis et al., 2018)

El flúor es abundante en la corteza terrestre y ocupa el lugar décimo tercero entre los elementos por orden de abundancia, por lo tanto, se encuentra como molécula muy variable en todo el mundo de forma combinada en compuestos como fluorita, criolita, apatita, villiaumita, topacio, trifluorita, maladrita, y algunas arcillas; en donde el F^- reemplaza a los grupos hidroxilos (OH^-) en la estructura del mineral (Briceño, 2019). El agua que proviene de la lluvia, lagos, ríos, se filtra en el suelo y por contacto con el agua los compuestos de fluoruro se disuelven, sumando la concentración debido al tiempo de residencia en el acuífero, así que su composición depende de las características del suelo donde está contenida, aunado el contacto con rocas ígneas, sedimentarias, félsicas, metamórficas y los sedimentos derivados de la erosión de estas rocas, así como los minerales del suelo, la temperatura debido a la profundidad de circulación y el pH condicionan la cantidad de fluoruros, incluso si está en presencia de litio, cesio y bromuro ya que influyen al incrementar la concentración y en contacto con aluminio, berilio, boro, hierro, uranio y vanadio suelen formarse complejos fuertes (Huizar et al., 2016).





2.3 Toxicidad de Fluoruros

El flúor es un mineral esencial en la formación del esmalte dental y en fortalecimiento de los huesos. En el año 1930 se observó por primera vez que este elemento era eficiente al inhibir caries de los dientes, hubo una comparación notable, con una comunidad que consumía agua naturalmente fluorada con las áreas que no consumían agua fluorada, especialmente en los niños menores de ocho años, atribuido a su efecto protector sobre la salud dental. Se introdujo el flúor en odontología en el año 1940, además de incorporarlo al agua potable y a diversos productos de consumo (Ozsvath, 2009; Ullah et al., 2017). Una vez adoptadas las medidas de salud dental, se incrementó la ingesta diaria de fluoruro en el organismo causando efectos adversos para la salud humana, lo que ocasionó que se desarrollarán diversas enfermedades. A mediados del siglo XX, se despertó un interés de los toxicólogos, aunque se desconocían las causas sobre la toxicidad, por tener buena popularidad, varias investigaciones demostraron que las enfermedades provenían por el consumo de concentraciones mayores a 1.5 mgF⁻/L, en las que predominaba la fluorosis esquelética y la dental. (Tahaikt et al., 2007; Ozsvath, 2009; Barbier et al., 2010).

La composición mineral de los huesos está dada por hidroxiapatita o cristales de calcio y fosfato, cuando el fluoruro ingresa a nuestro organismo, por su alta reactividad química su similar radio iónico se encarga de sustituir los grupos hidroxilo que conforman la hidroxiapatita [Ca₅(PO₄)₃OH] formando fluorapatita, con un empaquetamiento más compacto de átomos lo que le da mayor estabilidad. Sin embargo, se incrementa la densidad cristalina al introducirse en los espacios del cristal de hidroxiapatita, una alta concentración de fluorapatita provoca huesos más densos, duros y con ello se reduce la elasticidad de la matriz cálcica que los vuelve frágiles; además en los dientes provoca que se tinen con manchas color marrón y endurece el esmalte dental. Aún no se ha estimado el límite de fluoruro que puede acumularse en el esqueleto, se estima que la saturación teórica con flúor, es decir el reemplazo de toda la hidroxiapatita por fluorapatita está alrededor de 35.000 ppm (Puche y Rigalli, 2007; Gómez et al., 2014).





Además de los problemas de los huesos y los dientes, el flúor se asocia a otros que afectan la calidad de vida de muchas personas en el mundo; tales efectos nocivos se presentan en distintos tejidos del organismo y de manera particular sobre el sistema nervioso, asimismo el riesgo de aborto aumenta, además de disminuir la tasa de reproducción con altas concentraciones de flúor, según la investigación reportada por Yousefi et al., (2017). Cuando se ingiere agua con pequeñas dosis de fluoruros, éste pasa por el tubo digestivo, en el cual es absorbido rápidamente a través del tracto intestinal y a su vez a la corriente sanguínea, cuando llega al estómago el medio ácido lo convierte en ácido fluorhídrico (HF), que causa un daño severo. El fluoruro es capaz de pasar libremente a través de todas las paredes celulares, por tal causa se distribuye en todos los órganos y tejidos del organismo, que llega a almacenarse en las estructuras óseas. Diversos trabajos realizados tanto clínicos como experimentales, reportan afectaciones al neurodesarrollo, pues provoca alteraciones sobre morfología y bioquímica cerebral, dañando las funciones cognitivas tales como el aprendizaje y la memoria, particularmente en niños en edad escolar; además de efectos dermatológicos que aumentan el riesgo de desarrollar fluoroderma como una reacción de hipersensibilidad (Rogés et al., 2010; Valdez et al., 2011; Vázquez et al., 2016; Romero et al., 2017). Por otro lado, la exposición aguda por altas concentraciones de los compuestos de fluoruro más solubles produce efectos inmediatos, que incluyen dolor abdominal, exceso de saliva, náuseas, vómitos, también pueden ocurrir convulsiones y espasmos musculares considerando la muerte por parálisis respiratoria como una posibilidad (Wang et al., 2007; Larquín et al., 2016; Romero et al., 2017; OMS, 2019).



2.4 Normatividad para Fluoruros

En el mundo la concentración de fluoruros máxima permitida para uso y consumo humano está regulada por la OMS, que establece el límite máximo de concentración de fluoruros 1.5 mg/L.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) establece una cantidad máxima permisible para fluoruro en el agua potable de 4.0 mg/L, si bien se considera por encima de los límites establecidos por la OMS, para proteger a los consumidores de fluorosis dental establecen una concentración de 2.0 mg/L.

En caso de la Unión Europea y sus Normas Estandarizadas de Agua Potable para Consumo Humano establecen el límite permisible de 1.5 mg/L.

En México el contenido de fluoruros en el agua para consumo humano está regulado por las siguientes normas:

Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-2021: Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. Con respecto a la determinación de fluoruros establece como límite permisible con una concentración de 1.5 mg/L. Sin embargo, se establecerá el cumplimiento gradual a 1.0 mg/L entre uno a seis años después de la vigencia de la norma, con proporción a la densidad de la población.

Norma Oficial Mexicana, NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. Se establece un límite máximo permisible de fluoruro de 0,70 mg/L, pero no aplicable para aguas minerales naturales y de 2.0 mg/L aplicable para aguas minerales naturales, si sobrepasar el límite establecido deberá aparecer como leyendas en el envase en un lugar visible, la frase: "Contiene fluoruro" y mayor a 1.5 mg/L deberá contener la leyenda: "Este producto no es apto para lactantes y niños menores de siete años".





Norma Oficial Mexicana, NOM-013-SSA2-2015, Para la prevención y control de enfermedades bucales. Establece un límite permisible en la versión del año 1994, con una concentración de 0.7 mg/L; debido a la modificación en el 2015 da referencia de la concentración de 1.5 mg/L de fluoruros presentes en el agua, referenciada a la norma NOM-127-SSA1-1994; sin embargo, debido a la actualización de la NOM-127-SSA1-2021, mantiene el mismo límite, pero se reducirá gradualmente hasta 1.0 mg/L en un lapso menor a 6 años después de entrar la norma en vigor.

2.5 Tecnologías para la remoción de fluoruros en agua

Actualmente se han dedicado numerosos esfuerzos al desarrollo de tecnologías que permiten controlar y remover fluoruros del agua, donde la concentración después del tratamiento garantice la protección a la salud humana. En la literatura han sido reportados un número significativo de métodos fisicoquímicos en este tema, entre los cuales los mayormente renombrados se incluyen: Coagulación-Precipitación, Resinas de intercambio iónico, Ósmosis inversa, Electrodiálisis, Electrocoagulación y Adsorción (Vázquez y Montoya, 2004; Mohapatra et al., 2009; Rivera et al., 2012; Singh et al., 2016; Kumar et al., 2019; Akafu et al., 2019).

Las tecnologías convencionales presentan limitaciones técnicas, económicas, de eficiencia, algunas producen residuos tóxicos, por lo que es necesario seguir realizando investigaciones para encontrar mejores métodos, materiales o procesos para la remoción de esta especie química. La adsorción entre otras tecnologías sigue siendo superior por presentar grandes beneficios de eficiencia, económicos y ambientales (Wang et al., 2017; Corral, 2019; Pigatto et al., 2020).





2.5.1 Coagulación-Precipitación

Los procesos de coagulación-floculación consiste en la aglomeración de partículas en pequeñas masas, con peso específico superior al del agua, llamadas flóculos.

Se define por coagulación al proceso por el cual los componentes de una suspensión son desestabilizados por superación de fuerzas mantienen su estabilidad, es decir que los coloides que tienen cargas negativas son estables en el agua debido a que la repulsión electrostática entre partículas sobrepasa las fuerzas de atracción de Van der Waals, por lo tanto, impide la aglomeración y no hay precipitación. La floculación es el proceso por el que las partículas neutralizan la carga eléctrica del coloide, anulando las fuerzas electrostáticas repulsivas para formar grandes partículas aglomeradas (Aguilar et al., 2002; Francisca y Carro, 2014; Lorenzo, 2006).

Este proceso es utilizado principalmente para remoción de materia suspendida y clarificación del agua, aunque también es utilizado para eliminar sustancias disueltas del agua, entre otras el fluoruro. La técnica consiste en adicionar un coagulante, en una etapa de mezcla rápida, posteriormente una etapa de floculación que se realiza con una mezcla lenta, en la que los microfloculos se aglomeran para después ser separados por sedimentación y filtración. De los procesos más renombrados bajo este principio es el proceso Nalgonda y el proceso de Contacto. El proceso Nalgonda fue desarrollado en la India en 1974, se basa en la adición de sulfato de aluminio, cal o polvo blanqueador; una de las grandes ventajas de este método es que se considera domiciliario por que es simple y su costo es relativamente bajo, además de ser un proceso manual, por lo tanto, no se requiere el uso de equipos, Las desventajas de este método es que requiere conocimiento del proceso para evitar cometer errores o el manejo inadecuado de reactivos; adolece de una limitación del aluminio residual en el agua tratada y produce grandes cantidades de lodos. La técnica Nalgonda es un método efectivo para remoción de flúor, pero es especialmente adecuado cuando el agua a tratar contiene bajas concentraciones de flúor (Dubey et al., 2019; Rivera y Martín, 2011; Vázquez y Montoya, 2004).





Li y colaboradores (2021). Realizaron un estudio utilizando AlCl_3 y FeCl_3 como coagulantes para eliminar fluoruro y materia orgánica de aguas residuales, los resultados indicaron un 94.4% y 25.4% de remoción las condiciones: dosis de 10 mmol/L, pH 6.5, se obtuvo una mayor eficiencia con AlCl_3 ; sin embargo, se debe considerar la cantidad residual de Al, además FeCl_3 resultó ser eficiente en remover la materia orgánica pero la remoción de F^- es muy baja.

2.5.2 Resinas de intercambio iónico

Este proceso refiere al intercambio de iones de una solución por otros iones con la misma carga, contenidos en la estructura de materiales sólidos porosos como son las resinas sintéticas. Las resinas de intercambio pueden ser de bases débiles o fuertes, en las que influye la naturaleza química de los grupos ionizables. Las resinas de base fuerte son las que eliminan los fluoruros del agua, debido a que la cantidad proporcional de fluoruro en comparación con otros aniones es muy pequeña, la capacidad efectiva de tales resinas resulta baja (Zerquera et al., 2000; Salamanca, 2016).

Moudarzi y Sheljani, (2016). Investigaron resinas aniónicas de base fuerte de tipo GR para análisis, con un tamaño de partícula que oscila entre 0,3 y 0,5 mm, matriz de poliestireno-divinilbenceno y forma OH^- de Merck (Darmstadt, Alemania), para eliminar fluoruro a pH natural (7), obtuvieron una sorción máxima de la resina de 13,7 mg/g, rendimientos de remoción de 76, 78, 80% para las concentraciones de 2.5, 3.5, 4.5 mg/L respectivamente, a pesar de tener rendimientos por debajo del 80%, el fluoruro residual resulta por debajo del límite permisible, aunque se debe considerar que diversos factores impactan sobre la vida útil de la resina, por lo tanto se debe tener cuidados especiales.





2.5.3 Ósmosis inversa

La ósmosis inversa se basa en encontrar el equilibrio, consiste en pasar el agua contaminada impulsada por una gran presión, se efectúa un proceso de difusión a través de una membrana semipermeable responsable de impedir el paso de impurezas disueltas en el agua, al estar contrarrestada por la presión hidrostática, como resultado se obtienen dos flujos de agua, uno de los cuales llamado permeado donde fluye el agua pura y en el segundo flujo llamado rechazo por el contenido de partículas o contaminantes no deseados, este suele ser el de menor flujo (Binnie et al., 2002; Rivas y Sotomayor, 2014).

Este método se considera costoso, por la infraestructura requerida, el alto consumo de energía eléctrica y reactivos necesarios para evitar incrustaciones en las membranas, además de que el cuidado de las membranas exige acondicionamiento previo del agua que se va a tratar, es decir que si existe turbidez se requerirá un sistema de filtración previo. Otra cuestión que se debe considerar es el tiempo de vida de las membranas, ya que en su mayoría necesitan remplazarse cada 4 años; además de ser costosas y se debe prever la disposición final de las sales separadas (Bibi et al., 2016)

Shen et al., (2015). Realizaron una investigación al norte de Tanzania en busca de la mayor concentración de fluoruro a lo largo de 13 sitios en Oldonyosambu Ward, donde encontraron 2 sitios con cantidades de 17.9 y 4 mg/L, superando el límite permitido por la OMS de 1.5 mg/L; para removerlo lo trataron con ósmosis inversa (RO) y nanofiltración (NF), utilizaron tres membranas diferentes (BW30, NF90, NF270), en un sistema autónomo a escala piloto recargado por energía solar. Una membrana logró bajar la concentración de 1.5 mg/L y las otras dos lo obtuvieron en el límite, aunque también eliminó otros componentes como K, Ca, Mg, Na, Si, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y materia orgánica. El volumen total de permeado de las membranas fue de 1000, 2444 y 2656 L, respectivamente. Sin embargo, la instalación de la tecnología y las membranas son costosas. Esta técnica se aplicó a una zona rural, así que el factor social fue una limitación, además de no contar con personal calificado para la





operación y mantenimiento. Se considera una opción atractiva para abordar los problemas del agua.

2.5.4 Electroquímicos

Entre los procesos electroquímicos hay dos procesos utilizados para la remoción de fluoruros en soluciones acuosas que son la electrodiálisis y la electrocoagulación.

2.5.4.1 Electrodiálisis

La electrodiálisis es un proceso que tiene como principio la diálisis, permite separar los solutos a través de una membrana, el agua pasa por ésta siguiendo el proceso de nanofiltración y ósmosis inversa, en el cual los poros de la membrana son menos restrictivos que aquellos que se usan en nanofiltración (Donnan, 1911). Siguiendo este principio la electrodiálisis es un proceso que se utiliza para eliminar componentes iónicos de soluciones acuosas a través de membranas de intercambio iónico, bajo la fuerza impulsora de un campo eléctrico (Kumar et al., 2019; Singh et al., 2016; Rivera y Martín, 2011).

Patrocínio y colaboradores (2019), realizaron un estudio utilizando este tratamiento, en el que obtuvieron una eficiencia del 90% con agua sintética y un 80% de remoción de fluoruros en agua subterránea de la región de la Bahía de Brasil, con una concentración de fluoruro de 7.49 mg/L, y se logró obtener una concentración final de acuerdo con los lineamientos de salud, lo que representa la factibilidad del tratamiento, además no se utilizan químicos, por ende, no se genera residuos tóxicos. No obstante, en México se tienen concentraciones de hasta 25 mg/L de F^- , lo que requiere una inversión mayor por el uso de membranas que son de alto costo, por lo tanto, el costo de la operación del tratamiento se incrementará.





Una de ellas es la electrocoagulación (EC), término que proviene de «electro», que significa aplicar una corriente eléctrica, y «coagulación», que significa hacer que la materia en suspensión o disuelta en el agua forme una aglomeración.

2.5.4.2 Electrocoagulación

La electrocoagulación (EC) es una variante de la coagulación química, donde el término electro se refiere a que se aplica una corriente eléctrica y la coagulación proceso que aglomera la materia en suspensión o disuelta en el agua, se considera una tecnología de tratamiento sostenible, ecológica y limpia; sin embargo, se produce una gran cantidad de lodos residuales cuando se emplea para remover fluoruro. En este proceso coexiste una variedad de partículas disueltas no deseadas y materia en suspensión, que se puede eliminar de forma eficaz de una solución acuosa mediante electrólisis. Se involucra la generación de un coagulante *in situ* por la oxidación del ánodo al utilizar una corriente eléctrica producida por una fuente de poder, la cual es aplicada a través de placas metálicas paralelas de diversos materiales como el hierro (Fe^{2+}) y el aluminio (Al^{3+}) que son los más utilizados.

Khan y colaboradores (2020), realizaron un estudio mediante EC, utilizando electrodos de hierro y aluminio, con el fin de obtener una mayor eficiencia de eliminación de fluoruros, junto con un consumo mínimo de energía del proceso; como resultado obtuvieron una eficiencia de 97.6 % y un consumo de energía de 0,0195 Watt hora por g de fluoruro utilizando electrodos de aluminio. En diversos estudios mencionan que el material de los electrodos y el pH son los principales factores que influyen en la eficiencia de la remoción, además de la separación de los electrodos, densidad de corriente, tiempo de residencia, conductividad, caudal y la concentración inicial. Sin embargo, este método tiene limitaciones, la principal es la generación de lodos y el alto costo durante la instalación y el mantenimiento; además de que es totalmente dependiente de la corriente eléctrica (Khan et al., 2020; Habuda et al., 2014; Emamjomeh y Sivakumar, 2009; Zhu et al., 2007). En la



Tabla 2-1 se describen las tecnologías utilizadas para remover fluoruros de las aguas subterráneas presentando sus ventajas y desventajas.

Tabla 2-1. Tecnologías utilizadas para la remoción de fluoruros

Método	Ventaja	Desventaja
Ósmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia y remoción de otros contaminantes No requiere agentes químicos. 	<ul style="list-style-type: none"> Alto capital para funcionamiento y mantenimiento Agua residual tóxica Reemplazo de membranas cada 4 años en función de la calidad del agua Algunas membranas son susceptibles a cambio de pH Requiere tratamiento previo Requieren personal calificado para su operación
Precipitación-Coagulación	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia Coagulantes disponibles comercialmente 	<ul style="list-style-type: none"> La eficiencia depende del pH Gran cantidad de productos químicos Concentración elevada de aluminio residual Formación de lodos con alta cantidad de agua retenida Altos costos de funcionamiento y mantenimiento.
Resinas de intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia 	<ul style="list-style-type: none"> Vulnerable a los iones de interferencia Eficiencia dependiente de pH Afinidad de la resina por fluoruro (selectividad) Regeneración de resina con productos químicos.
Electroquímico (electrodialisis, electrocoagulación)	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia 	<ul style="list-style-type: none"> Alto costo energético Utilización de membranas Requiere gran inversión Generación de subproductos tóxicos.
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> Alta eficiencia Disponibilidad de una gran gama de adsorbentes naturales Fácil obtención de los medios sintéticos Bajo costo de operación No genera subproductos tóxicos (lodos) Tiempos de reacción rápidos Diseño simple y flexible 	<ul style="list-style-type: none"> Iones de interferencia Requiere ajuste de pH Selección de adsorbente adecuado ya que algunos poseen elementos provenientes de tierras raras que incrementan el costo. Materiales no producidos en México Cuando los adsorbentes se regeneran se producen líquidos con alta concentración de fluoruro y corrientes ácidas y alcalinas

Fuente: Elaboración propia (Aguilar et al., 2002; Lorenzo, 2006; Zhu et al., 2007; Rivera y Martín 2011; Habuda et al., 2014; Singh et al., 2016; Moudarzi y Sheljani, 2016; Wu et al., 2017; Kumar, 2019; Khan et al., 2020).





2.5.5 Adsorción

El proceso de adsorción es ampliamente utilizado para remover fluoruro de aguas naturales por ofrecer resultados satisfactorios, pues esta tecnología se caracteriza por ser económica, por su simplicidad de diseño y operación, además en comparación con otras tecnologías, una ventaja es que no genera lodos como subproductos (Bhatnagar et al., 2011). Este proceso implica interacción de sólidos con líquidos o gases; se basa en la atracción y acumulación de una sustancia específica de una solución denominada adsorbato, sobre la superficie de un sólido denominado adsorbente, es decir, que la adsorción de iones de F^- , es un proceso que se lleva a cabo en la superficie activa del material adsorbente (Wu et al., 2017).

Estudios de adsorción señalan las características más importantes que determinan la idoneidad del adsorbente para la aplicación práctica que son: capacidad de adsorción, selectividad para iones de fluoruro, capacidad de regeneración, compatibilidad y alta área superficial, además de obtenerse a un costo relativamente bajo. La eficiencia del proceso para la eliminación de fluoruros depende del perfil de la calidad del agua cruda, que comprende la concentración inicial, pH, dosis de adsorbente, tiempo de contacto y la temperatura (Habuda et al., 2014).

Se han realizado diversos estudios en los que se utilizan adsorbentes convencionales, tales como carbón activado; no obstante, los resultados han demostrado que los aniones metálicos (Se (VI), As(V), F(I)) se adsorben en mínimas cantidades o no se adsorben, esto se debe a que los carbones activados no poseen suficientes sitios básicos donde se adsorban los aniones (Leyva et al., 2007). Se han utilizado otros materiales que se consideran eficaces como las zeolitas ya sean naturales o sintéticas, los fosfatos de calcio, la alúmina activada, óxido/hidróxido férrico, arcillas etc. En la tabla 2-2 se presentan algunos ejemplos de materiales adsorbentes (De la Torre y Durán, 2004; Singh et al., 2016; Zamorategui et al., 2019).



**Tabla 2-2.** Diversidad de adsorbentes utilizados en la remoción de fluoruro

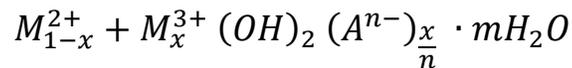
Adsorbente	Concentración inicial (mg/L)	Dosis de adsorbente (g/L)	pH	Tiempo de contacto (h)	Capacidad de adsorción (q _e : mg/g)	Referencia
Perlas de jacinto de agua dopadas con óxido de aluminio hidratado (WH-HAO)	10	1	5	2	4.43	Murambasvina y Mahamadi, 2020
Polvo de ladrillo, alumbre y cloruro de calcio.	4	0.2	6-8	2	0.79	Ahamad et al., 2019
Diatomita modificada con hidróxido de aluminio	10	25	6.7	3	1.67	Akafu et al., 2019
Nano-fibras de alúmina	50	1	5	0.02	41.60	Zamorategui et al., 2019
Carbón activado de cáscara de coco (Columna)	10	1.4	5	1.66 mL/min,	6.50	Talat et al., 2018
Carbón de hueso pez Pleco	10	0.2	5	7 días	9.80	Cruz et al., 2017
Alúmina Activada	5	1	6.3	4	1.13	Salazar, 2016
Hidroxiapatita	200	1	7	3	40.65	He et al., 2016
Compuesto nanoestructurado de diatomeas y ZrO ₂ a partir de biomasa algal	10	0.15	6	24	9.40	Thakkar et al., 2015
Sílica gel recubierta de quitosano	10	10-20	4	3	4.66	Prabhu y Meenak-Shi, 2014





Los materiales hidróxidos dobles laminares (HDL), compuestos tipo hidrotalcita o arcillas aniónicas se utilizan para designar adsorbentes sintéticos o naturales con dos o más clases de cationes metálicos en las capas principales y espacio interlaminar que se estabilizan por especies aniónicas (Martínez y Carbajal, 2012). Estos compuestos han atraído una atención considerable debido a su aplicabilidad en casos de precursores de catalizadores y descontaminación ambiental, que por sus propiedades como adsorbente se han utilizado en la eliminación de fluoruro ampliamente en los últimos años y está creciendo el interés en el uso de metales de alta valencia como parte de la estructura del medio adsorbente, pues contribuyen a una mayor eficiencia sobre la remoción de aniones. Los HDL mantienen estructuras sintéticas formadas por láminas de hidróxidos metálicos, cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares, son llamativas por su morfología laminar y sus propiedades estructurales, pues poseen alta área superficial y porosidad, lo que les permite adsorber aniones con alta eficiencia (Giraldo et al., 2015; Ramírez, 2017).

Estos compuestos tienen fórmula general:



Donde:

M^{II} : son cationes divalentes (Mg, Zn, Ni, Co,..)

M^{III} : son cationes trivalentes (Al, Fe, Ga,...)

A^n : anión interlaminar (OH^- , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , NO_3^- , entre otros.)

m: número de moléculas de agua

n: la carga del anión

x: grado de sustitución del metal trivalente



La estructura de la hidrotalcita es similar a la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde octaedros de Mg^{2+} se unen por las aristas para formar capas. Estas capas se empaquetan unas encima de otras, enlazadas por puentes de hidrógeno (Reda y Hazza, 2015). Los cationes que se utilizan para construir la estructura no están limitados a utilizar cationes di y trivalentes, pues se pueden usar cationes monovalentes o tetravalentes como el Zr^{4+} . Las principales diferencias existentes de las propiedades morfológicas, químicas o estructurales de los compuestos tipo hidrotalcita, están determinadas por los cationes involucrados que forman las capas de la estructura y los aniones de la región interlaminar (Nebot, 2001). Por lo tanto, la sustitución isomorfa parcial de cationes trivalentes por cationes divalentes da como resultado cargas positivas en las capas, en las cuales se intercalan los aniones orgánicos o inorgánicos para mantener el equilibrio de carga, en conjunto con moléculas de agua (Chubar et al., 2017).

La Figura 2-1 muestra la estructura idealizada de un hidróxido doble en capas con aniones de carbonato entre ellas.

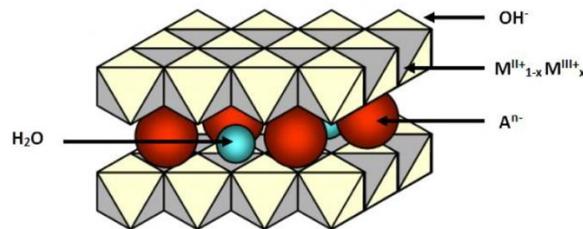


Figura 2-1 Estructura de hidrotalcita. Fuente: Basave, (2014)

Los compuestos tipo hidrotalcita pueden captar aniones de una solución mediante tres mecanismos diferentes: adsorción, intercalación por intercambio aniónico y también intercalación por reconstrucción de la estructura de HDL calcinada, este último fenómeno se le conoce como efecto memoria. La calcinación de estos materiales permite eliminar moléculas de agua, carbonatos y aniones de la interfase o capa interlaminar, para adsorber



el anión de interés, esta capacidad de recuperar su estructura es la principal característica que los hace efectivos en muchas aplicaciones (Yang et al., 2005).

El método de obtención según lo aluden Theiss et al., (2016), es la coprecipitación que es común para la preparación de hidróxidos dobles en capas (HDL).

Wang y colaboradores en el 2007, realizaron un estudio en el cual utilizaron hidrotalcita a base de Mg:Al calcinada, a pH 7 con una concentración inicial de 5 mg/L, se obtuvo 75.8% de remoción de fluoruro y con una concentración de 10 mg/L se logró el 82.3% de remoción, lo que indica que es un buen adsorbente, por lo tanto la investigación con mayor alcance podría obtener resultados favorables incluso a concentraciones altas y que a su vez se logre que el agua tratada posea una concentración menor que el límite permisible de 1.0 mgF⁻/L. En los compuestos trimetálicos según Zhang y Huang (2019) a base de Fe:Mg:Zr, se obtuvo un 90.49% de remoción entre otros materiales como se muestra en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3. Ejemplos de adsorbentes tipo hidrotalcita utilizados en la adsorción de fluoruros

Adsorbente	Concentración inicial (mg/L)	Dosis de adsorbente (g/L)	pH	Tiempo de contacto (h)	Capacidad de adsorción (q _e : mg/g)	Referencia
Zn:Mg:Al	100	1	7	24	84.2	Gao et al., 2020
Fe:Mg:Zr	10	1	3	1	7	Zhang y Huang, 2019
Al:Zr:La	200	0.5	3	3.3	180.96	Zhou et al., 2018
Mg:Al:Zr	50	1	7	6	22.9	Wang et al., 2017
Mg:Al:CO ₃ ⁻²	5	0.15	5	24	4.85	Diaz et al., 2016
Fe:Mg:La	-	0.1	4	1	270.20	Yu et al., 2015
Mg:Ca:Al	100	0.02	5	1	82.35	Lv et al., 2012
Mg:Al:Fe	20	0.2	6	0.83	14	Ma et al., 2011





2.5.5.1 Adsorción de Fluoruro

La adsorción implica la acumulación en la interfase o la concentración de sustancias en la superficie, este proceso puede ocurrir donde se separan dos fases, tales como líquido-líquido, gas-sólido y líquido- sólido. En esta investigación se utilizó el proceso de adsorción en fase líquida con un material sólido, denominado adsorbente, en el cual se concentró en la superficie una cantidad de iones fluoruros representando al adsorbato (Walter y Webber, 2003).

La adsorción se establece por fuerzas de atracción entre adsorbato y adsorbente, de acuerdo con las fuerzas impulsoras que generan la transferencia de masa, los procesos de adsorción pueden ser de dos tipos: adsorción física y adsorción química, en la segunda ocurre por la formación enlaces químicos entre moléculas de la solución con la superficie del adsorbente formando una monocapa, es decir que el adsorbato tiene interacción química con el adsorbente, por lo que la unión se fortalece, debido a las energías elevadas favorecidas por temperaturas altas, dado que las reacciones químicas proceden más rápido en esta condición (fenómeno denominado quimisorción). En la adsorción física se involucran fuerzas de Vander Walls consideradas como fuerzas débiles, que conllevan a una fisisorción en la superficie del adsorbente, por el resultado de interacciones intramoleculares débiles o interacciones de tipo dipolo-dipolo (distorsión eléctrica entre los núcleos con carga positiva y los electrones negativos de la molécula, debido a la distancia que existe entre ellos) entre la solución acuosa y el adsorbente. Se considera un proceso exotérmico, donde la adsorción sucede a temperaturas bajas y se caracteriza por la baja energía implicada, es decir, el adsorbato no se adhiere fuertemente al adsorbente como sucede en la adsorción química; por lo tanto, es un fenómeno reversible (Walter y Webber, 2003; Corral, 2019).



La adsorción ocurre en 3 pasos:

- 1.- Difusión externa: en esta primera etapa se produce el movimiento por convección y difusión de los solutos, es decir, el adsorbato se transfiere a través de la película líquida alrededor del adsorbente
- 2.- Difusión interna: describe la difusión del adsorbato a través de los poros del adsorbente
- 3.- Adsorción sobre sitios: en esta etapa se da la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente (Wang y Guo, 2020).

Las etapas se representan gráficamente en la Figura 2-2

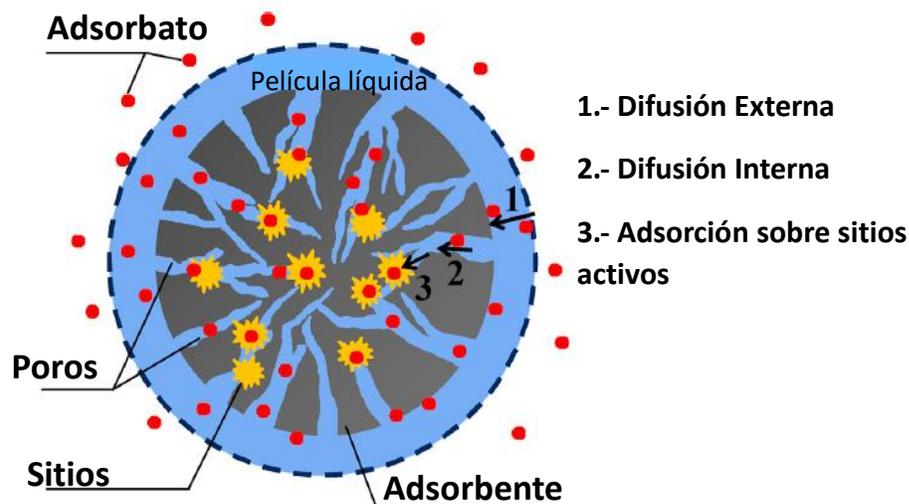


Figura 2-2 Proceso de adsorción. Fuente: tomada de Wang y Guo (2020)

La eficiencia del proceso radica en utilizar un adsorbente que posea buena capacidad de adsorción, en el cual se involucra una serie de factores que dependen de la naturaleza y de la estructura del adsorbente. Se han utilizado numerosos materiales de origen natural y sintéticos como adsorbentes, donde la alta porosidad, el área superficial, tamaño de partícula, alta permeabilidad y la afinidad por el ion de interés, determinan la capacidad de adsorción del material (Akafu et al., 2019). Se consideran diferentes materiales adsorbentes





en la remoción de fluoruros del agua como alúmina activada (Salazar, 2016), carbón de hueso (Palafox, 2016; Rivera y Martín, 2011), zeolitas (Sampedro, 2018), Carbón activado (Vences, 2014), entre otros. Los compuestos tipo hidrotalcita se han destacado por ser efectivos en la remoción de iones fluoruro por sus características morfológicas, estructurales y fisicoquímicas. Para determinar la eficiencia de adsorción se calcula el porcentaje de remoción de fluoruro de la solución acuosa mediante la ecuación 1 (Zhou et al., 2018).

$$\% R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad [Ec. 1]$$

Donde: C_o y C_e son las concentraciones del adsorbato inicial y final de la adsorción respectivamente, en (mg/L).

También es posible determinar la cantidad en masa de fluoruro en el adsorbente como q_e (mg/g) y se puede calcular mediante la ecuación 2.

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad [Ec. 2]$$

Donde: m y V son la cantidad de adsorbente (g) y el volumen de solución (L), respectivamente.

Para conocer la eficiencia del medio adsorbente, además de poseer una buena capacidad de adsorción, es redituable que sea amigable con el ambiente, es decir, que la regeneración es parte importante para determinar su reciclabilidad; mediante la ecuación 3 es posible calcular la cantidad de desorción del adsorbato (%) y disponerlo para un nuevo ciclo de adsorción (Indah et al., 2017).

$$\text{Porcentaje de desorción (\%)} = \frac{\text{concentración de fluoruro desorbido}}{\text{concentración de fluoruro adsorbido}} \times 100 \quad [Ec.3]$$





2.6 Modelos de Adsorción

La adsorción de iones fluoruro es un proceso que se lleva a cabo en la superficie activa del material adsorbente. Una vez realizado el experimento se pueden obtener datos de equilibrio y las propiedades de adsorción tanto del adsorbente como del adsorbato. Por lo tanto, comprender el funcionamiento del proceso implica conocer los aspectos cinéticos y termodinámicos mediante modelos matemáticos, que predicen el mecanismo de adsorción con los datos de equilibrio (Figueroa et al., 2014; Zamorategui et al., 2019).}

2.6.1 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción determina la capacidad de eliminación de fluoruro en un sistema de flujo continuo, semicontinuo o discontinuo (Batch). La cinética determina la velocidad de eliminación del soluto, respecto al tiempo de residencia requerido para completar el proceso de adsorción, es decir, que la concentración de adsorbato/adsorbente varía en función del tiempo, para determinar la capacidad de adsorción en el equilibrio (Wang y Guo, 2020). Existen modelos matemáticos que describen este proceso (Tabla 2-4), los más utilizados comprenden las ecuaciones de pseudo-primer orden descrito por Lagergren en 1898, de pseudo-segundo orden descrito por Ho en 1995 y el modelo cinético de Elovich por Zeldowitsch en 1934 (Qui et al., 2009).

2.6.1.1 Modelo Pseudo-primer orden

El modelo presentado por Lagergren (1898) describe una tasa de transferencia del soluto hacia la superficie del adsorbente, es decir la adsorción del sorbato es directamente proporcional a la cantidad adsorbida en el tiempo y a la concentración de equilibrio (López et al., 2019).





2.6.1.2 Modelo de Pseudo segundo orden

Este modelo describe el mecanismo de adsorción por un proceso de Quimisorción, es decir que el tipo de enlace generado entre adsorbente-adsorbato (enlace químico fuerte) involucra fuerzas de valencia a través de compartir o intercambiar electrones, por lo tanto, se requiere mayor energía para disociarlo (Tan et al., 2020; Jiménez et al.,2010).

2.6.1.3 Modelo Elovich

Este modelo tiene aplicación general en procesos de quimisorción y se basa en un principio cinético, que asume una adsorción en multicapa, supone una distribución heterogénea de los sitios activos del adsorbente, en los cuales se debe suministrar diferentes energías de activación para que la adsorción aumente exponencialmente hasta el término del proceso (Ahamad et al., 2018; Wu et al., 2009).





Tabla 2-4. Modelos matemáticos de cinética de adsorción

Autor	Año	Modelo	Ecuación	Descripción
Lagergren	1898	Ecuación de Pseudo-primero orden [Ec. 4]	$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t})$	q_e =capacidad de adsorción sorbido al equilibrio por el adsorbente (mg/g) q_t =capacidad de adsorbato sorbido en el tiempo por el adsorbente (mg/g) K_1 =Constante de pseudo primer orden (min^{-1})
Ho	1995	Ecuación de Pseudo-segundo orden [Ec. 5]	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t$	Donde: q_t =cantidad de F ⁻ adsorbidos (mg/g) t = tiempo, min q_e =capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g) K_2 = constante de la ecuación (g/mg-min)
Elovich y Larinov	1962	Ecuación de Elovich [Ec. 6]	$q_t = \alpha + 2.303\beta \log t$	q_t = representa la masa de ion adsorbido(mg/g) α = velocidad de sorción inicial (mg/g-min), β = constante de desorción (g/mg); t =tiempo(min)

Elaboración propia en base a Lv et al., (2006); Herrejon et al., (2008); Wang y Guo, (2020).





2.6.2 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa de soluto adsorbido y la concentración del soluto en la solución, una vez que se ha alcanzado el equilibrio, es decir, que describen el equilibrio de la adsorción en la superficie de un material adsorbente, son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencias y costos del proceso de adsorción. Estos modelos pueden describir los mecanismos de interacción entre el adsorbente y el adsorbato a temperatura constante que permite evaluar la capacidad de adsorción máxima que puede ser alcanzada, en condiciones específicas (Tejada et al., 2014; Leyva, 2007). La adsorción de iones de fluoruro se ha estudiado en términos de isotermas de adsorción, para lo cual existen diversos modelos matemáticos de los más comunes son: Langmuir y Freundlich, ya que pueden ser aplicados a una amplia gama de concentraciones de adsorbato (Milonjić, 2007).

2.6.2.1 Isotermas de Langmuir

Irving Langmuir en 1916 desarrolló investigaciones sobresalientes en el campo de la estructura de sólidos, en el cual utilizó un modelo matemático que describe los datos experimentales obtenidos en el equilibrio de la superficie de un sólido, donde las tasas de adsorción-desorción (equilibrio dinámico) deberían ser iguales, de acuerdo a la teoría de Langmuir sobre el bombardeo de moléculas en la superficie del adsorbente, para propiciar la desorción de otras, correspondería a una tasa de acumulación de cero en la superficie, debido a que no existe impedimento estérico, ni interacciones en sitios adyacentes entre las moléculas adsorbidas (Langmuir, 1916, Al-Ghouti y Da'ana, 2020). Este modelo supone que las superficies son homogéneas, por lo tanto, se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción, la cual sucede en la monocapa, es decir que no existen interacciones entre moléculas adsorbidas; además de que la superficie del adsorbente presenta sitios energéticos homogéneos. Se tiene un número específico donde se pueden adsorber las





moléculas y si todos los sitios están ocupados el sistema se satura por lo que se detiene el proceso de adsorción. Todos los sitios activos son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas (Rivas et al., 2014; Figueroa et al., 2014).

Isoterma de Langmuir está dado por:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [\text{Ec.7}]$$

Donde

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

C_e = Concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L)

q_m = Capacidad máxima de adsorción (mg/g),

K_L = Constante de Langmuir de afinidad o energética (L/mg)

2.6.2.2 Isotermas de Freundlich

Fue desarrollada por Erwin F. Freundlich en 1906, presenta un modelo empírico y supone que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, es decir, que resulta en una adsorción física, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (Lazo et al., 2008; Ahamad et al., 2018).

La ecuación está dada por:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad [\text{Ec. 8}]$$

Donde

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

C_e = Concentración en el equilibrio del adsorbato en solución (mg/g)

K_F = Constante Freundlich relativa a la capacidad de adsorción $[\text{mg/g} (\text{L/mg})^{1/n}]$

$1/n$ = Coeficiente relacionado con la intensidad de la adsorción (adimensional)

n = Constante de Freundlich (adimensional)





2.6.2.3 Isotermas de Temkin

Este tipo de isoterma describe un sistema de quimisorción y que solo es válida en un rango intermedio de concentraciones de iones (Shahbeig et al., 2013), es decir, que la interacción entre el adsorbato con el adsorbente no considera las concentraciones muy elevadas o muy bajas (Al-Ghouti, y Da'ana, 2020). También asume un incremento en la cobertura superficial, debido a que el calor de adsorción (ΔH°_{ads}) de todas las moléculas situadas en la capa disminuye linealmente, es decir que la energía libre de sorción es una función de la cobertura superficial (Ayawei et al., 2017).

La ecuación en su forma no-lineal está dada por:

$$q_e = \frac{RT}{bT} \ln A_T C_e \quad [\text{Ec. 9}]$$

donde:

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

C_e = Concentración en el equilibrio del adsorbato en solución (mg/g)

RT = Constante Freundlich relativa a capacidad de adsorción [mg/g (L/mg)^{1/n}]

b = Constante de Temkin que está relacionada con el calor de sorción (Jmol⁻¹)

A_T = Constante isoterma de Temkin (Lg⁻¹)

2.6.3 Termodinámica del proceso de adsorción

La termodinámica es la rama de la física que estudia la transferencia de energía que se lleva a cabo en los procesos físicos y químicos, por lo tanto, los parámetros termodinámicos en la adsorción reflejan la naturaleza del proceso, al proporcionar información sobre el equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución, con ello permite analizar cualitativamente la energía de Gibbs (ΔG°), entalpía (ΔH°) y entropía (ΔS°); estos parámetros termodinámicos describen el comportamiento del proceso de adsorción.





2.6.3.1 Energía libre de Gibbs (ΔG°)

La energía libre de Gibbs es un parámetro importante para determinar el mecanismo de adsorción más favorecedor en condiciones experimentales, ya que relaciona la tendencia del sistema ante cambios de energía, entropía y temperatura. Desde la perspectiva matemática un resultado positivo indica que el proceso sucede de manera no espontánea, mientras que un valor negativo denota un proceso espontáneo resultando favorable, ya que no es necesario aportar energía al sistema para que ocurra la adsorción. Este parámetro se obtiene a diferentes temperaturas con la ecuación 10 (Milonjić, 2007; Bernal et al., 2018). La energía libre de Gibbs (ΔG°) proporciona información acerca del tipo de adsorción; valores mayores a -20 kJ/mol indican adsorción física, mientras que, menores a -40 kJ/mol involucran una quimisorción (Vázquez, 2016).

2.6.3.2 Entalpía de adsorción (ΔH°)

En cuanto a la naturaleza del proceso se considera exotérmico cuando el valor de ΔH° es negativo caso contrario resulta endotérmico y se obtiene por medio de la ecuación 11. Este parámetro aporta información sobre el proceso cuando sucede por adsorción física refiere valores bajos y cuando es adsorción química indica valores altos de ΔH° .

2.6.3.3 Entropía de adsorción (ΔS°)

Es la medida del desorden de un sistema, en el proceso de adsorción proporciona información sobre la capacidad de las moléculas para trasladarse a la superficie del adsorbente. También es útil para diferenciar entre el proceso de fisisorción (adsorción móvil) y quimisorción (adsorción localizada). Al determinar este parámetro matemáticamente con la ecuación 12, un resultado positivo indica alta posibilidad de reversibilidad, por el contrario, un valor negativo refiere a cambios profundos en el adsorbente que induce a una irreversibilidad del proceso (Pérez et al., 2011).



Las propiedades termodinámicas se calculan de la siguiente manera:

Energía libre de Gibbs $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ [Ec.10]

Entalpía $\Delta H^\circ = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{K_{D2}}{K_{D1}}$ [Ec.11]

Entropía $\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$ [Ec. 12]

Tabla 2-5. Simbología de ecuaciones para determinar propiedades termodinámicas

Simbología		
Ec. 10	Ec.11	Ec.12
R es la constante universal de gases ideales (8.314 J/mol K)	R es la constante universal de gases ideales (8.314 J/mol K)	ΔH° = Entalpía
T es la temperatura (K)	T1=Temperatura Inicial T2=Temperatura Final	ΔG° = Energía libre de Gibbs
K_D es la constante aparente de equilibrio	K_D es la constante aparente de equilibrio	T= Temperatura (K)

(Albella, 1993; Guo y Wang, 2019; Castellar et al., 2019)

Siguiendo las suposiciones de Van't Hoff que relaciona ΔG° con el equilibrio de adsorción constante como se aprecia en la ecuación 13, se puede determinar la constante de equilibrio denotada como K_D , aunque en la literatura sobre adsorción se utilizan varias expresiones de constantes de equilibrio, la ecuación 14 representa una de las más comunes y se puede calcular a partir de las concentraciones de la solución por cada temperatura estudiada (Verma et al., 2015; Lima et al., 2019). Una vez obtenida la constante de equilibrio, los valores numéricos del cambio en la entalpía ΔH° (kJ /mol) y la cantidad de cambio de energía ΔS° (J/mol K) se pueden despejar matemáticamente o también se pueden obtener de la pendiente y el intercepto de la gráfica Van't Hoff ($\ln K_D$ versus $1/T$) mediante la ecuación 15 (Azari et al., 2015; Lima et al., 2020).





$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad [\text{Ec.13}]$$

$$K_D = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad [\text{Ec.14}]$$

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad [\text{Ec.15}]$$

Donde K_D es la constante de equilibrio, R es la constante de gases ideales, T es la temperatura absoluta en K . Para determinar el equilibrio constante, C_o y C_e son las concentraciones iniciales y de equilibrio de la solución, respectivamente.

2.7 Diseño de experimentos

El Método de Superficie de Respuesta (MSR) consiste en la aplicación de una serie de técnicas matemáticas y estadísticas que permiten modelar y analizar problemas, cuya meta es la obtención del modelo matemático, que mejor ajuste a los datos experimentales relacionando una variable respuesta (o dependiente "y") en función de diversas variables independientes "xi". El método MSR permite obtener las condiciones óptimas de operación de un proceso, es decir, aquella combinación de variables "xi" que maximizan o minimizan el valor de la variable respuesta "y". Esto implica el uso de técnicas matemáticas más avanzadas (Gutiérrez y Vara, 2004).

Se propuso la utilización del método MSR mediante la aplicación de un modelo polinómico de segundo orden, bajo el esquema de un diseño central compuesto 2^3 con una cara central. En la cual se pretende estimar los parámetros de dicho modelo polinómico por el método de mínimos cuadrados. Se obtuvieron gráficos en 3D y proyecciones en gráficos de contorno en 2D de la combinación de cada una de las variables independientes "xi", así como diferentes parámetros estadísticos que permiten evaluar su nivel de ajuste y confiabilidad, tales como: R cuadrada, R cuadrada ajustada, prueba de falta de ajuste y localización del punto estacionario (el punto de respuesta máximo).



CAPÍTULO 3 Metodología de la Investigación

La metodología que se esquematiza en la Figura 3-1, describe el desarrollo de cada una de las cinco etapas para el desarrollo de la investigación de este trabajo. En la primera etapa se efectuó las síntesis del adsorbente con diferentes relaciones molares, en la segunda etapa se llevó acabo la caracterización de las propiedades morfológicas, estructurales y fisicoquímicas, en la tercera etapa se realizaron pruebas con agua sintética en condiciones ideales (solución acuosa de fluoruro) para obtener los porcentajes de remoción de los medios adsorbentes, sin contar con la influencia de iones coexistentes, una vez obtenido el material con mayor eficacia, se procedió a realizar la etapa cuatro del diseño de experimentos para encontrar las condiciones que brindaran los mejores resultados de adsorción, para posteriormente realizar pruebas con agua subterránea proveniente del pozo “16 de septiembre”, del estado de Durango, previamente caracterizada para conocer su calidad y en la etapa cinco se realizó el estudio del tratamiento del ajuste a los modelos cinéticos e isotermas para conocer la capacidad de adsorción del medio adsorbente seleccionado.

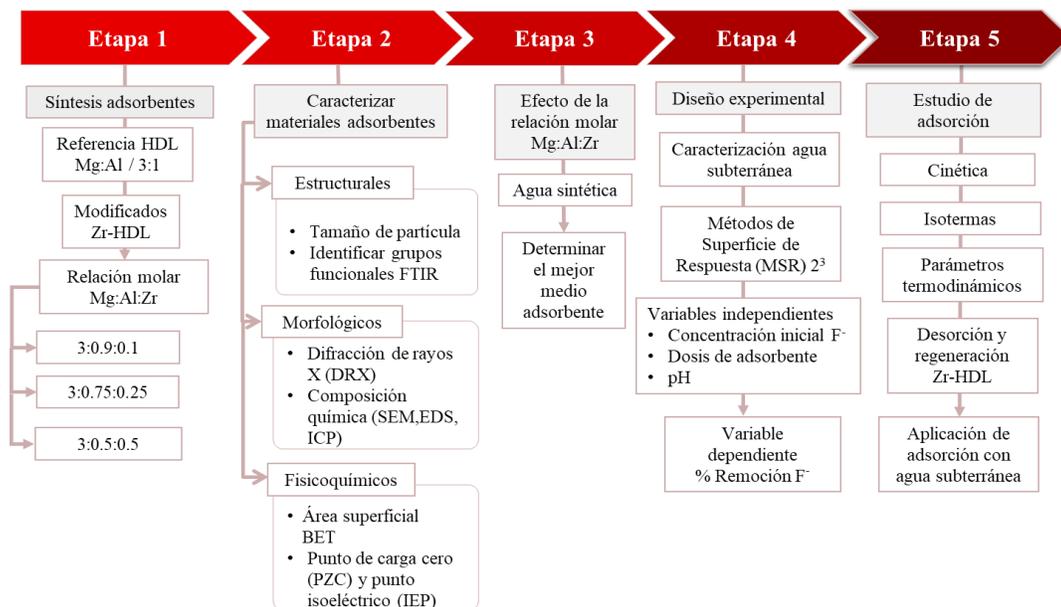


Figura 3-1 Diagrama de la metodología de investigación



3.1 Síntesis de compuestos tipo hidrotalcita

La síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita se obtuvieron por el método de coprecipitación hidrotermal (Theiss et al., 2016), debido a la efectividad de los materiales reportados en otras investigaciones, pues muestran un alto grado de cristalinidad, área superficial específica elevada y un promedio elevado en diámetro de poro que son características favorables para la adsorción (Martínez y Carbajal, 2012).

El método para la obtención del medio adsorbente en polvo se muestra en el esquema siguiente:

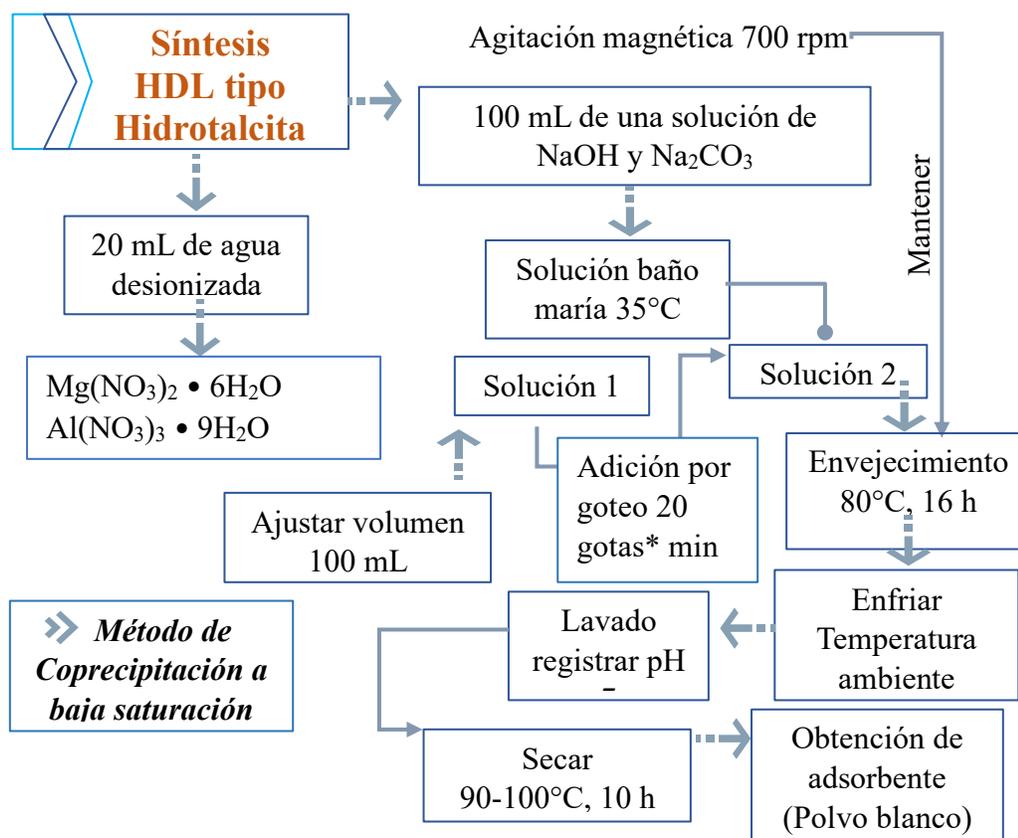


Figura 3-2 Metodología para síntesis de medios adsorbentes

Elaboración propia con base en Bustos, (2012); Cocke et al., (2015).



En la Tabla 3-1 se encuentran los reactivos utilizados para la síntesis del absorbente, todos de grado analítico.

Tabla 3-1. Reactivos usados en la síntesis de las hidrotalcitas.

Reactivos	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Nitrato de magnesio	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.41	98	Meyer
Nitrato de Aluminio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.13	99	Sigma-Aldrich
Oxinitrato de Zirconio	$ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$	231.23	98	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sodio	NaOH	40	97	Karal
Carbonato de sodio	$NaCO_3$	105.99	99	Reproquifin

3.2 Caracterización de agua subterránea

La caracterización del agua subterránea se realizó en el laboratorio de ingeniería ambiental, se registró lectura de pH y temperatura con un potenciómetro marca Thermo Orion Star A211. Parámetros para la caracterización: Dureza Total (mg de $CaCO_3/L$), Cloruros (mg/L), Manganeseo (mg/L), Nitratos (mg/L), Sulfatos (mg/L), Fosfatos (mg/L), Fluoruros (mg/L), Sílice (mg/L $_{SiO_2}$), utilizando un espectrofotómetro de la marca HACH, Modelo DR/1900 (Figura 3-3).



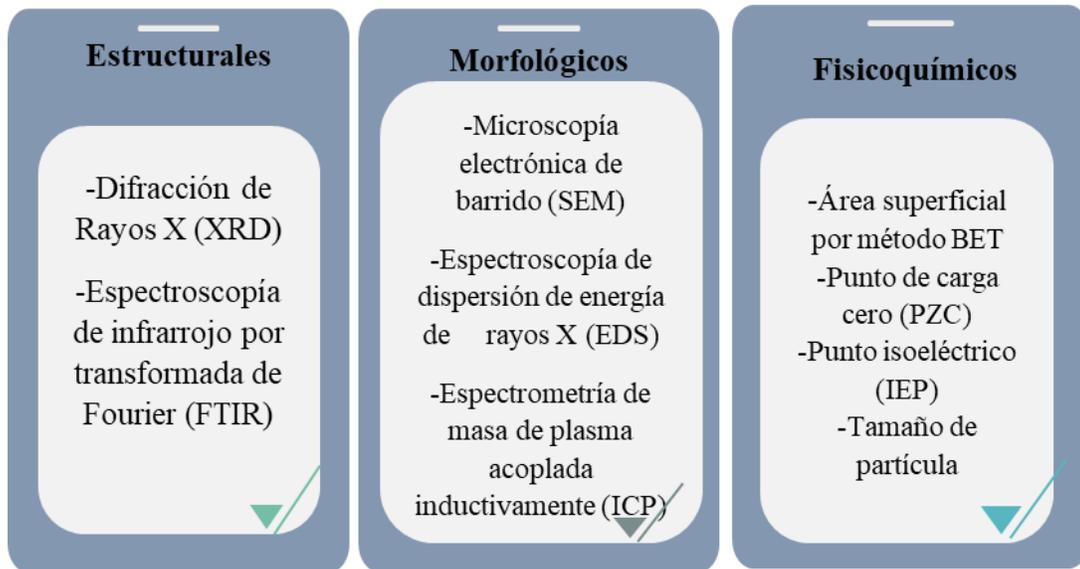
Figura 3-3 Espectrofotómetro portátil HACH DR/1900





3.3 Fundamentos de las técnicas de caracterización de los materiales adsorbentes

Para determinar las características estructurales, morfológicas y fisicoquímicas de los materiales sintetizados se emplean los siguientes análisis:



3.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

Las propiedades estructurales de un material sólido se pueden conocer mediante la técnica de rayos X, ya que identifica a nivel microestructural la distribución de los átomos de manera ordenada, de forma periódica que refiere a sólidos cristalinos o irregulares característica de los materiales amorfos. Los rayos X se ubican entre las frecuencias de rayos ultravioleta y rayos gama, son una fuente de radiación electromagnética de gran energía y pequeña longitud de onda, en la cual existe una interacción con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión en todas direcciones por la forma ordenada del cristal lo que genera fenómenos de interferencia tanto constructiva como destructiva, debido a que



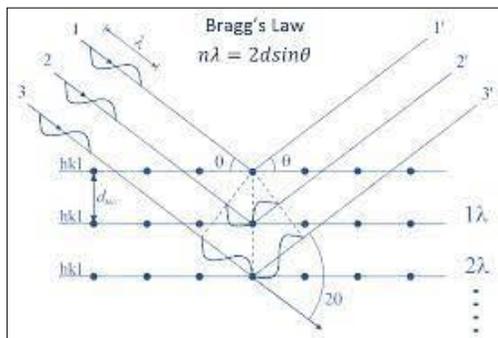
son similares al orden de magnitud y la longitud de onda de la radiación; cabe destacar que cada sustancia posee un difractograma único, como si se tratara de su huella dactilar (Justo y Murillo, 1999; Skoog, 2008).

Estos rayos son emitidos a un detector por el cambio de ángulo de incidencia θ que se representan en un difractograma, por medio de los picos que conforman el difractograma se obtiene información sobre los espacios interlaminares de la red cristalina, a su vez esta intensidad estima la proporción de la fase cristalina o fase amorfa (Corral, 2019).

En materiales laminares como los de tipo hidrotalcita la primera reflexión es la más intensa y con la ley de Bragg permite determinar el espacio interlaminar por medio de la distancia basal en el que infiere la orientación de las moléculas intercaladas, es por ello que las condiciones de síntesis como el pH, la pureza de reactivos, temperatura de secado, se deben considerar para evitar la formación parcial de óxidos restando espacio interlaminar, que para fines de esta investigación representa menor efectividad de adsorción. El modelo matemático de Bragg se enuncia en la ecuación 16.

$$n\lambda = 2 D \text{ sen } \theta \quad [\text{Ec. 16}]$$

donde; n es el número de orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos x, d es el valor de la distancia entre los planos y theta (θ) es el valor del ángulo donde aparece la reflexión en el eje x del difractograma (Aparicio, 2010). En la Figura 3-4 se observa que el ángulo reflejado debe ser igual al incidente, donde las ondas 1 y 2 en fase simultánea desvían



los átomos A y B del cristal a una distancia (d) entre sus planos atómicos. El ángulo 2θ de cualquier conjunto de planos (Índice de Miller hkl) son de gran utilidad para determinar parámetros de la celda unitaria, esto es dependiente de cada sistema cristalino como se aprecia en la Tabla 3-2.

Figura 3-4 Esquema de Bragg
Fuente tomada de página oficial IPICYT



Tabla 3-2. Resumen de sistemas cristalinos

Sistema	Ángulos entre ejes	Símbolo de red	Red de Bravais	Redes de Bravais
Cúbica	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P	 Simple cubic (P)
		Centrado en el cuerpo	I	
		Centrado en las caras	F	
Espaciado interplanar	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$			
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P	 Body-centered cubic (I)
		Centrado en el cuerpo	I	
Espaciado interplanar	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$			
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Simple	P	 Face-centered cubic (F)
Espaciado interplanar	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$			
Trigonal (o Romboédrico)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R	 Simple tetragonal (P) Body-centered tetragonal (I)
Espaciado interplanar	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha + 2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$			
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P	 Hexagonal (P)
		Centrado en el cuerpo	I	
		Centrado en las caras	C	
		Centrado en la base	F	
Espaciado interplanar	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$			 Rhombohedral (R)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	Simple	P	 Simple orthorhombic (P) Body-centered orthorhombic (I)
		Centrado en la base	C	
Espaciado interplanar	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right)$			
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P	 Face-centered orthorhombic (C) Face-centered orthorhombic (I)
Espaciado interplanar	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$			 Simple monoclinic (P) Base-centered monoclinic (C)
<p>En el sistema triclínico, V es el volumen de una celda unitaria y los coeficientes se dan a continuación:</p> $S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha, \quad S_{12} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$ $S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta, \quad S_{23} = a^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$ $S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma, \quad S_{13} = ab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$				
 Triclinic (P)				

Fuente: Elaboración propia con información obtenida de Waseda et al., (2011)



Es posible determinar el tamaño de cristal a partir de XRD, por medio de la ecuación de Sherrer (Ecuación 17) que es una aproximación que establece una relación inversa con el ancho del pico de difracción de la muestra.

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad [\text{Ecu. 17}]$$

donde: λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de Bragg, L refiere al tamaño aparente de la partícula, β es la anchura a la altura media del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer que dependerá de la forma del cristalito (Martínez, 2018).

La caracterización por XRD fue realizada en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C, mediante un difractómetro de rayos-x - XRD Bruker D8 Advance, dispuesto con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ y un detector de NaI con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$, un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un rango 2θ de $3-90^\circ$ (Figura 3-5), este equipo utiliza un generador de rayos X, un tubo de cobre y un detector de centelleo de NaI vinculado a un software para la interpretación de resultados: EVA Software.



Figura 3-5 Difractómetro de Rayos-X - XRD Bruker D8 Advance





3.3.1.1 Visualización 3D para modelos estructurales con el software VESTA

El programa Visualization for Electronic and Structural Analysis or 3D (VESTA), resulta de gran importancia para el estudio del comportamiento de materiales cristalinos por difracción de rayos X, desarrollado por el Dr. Rubén A. Dilanian y el Dr. Fuji Izumi durante el periodo 2001-2004, es importante destacar el aporte de forma gratuita para usuarios no comerciales. Es útil para visualizar estructuras cristalinas tridimensionales, asimismo permite obtener la morfología del cristal mediante los índices de Miller y se puede visualizar en tres dimensiones la morfología con relación a los enlaces químicos, también es posible obtener datos volumétricos como las densidades de electrones, de dispersión y nucleares. El resultado es un modelo estructural representado por esferas y líneas, formas poliédricas, elipsoides, barras, rellenos sólidos y estructuras alámbricas. Este programa nos brinda información valiosa para comprender el material en estudio, ya que describe la simetría del cristal, las distancias interatómicas, ángulos de enlace, así como los datos de torsión, los valores de los ángulos y el volumen de la celda unitaria, la distribución de cargas, la formación sobre poliedros de coordinación; además permite superponer múltiples modelos estructurales, datos volumétricos y las caras del cristal en un mismo gráfico (Momma e Izumi, 2011; Silvana, 2020).

3.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Cuando la energía de la luz incide sobre la materia, interactúa, se absorbe y produce un estado de excitación de los estados vibracionales, en el cual se distinguen dos categorías; vibración de estiramiento y flexión, presentando un cambio a lo largo de la distancia entre dos átomos, por otro lado, la flexión se identifica por un cambio en el ángulo entre dos enlaces, del tipo tijereteo, balanceo, aleteo y torción, es decir el movimiento de traslación (centro de masa), rotación (en torno al centro de las masas) como se presenta en la Figura



3-6 (Mondragón, 2020). A este comportamiento se le conoce como espectroscopía de absorción, ya sea ultravioleta (UV), Visible (V) o espectroscopía infrarroja, la cual va a depender de la luz incidente; en esta última, para absorber la radiación infrarroja es necesario producir movimiento al girar o vibrar para que la molécula sufra un cambio neto en el momento dipolar, en estas condiciones el campo eléctrico de la radiación realizará una interacción con la molécula y modificará la amplitud de sus movimientos (Skoog, 2008).

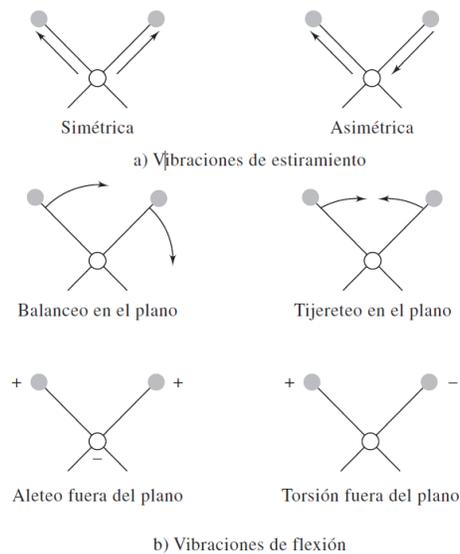


Figura 3-6 Tipos de vibraciones moleculares
Fuente: tomada de Skoog, 2008

La espectroscopia infrarroja se produce en una frecuencia de vibración en el rango infrarrojo del espectro electromagnético. La región infrarroja está dividida en tres intervalos espectrales: infrarrojo cercano (NIR), mediano (MIR) y lejano (FIR), esto depende del equipo con el que se trabaje, el rango más empleado es de 400 a 4000 cm^{-1} intervalo mediano (MIR) (Kikot, 2012).

Esta técnica de análisis genera un espectro de la muestra que indica el porcentaje de absorción en función al número de onda que es emitida a un computador conectado por un interfacial al espectrofotómetro, lo que permite visualizar los datos de una manera eficaz,



por medio de un espectro de reflexión de las bandas que refieren a grupos funcionales, así como las conformaciones moleculares presentes en una muestra, ya sean sustancias inorgánicas u orgánicas. Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier (transforma los datos con un modelo matemático para detección y análisis espectral), para el caso de esta investigación se analizó por transformada de Fourier, ya que es el tipo de equipo que se dispone en el laboratorio de trabajo y consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector (Gómez y Murillo, 2006; Atkins y De Paula, 2008).

Para la caracterización por FTIR, se utilizó el equipo marca Shimadzu modelo IRAffinity-1S, como se puede apreciar en la Figura 3-7(a), para ello, es indispensable calibrar el equipo cada vez que se utilice y asegurar el adecuado análisis, según las instrucciones del proveedor. Las muestras en estado sólido se analizaron con un accesorio denominado Attenuated total reflection (ATR) Figura 3-7(b), es importante limpiar la superficie del porta muestras con una torunda impregnada de alcohol para eliminar residuos y evitar contaminación en las muestras.



(a) (b)
Figura 3-7 (a) Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR IR Shimadzu, (b) Accesorio ATR



3.3.3 Microscopía electrónica de barrido-Detector de Rayos X dispersión (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) es una técnica instrumental muy versátil, para el análisis de características morfológicas que permite la observación superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, utilizando electrones para obtener imágenes, que proporcionan información morfológica y de composición química rápida, eficiente y simultáneamente del material analizado (Skoog, 2008; Farré y Barceló, 2012).

Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino que se produce a un alto vacío, escaneando la superficie o composición elemental de la muestra sólida, como resultado se tiene señales de corriente eléctrica como un mapa de intensidades por electrones retrodispersados, secundarios y Auger, como se observa en la Figura 3-8; los electrones secundarios son los responsables de emitir la imagen de mayor resolución en conjunto con rayos X de dispersión de energía (EDX), algunos instrumentos también están equipados con detectores de rayos X, que aporta al análisis químico la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición del material. (Skoog, 2008; Rosas, 2017). Los materiales conductores de electricidad son ideales para su análisis y las muestras que no son conductoras se pueden recubrir con diversos materiales, por películas de oro, platino, titanio e iridio (Faraldos y Bahamonde, 2019).

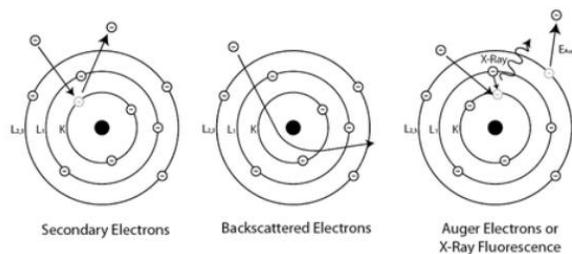


Figura 3-8 Formas de emisión de electrones a partir de la incidencia de un haz de electrones. Fuente: tomado de Pardel, (2021).





Las microscopías se obtuvieron por medio de un equipo SEM: FEI -FIB Dual beam Helios Nanolab 600. Microscopio de emisión de campo Field Emission Gun, FEG por sus siglas en inglés), cuenta con una resolución nominal de 3.0 nm; el equipo permite el análisis de muestras conductoras, no conductoras, ya sea secas o húmedas (Figura 3-9). Éste genera el haz de electrones originados por un cristal de tungsteno (W), que al proporcionar una diferencia de potencial extrae el haz de electrones por emisión de campo.



Figura 3-9 Microscopio electrónico de barrido FEI - FIB Dual Beam Helios Nanolab 600 (Field Emission Gun, FEG por sus siglas en inglés) Fuente: IPICYT, Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología.

Con respecto a la determinación de la composición química se realizó un análisis de EDX con microscopía de barrido acoplado a un EDX. El equipo utilizado fue SEM: FEI - ESEM QUANTA FEG-250. Microscopio ambiental o environmental scanning electron microscope (ESEM), como se muestra en la Figura 3-10 (a). Este equipo analiza muestras no conductoras y húmedas. Su unidad de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG por sus siglas en inglés), genera el haz de electrones a partir de un cristal de tungsteno (W) sometido a una diferencia de potencial para extraer el haz de electrones por emisión de campo; además ofrece una resolución nominal de 3.0 nm.





Figura 3-10 a) Microscopio electrónico de barrido acoplado a equipo de emisión de campo FEI - ESEM QUANTA FEG-250

3.3.4 Espectrometría de Masa por Emisión Atómica Acoplado por Plasma Inducido (ICP)

Los resultados de la composición química por EDX se corroboraron con un análisis multielemental de Espectrometría de emisión atómica, ICP por sus siglas en inglés (Inductively couple plasma-atomic emission spectrometry), que es un sistema altamente sensible para determinar hasta pequeñas trazas de elementos químicos presentes en una solución. El plasma acoplado inductivamente es la fuente de evaporización o ionización, este método descompone una muestra en sus elementos y los transforma en iones, así que se utiliza el espectrómetro de masas para separarlos e identificarlos. Para el análisis de las muestras se utilizan en estado líquido, que son introducidas a un nebulizador de doble paso y por la vía alterna ingresa gas Argón (evita que el analito reaccione con especies y provoque interferencias), se genera el plasma mediante una bobina de inducción por una emisión de arco eléctrico, con una chispa proveniente de alambre Tesla provoca que los electrones se aceleren y choquen contra los átomos, dispersando su energía a todo el gas, donde absorben tanta energía que mantienen el plasma a temperaturas muy elevadas (6000 a 10,000 K), en estas condiciones los átomos llegan a estados electrónicos excitados y emiten fotones con una longitud de onda característica de cada elemento al regresar a su estado basal. La



sensibilidad que se obtiene de un plasma acoplado por inducción se observa con un espectrómetro de masas (Harris, 2007; OMS, 2020)

En este análisis se utilizó un equipo de absorción atómica Marca THERMO SCIENTIFIC Modelo ICE 3300 acoplado a un espectrómetro de emisión por plasma Marca PERKIN ELMER, modelo OPTIMA 8300 (Figura 3-11), con el fin de comparar la composición elemental con los resultados obtenidos por EDX.

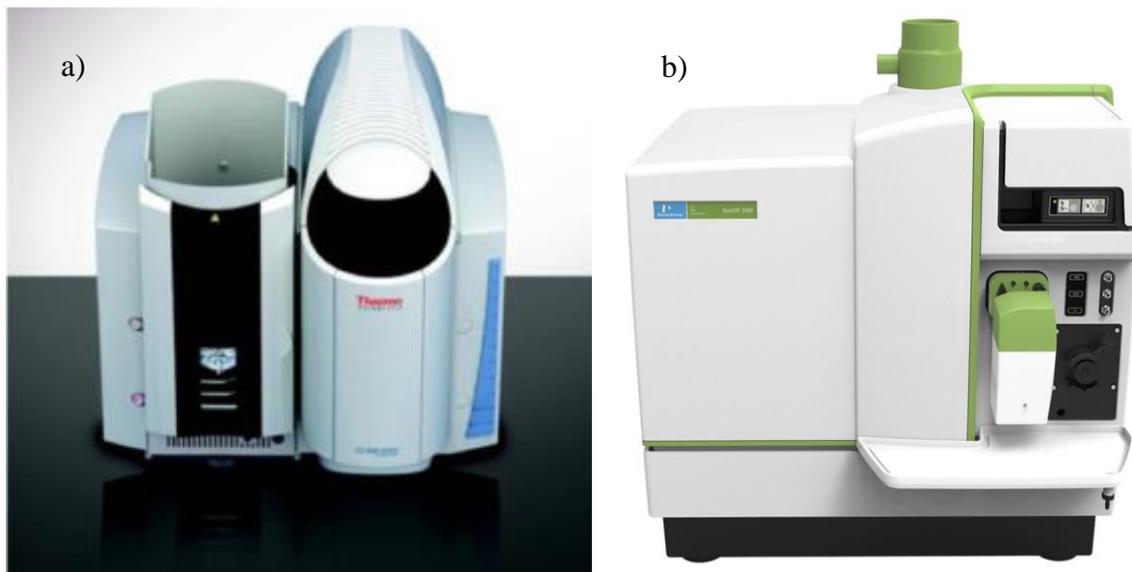


Figura 3-11 Espectrómetro de Absorción (AA) y/o Emisión Atómica por plasma (ICP)
a) equipo de absorción atómica Marca Thermo Scientific, modelo ICE 3300 y
b) espectrómetro de emisión por plasma Marca PerkinElmer, modelo Optima 8300.

Fuente: tomado de página oficial ThermoFisher Scientific y PerkinElmer

3.3.5 Área Superficial Específica (N₂-BET)

Para determinar el área superficial específica de un medio adsorbente se utiliza adsorción física o fisisorción que refiere a un fenómeno de adherencia de moléculas de gas, en la superficie de un adsorbente a una presión menor a la de vapor, donde las interacciones entre moléculas adsorbidas y la superficie son relativamente débiles, el gas más utilizado es el



nitrógeno debido a su disponibilidad en alta pureza y su fuerte interacción con la mayoría de los sólidos. El área superficial describe la superficie externa del material sólido y la superficie que es atribuida por la porosidad.

El método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET) se considera como un estándar en la adsorción de nitrógeno para determinar la monocapa y el área específica en función de sus propiedades fisicoquímicas, representadas gráficamente en forma de una isoterma BET, que indica la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa (Condon, 2020). Las isotermas pueden agruparse en seis tipos según la clasificación de la IUPAC [Figura 3-12 (a)], aunque originalmente las primeras cinco clasificaciones son del modelo Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E BET y la VI refiere a una clase poco común denominada escalonada.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativamente bajas, característica de los sólidos microporosos. El tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, se atribuye a una adsorción sin restricciones monocapa-multicapa, el punto B que se observa al comenzar la sección media lineal de la isoterma, indica la etapa en la que la cobertura de monocapa está completa y la adsorción de múltiples capas está a punto de comenzar. El tipo III es el resultado de una interacción baja de adsorbato-adsorbente. El tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. El tipo V refiere a sólidos mesoporos, aunque es poco común; está relacionado con la isoterma de tipo III, donde la interacción del adsorbente-adsorbato es débil, pero se obtiene con ciertos adsorbentes porosos. El tipo VI refiere a sólido con superficie de porosidad uniforme y la altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida (Sing, 1985).

En la Figura 3-12(b) se presenta los tipos de lazo de histéresis que surgen del rango multicapa de las isotermas que se asocia a la condensación capilar en la estructura, donde el ciclo de histéresis H1 corresponde a materiales porosos con aglomerados o esferas compactas y distribuciones estrechas de tamaño de poro. Para el ciclo H2 se asocia con



materiales de poros que proporciona una imagen simplificada y es mucho más ancha que la anterior, ocurre con materiales de distribución de tamaño no definidas. Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit- shaped) de tipo laminar (Sing, 1985; Hwang y Barron, 2011; García, 2014).

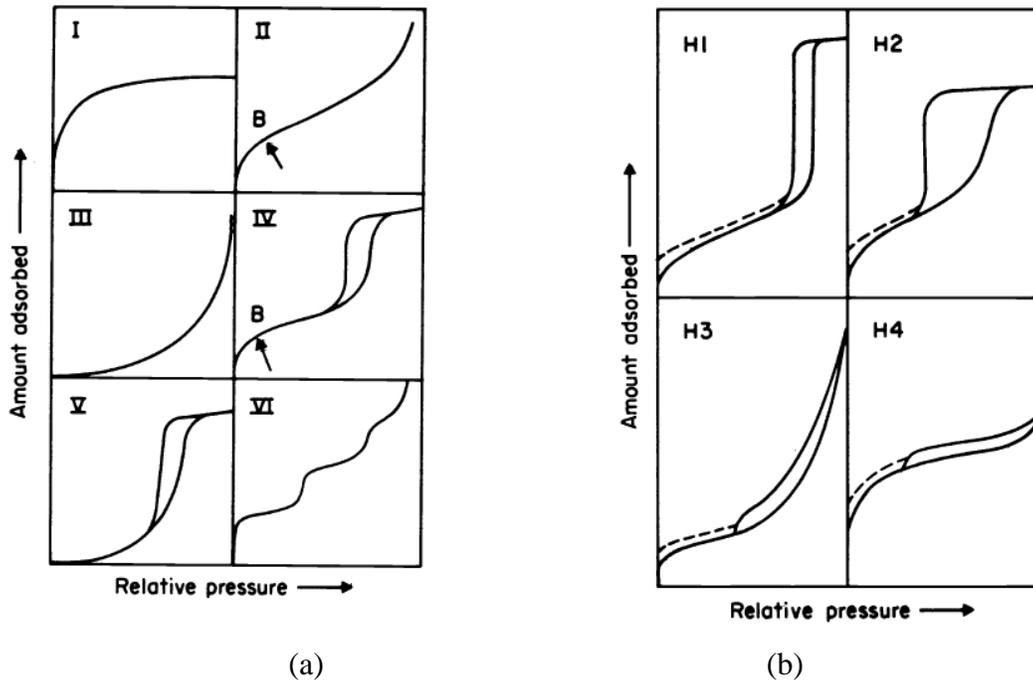


Figura 3-12 Clasificación de isothermas según IUPAC (a) y (b) tipos de lazo de histéresis

Fuente tomado de Sing, 1985

Según la IUPAC la clasificación de los poros se organiza de acuerdo con la amplitud (d) del poro en las partículas.

- I. Microporos ($d < 2$ nm)
- II. Mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm)
- III. Macroporos ($d > 50$ nm)

El análisis de fisorción (N_2 -BET) determina el área superficial de los adsorbentes. Los materiales se sometieron a un proceso de desgasificación a una temperatura de 100°C por 12 h, para eliminar impurezas y moléculas de agua contenidas en la estructura de éstos. En el análisis se utilizó el equipo Micromeritics ASAP 2020 Sistema de porosimetría y área





de superficie acelerada como se muestra en la Figura 3-13, mediante el método Branauer-Emmett-Teller (BET) a través de isotermas de adsorción-desorción de gas nitrógeno N₂.



Figura 3-13 Analizador de Área Superficial y Porosimetría Acelerada
Micromeritics ASAP 200

3.3.6 Punto de Carga Cero (pH_{PZC}) y Punto Isoeléctrico (IEP)

El punto de carga cero (pH_{PZC} por sus siglas en ingles Point of Zero Charge) y el punto isoelectrico (IEP por sus siglas en ingles Isoelectric Potencial) proporcionan las cargas de las partículas presentes en una suspensión coloidal que puedan afectar su estabilidad, es decir, que al someter los óxidos metálicos en suspensión y en diversas condiciones experimentales, puede predecir el comportamiento dependiente de la carga superficial, estos análisis son de gran importancia en procesos de adsorción, puesto que para remover un ion de interés, los valores de pH_{PZC}/IEP serán dependientes de la naturaleza de aniones o cationes que componen la estructura del material adsorbente, la concentración, el pH, entre





otras condiciones, que proporcionarán la distribución de las cargas superficiales del medio adsorbente en función al pH, información útil para optimizar el proceso.

El punto de carga cero refiere al pH en el que la carga superficial neta total, tanto externa como interna de las partículas es cero, es decir, aunque pueda estar ionizado, el número de cargas positivas y negativas será igual. El potencial isoeléctrico (IEP) está relacionado con la carga catiónica y el radio de las sales que componen la estructura del material (Parks, 1967; Amaringo y Hormaza, 2013).

Para efectos de esta investigación en el análisis se utilizó un equipo Microtrac Zeta Check (Figura 3-14), en las instalaciones del laboratorio Ingeniería Ambiental del IMTA. Se dispusieron soluciones de agua desionizada a diferentes valores de pH en una escala de 2 a 12, los cuales se ajustaron con soluciones de HCl y NaOH con una concentración 0.1 M, para este análisis se utilizó una dosis de adsorbente de 100 mg de cada medio adsorbente, que corresponde a HDL, ZH1, ZH2, ZH3, HS1, HS2 y HS3; dispuestos en tubos para centrifuga de polietileno marca Falcon de 50 mL, posteriormente se adicionó con una probeta graduada clase A, 50 mL de la dispersión a diferentes valores de pH en un rango de 2 a 12 unidades, mismos que se colocaron a 150 rpm a 25° C en un equipo de agitación marca BS-11. Se determina el IEP después de dos horas de agitación, para ello se tomaron 15 mL de la dispersión y se adicionaron a una celda de marfil, se coloca un pistón y se insertó la celda en el equipo. El resultado se obtiene en valores de mV, para efectos de confiabilidad de los resultados se realizó la prueba por triplicado.

Para evaluar el punto de carga cero es necesario dejar en proceso de agitación por un tiempo de 48 horas, una vez transcurrido el tiempo se procede a tomar lectura de pH con el potenciómetro marca Orion Star A211 previamente calibrado a tres puntos con buffer pH 4,7 y 10.





Figura 3-14 Equipo potencial zeta, Microtrac Zeta Check

3.3.7 Tamaño de partícula

Conocer el tamaño de partícula es de vital importancia ya que influye directamente en las propiedades de los materiales adsorbentes, por ejemplo, en la relación del área superficial entre menor es el tamaño de partícula mayor será el área superficial; además de ser un indicador valioso de calidad y rendimiento.

El tamaño de partícula de los adsorbentes se determinó por medio del equipo HORIBA LA-950 (Figura 3-15), el cual mide la distribución del tamaño por el método de difracción laser, mediante la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Los datos de intensidad crean un patrón de dispersión de luz, que se evalúa mediante la teoría de Mie, la cual requiere conocimiento sobre propiedades ópticas como el índice de refracción de la muestra (hidrotalcita, $n=1.5$) y del dispersante (agua, $n=1.333$), los resultados registran el tamaño de partícula como diámetro de la esfera equivalente al volumen. Este equipo es capaz de medir desde 30 nm hasta 3000 μm , la relación señal-ruido más alta, el tiempo de medición más rápido y el mejor rendimiento (Horiba, 2010).





Figura 3-15 Análisis de tamaño de partículas por dispersión de luz láser
Fuente: obtenido de la página oficial de HORIBA semiconductor

3.4 Metodología del proceso de adsorción de fluoruro

3.4.1 Análisis de fluoruro

La concentración de fluoruro en solución acuosa se determinó por la Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001. Entre los métodos sugeridos para la determinación del ion fluoruro en el agua, son el potenciométrico (electrodo de ion selectivo) y el colorimétrico o espectrofotométrico.

1.- Método potenciométrico, se utiliza un electrodo de ión selectivo mediante la adición de un tampón (TISAB II), a la muestra de agua, proporcionando la fuerza iónica para el ajuste, además de eliminar los complejos que se pudieran generar mediante el contacto con otros elementos, de manera que el electrodo registra la concentración de iones fluoruro con facilidad y exactitud.





2.- Método espectrofotométrico

De acuerdo con la norma el principio de este método se basa en la reacción entre los iones fluoruro y el complejo colorido de Zirconilo-SPADNS. El fluoruro reacciona con el Zirconilo formando un anión complejo incoloro (ZrF_6^{2-}), al aumentar el contenido de fluoruro, la intensidad del color disminuye, por lo tanto, la absorbancia es inversamente proporcional a la concentración de fluoruros, cabe destacar que la reacción se lleva a cabo en medio ácido. Este método ha sido aplicado por la marca HACH, en el que se usa un espectrofotómetro de la misma marca, además de ser un equipo portátil, de uso fácil, no se necesita hacer una curva de calibración para medir cada parámetro de interés.

La Tabla 3-3 presenta una amplia variedad de métodos para la determinación del nivel de fluoruro según la bibliografía; su factibilidad, precisión y rapidez del análisis, basados en las últimas investigaciones innovadoras, establecen un método confiable de medición.

En esta investigación se determinó la concentración de fluoruro con un electrodo de ion selectivo marca Thermo Scientific™, modelo 9609BNWP.



Tabla 3-3. Métodos para la determinación de fluoruros

Técnica	Referencia
Cromatografía líquida alta resolución con espectrometría de fluorescencia atómica de generación de hidruro (HPLC-AFS)	Ferreira et al., 2009
Espectrometría de fluorescencia atómica	(Torok y Žemberyova, 2010)
Espectrometría de absorción atómica electrotérmica (AAS)	Araujo et al., 2010
Espectrometría de absorción atómica horno de grafito de fuente continua de alta resolución	(Krachler y Emons, 2001)
Cromatografía líquida de alto rendimiento-espectrometría de masa de plasma acoplada inductivamente (ICP)	Bosch et al., 2010
Cromatógrafo iónico (881-compact-1C-pro, Metrohm, Suiza) utilizando una curva de calibración (ecuación lineal: donde X es la concentración de fluoruro e Y es la absorbencia)	Zhou et al., 2018
Cromatografía iónica (ICS-900, Dionex)	Wang et al., 2017
Electrodo selectivo de iones de fluoruro	Rivera y Martín, 2011 Ma et al., 2011 Lv. et al., 2012 Diaz et al., 2014 Zhang y Huang, 2019 Akafu et al., 2019

Fuente: Elaboración propia en base a Singh et al., (2016) y referencias





3.4.2 Estudio preliminar de adsorción

Se determinó la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción de los materiales sintetizados con una concentración inicial de agua sintética 5 mg/L de NaF a partir de reactivo marca Aldrich-Sigma; cabe destacar que la solución se preparó dos días antes de su uso. El proceso de adsorción se llevó a cabo con el material de referencia HDL en relación molar de 3:1 de Mg:Al, y los materiales modificados con Zr^{4+} para observar el comportamiento del antes y después del tratamiento de calcinación.

El experimento de adsorción preliminar a una concentración inicial de 5 mg/L, consistió trabajar con una dosis de 1.0 mg/L, para lo cual se añadieron 15 mg de adsorbente por 15 mL de solución NaF en condiciones naturales de la solución acuosa registrando un pH de 7.8, en tubos para centrífuga de 50 mL de cada material de estudio, seguido de medición de pH inicial determinado con el potenciómetro Orión Star A211, previamente agitados con un equipo Vortex Genie 2 Digital, Scientific Industries. Los tubos se colocaron en equipo de agitación BS-11 Lab. Companion, por un tiempo de contacto de 4 horas a 25° C, se colocaron de forma gradual para tomar la concentración final de NaF en el tiempo establecido.

Una vez transcurrido el tiempo de contacto, se sometió a centrifugación a 5000 rpm durante 10 min, seguido de filtración al vacío utilizando papel filtro de 0.45 μm , posteriormente se dispuso de 5 mL de la solución en un tubo y se añadió a 5 mL de Tisab II, para medir la concentración con el electrodo de ion selectivo de fluoruro se tomaron 10 mL de solución acuosa y se dispusieron en otro tubo con 10 mL de solución TISAB II, seguido de agitación para homogenizarla y realizar la medición los iones libres de fluoruro con el electrodo de ion selectivo combinado para fluoruro marca Thermo Scientific™ 9609BNWP. Las mediciones se determinaron por duplicado para generar mayor confiabilidad en los resultados.





3.4.3 Diseño de experimentos (MSR)

Se empleó el método de superficie de respuesta (MSR) por un diseño central compuesto (DCC) con un diseño factorial 2^3 , con tres puntos centrales y una repetición, con el fin de conocer los efectos de dosis de adsorbente, pH y concentración inicial sobre el proceso de adsorción de fluoruro, se evaluaron las posibles interacciones entre los niveles de cada factor como lo indica la Tabla 3-4. Para el análisis se prepararon disoluciones con tres concentraciones de fluoruro 5, 15 y 25 mgF⁻/L, de las cuales se establecieron tres valores de pH (3, 6 y 9), para someter al proceso de adsorción con una dosis de adsorbente ZH1 de 0.5, 1 y 1.5 g/L, con un tiempo de agitación de 4 h, 150 rpm y temperatura de 25° C (la matriz experimental se presenta en el anexo I). Una vez transcurrido el tiempo los tubos se colocaron en la centrifuga (Eppendorf 5804 Centrifuge), seguido de filtración para separar la solución del adsorbente y registrar la lectura de la concentración final de F⁻ como se indica en el estudio preliminar. Las condiciones propuestas para las pruebas experimentales se evaluaron en el Software Statgraphics Centurion XVI.I versión de prueba, con un total de 32 experimentos.

Tabla 3-4. Variables involucradas en el diseño de experimentos (DCC)

Variable de respuesta	Variables independientes		
Porcentaje de remoción (%)	Concentración inicial (mg/L)	Dosis de adsorbente (g/L)	pH
	5	0.5	3
	15	1	6
	25	1.5	9





3.4.4 Efecto de dosis

Debido a que el factor de la dosis de adsorbente resultó ser un efecto muy significativo, se procedió a evaluar una dosis mayor, ya que en el diseño de experimento se trabajó en un rango de 0.5 a 1.5 g/L. En este estudio se extendió el rango de evaluación de 0.5 hasta 2.5 mg/L, mismos que se sometieron al proceso de adsorción con un tiempo de contacto de 4 h, temperatura ambiente (25° C). Se depositaron alícuotas en tubos de poliuretano y se le añadió la cantidad de adsorbente determinado, una vez transcurrido el tiempo se procedió a centrifugar y filtrar para realizar el análisis de concentración final de F⁻ de la solución residual.

3.4.5 Cinética de adsorción

Para investigar la velocidad de remoción de fluoruro se utilizó la siguiente metodología: en un matraz Erlenmeyer de 500 mL se depositaron 750 mg de adsorbente ZH1 y 500 mL de solución acuosa con una concentración de 25 mg/L de fluoruro a pH 3, con una dosis de medio adsorbente de 1.5 g/L; posteriormente se colocó en un agitador a baño María a temperatura ambiente (25° C) y 150 rpm, de la cual se tomaron alícuotas de 10 mL a los tiempos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 290, 360, 720 y 1440 min. Cada alícuota se sometió a centrifugación, seguido de filtración al vacío para posteriormente medir la concentración con el electrodo de ion selectivo de fluoruro, realizando el mismo proceso para analizar la concentración final de cada muestra en el tiempo determinado después de la adsorción. Se tomaron un total de 12 puntos de medición para construir la cinética mediante el Software qtiplot versión 0.9.8.3-3.





3.4.6 Isotermas de Adsorción

Para determinar la capacidad de adsorción del adsorbente ZH1, mediante la construcción de la isoterma con diferentes concentraciones, se prepararon soluciones de NaF de 5 hasta 85 mgF/L, de las cuales se dispusieron en tubos de poliuretano 10 mL de cada solución y se añadió 15 mg de medio adsorbente. Se sometieron a proceso de adsorción en un agitador a 150 rpm, temperatura ambiente, durante 6 h, transcurrido el tiempo determinado se procedió a centrifugar y filtrar la solución para registrar la lectura de la concentración final de F⁻. Se construyó la isoterma mediante el software Origin versión de prueba, con el cual se ajustó a diversos modelos matemáticos.

3.4.7 Termodinámica de adsorción

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de fluoruro con el medio adsorbente ZH1, se colocaron ocho tubos de centrifuga con 10 mL de solución con una concentración de 25 mgF/L, 15 mg de adsorbente ZH1, y se sometieron dos tubos por cada temperatura estudiada al proceso de adsorción en un agitador por 6 h, con cuatro diferentes temperaturas (25, 35, 45 y 55° C), una vez obtenidas las lecturas de la concentración final de fluoruro por cada temperatura, se procedió al cálculo de los parámetros termodinámicos según las ecuaciones descritas en el apartado 2.6.

3.4.8 Estudio de Desorción y regeneración

Se estudió el rendimiento de regeneración mediante desorción para la reutilización del medio adsorbente, con el fin de reducir costos operativos en la aplicación y evitar la contaminación ambiental. En este estudio se emplearon diversos agentes desorbentes con distintas concentraciones, para promover la desorción del fluoruro del medio adsorbente



ZH1 previamente saturados (Tabla 3-5), utilizando una dosis de adsorbente de 1.5 g/L, temperatura ambiente (25-31° C), tiempo de contacto de 2 h, agitación de 150 rpm.; transcurrido el tiempo de contacto se determinó la concentración de fluoruro final con el electrodo de ion selectivo. Una vez que se halló el desorbente con la mayor eficacia, se procedió a evaluar los rendimientos de adsorción-desorción.

Se realizó un primer ciclo de adsorción utilizando la concentración inicial de 25 mgF⁻/L, dosis de ZH1 de 1.5 g/L, pH 3, temperatura ambiente (25±5° C), agitación de 150 rpm con un tiempo de contacto de 6 h, para después centrifugar, filtrar y registrar el porcentaje de adsorción (%) (calculado con la Ec.7), posteriormente el adsorbente se secó a 60°C por 16 h con el fin de obtener un polvo para mantener la relación de dosis de 1.5 g de adsorbente por litro de KOH (en cada ciclo se pierde una fracción del material adsorbente), posteriormente se sometió al proceso de desorción con solución KOH 1 M, por un tiempo de contacto de 2 h, este tiempo de residencia debe ser relativamente pequeño para evitar la degradación de las propiedades del adsorbente, protegerlo del deterioro y prolongar su vida útil (Indah et al., 2017).

Trascurrido el tiempo pasó a centrifugado y filtrado para registrar el % de desorción (obtenido con la Ec.8). Para comenzar un nuevo ciclo, el adsorbente se lavó repetidamente con agua desionizada hasta obtener un pH neutro, este paso es aplicable para todos los ciclos, con la finalidad de mantener las condiciones de la primera adsorción, posteriormente se sometió a un tratamiento térmico de 60°C por 16 h, seguido de calcinación a 550° C por 8 h, paso importante para asegurar el colapso de la estructura, al eliminar grupos hidroxilo y moléculas de agua, que por su efecto memoria se reconstruya con iones fluoruro en el próximo ciclo de adsorción.

Tabla 3-5 Agentes desorbentes y concentraciones de estudio

Agentes desorbentes	Concentraciones (Molaridad)	
KOH	1	2
NaCO₃	0.1	0.5
NaOH	0.1	0.2
NaHCO₃	0.1	0.01





3.4.9 Aplicación de adsorción con agua subterránea

En la aplicación de adsorción de fluoruro de forma natural con agua subterránea se utilizó el recurso hídrico subterráneo del pozo número 68 “16 de septiembre”. Primeramente, se determinó la calidad del agua, se analizó la concentración de AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , SiO_2 (los valores se registraron como concentración inicial), después se sometió a proceso de adsorción con el medio adsorbente ZH1. Se colocaron 150 mg de medio adsorbente por 100 mL de agua subterránea del pozo n. 68 en un matraz Erlenmeyer, que ingresó al agitador a 150 rpm, con un tiempo de contacto de 6 h, transcurrido el tiempo se centrifugó y filtró para separar el sólido de la solución residual, posteriormente se tomaron alícuotas de 10 mL para realizar el análisis (por duplicado) y se determinó la concentración final de cada anión según lo descrito en el apartado 3.2.



CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

4.1 Síntesis del material modificado tipo hidrotalcita

Se sintetizaron hidróxidos dobles laminares modificados en proporción a la relación molar de los cationes que componen la estructura laminar Mg:Al:Zr (Tabla 4-1). Para la preparación se utilizaron los reactivos: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$; $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$; $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Los materiales se obtuvieron por el método de coprecipitación obteniéndose en presentación de polvo de color blanco (Figura 4-1).

Tabla 4-1. Síntesis de materiales

Adsorbente		Composición	Relación molar	Cantidad teórica
Blanco	HDL	Mg:Al	3:1	25g : 12g
Secos	HS1	Mg:Al:Zr	3:0.9:0.1 (1)	25g : 11g : 0.76g
	HS2		3:0.75:0.25 (2)	25g : 9.3g : 1.9g
	HS3		3:0.5:0.5 (3)	25g : 6.19g : 3.84g
Calcinados	ZH1	Mg:Al:Zr	(1)	-
	ZH2		(2)	-
	ZH3		(3)	-



Figura 4-1 Adsorbentes tipo hidrotalcita



4.2 Caracterización de los adsorbentes

En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de los materiales adsorbentes, las técnicas de análisis permitieron conocer las características estructurales, morfológicas y las propiedades fisicoquímicas que son fundamentales para inferir y explicar los tipos de interacción entre adsorbato y adsorbente en el proceso de adsorción.

4.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de los materiales sintetizados mostraron los picos característicos de la fase Hidrotalcita, al ser comparados con la base de datos PDF-4+ 2020, International Centre for Diffraction Data, ICDD 04-015-4253. La Figura 4-2 presenta los patrones de difracción de todas las muestras analizadas e infiere dos características propias de estos materiales, la primera es que presenta picos estrechos principalmente a valores de 2θ bajos y la segunda es que los picos asimétricos más achatados y de baja intensidad se presentan en ángulos de 2θ más altos, aunque al calcinar los materiales, sucede el colapso de la estructura y presenta un desorden que modifican las intensidades de los picos, pero sigue presentando las características del patrón que refiere la hidrotalcita; se incluye HDL que funciona como el material de referencia a base de Mg:Al y los materiales modificados con zirconio ZH1, ZH2, ZH3 según la concentración de Zr^{4+} respectiva, calcinados a 550°C por 8 h y para los materiales sin calcinar HS1, HS2, HS3 tratados a 65°C por 18 h.

El difractograma se obtuvo con el software Origin, trabajado con una licencia de prueba, en el cual exhibe picos de reflexión con los índices de Miller (003), (006), (101), (012), (009), (015), (110) y (113) característicos de la estructura de materiales tipo hidrotalcita identificado con la fórmula $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Martínez & Carbajal 2012; Oviedo et al., 2017). Si se compara el patrón de difracción de los materiales no calcinados que contienen Zr^{4+} , con el de HDL, presentan una disminución en la intensidad de los picos





a medida que aumenta el contenido de Zr^{4+} , atribuido a la pérdida de la cristalinidad debido a la temperatura de calcinación (Dębek et al., 2018). En la Tabla 4-2, se observa que HS1 presenta mayor cristalinidad (44.9%) con respecto a HS3 (32%), por lo que se infiere que la incorporación de Zr^{4+} modifica la conformación, sin embargo, ambos conservan las características de la estructura HDL.

La identificación cuantitativa de cristalinidad y de fase amorfa se obtuvieron por medio del software Match3 - Phase Analysis using Powder Diffraction, versión 3, trabajado con una licencia de prueba.

En los materiales con tratamiento de calcinación presenta una disminución las intensidades de los picos específicamente en el plano (003) y se vuelven intensos en el ángulo $2\theta \approx 42^\circ$, esto se debe al proceso de calcinación, en el cual la estructura laminar se descompone y se transforman en compuestos de tipo óxidos mixtos que son capaces de adsorber aniones en soluciones acuosas para su reconstrucción. Se observan otras fases en el difractograma, pues la presencia de un pico intenso ubicado en el ángulo $2\theta \approx 43^\circ$ y 62° corresponden a las reflexiones en el plano (200) y (220) marcado en color púrpura, característico de periclasa (MgO tarjeta Crystallography Open Data Base COD-96-900-6806, a temperatura de 450° C). El autor Ding y colaboradores en el 2019, sintetizaron un material tipo hidrotalcita calcinado obtuvieron óxidos mixtos del tipo MgAlO, este material exhibía reflexiones similares en los mismos planos, así que los picos identificados en ZH1-ZH3 refieren la fase esperada por la descomposición térmica (Castaño et al., 2015). Se analiza el efecto de Zr^{4+} identificado con la fase ZrO_2 (COD-96-152-5707) en el cual exhibe un pico característico a un ángulo $2\theta \approx 30^\circ$ que refiere a la reflexión del plano (101) marcado en color verde, este se intensifica en cuanto incrementa la cantidad de zirconio en cada muestra, por consiguiente, el material ZH3 exhibe el pico más intenso en comparación de ZH1 y ZH2, debido a que posee mayor cantidad de zirconio (Wang et al., 2018). Al detectar la fase ZrO_2 indica que el Zr^{4+} no se integró en la estructura en su totalidad, es decir que existe una fracción dispersa en la región interlaminar. Sin embargo, al aparecer un desplazamiento del



pico en 2θ de los planos (110) y (113), confirman la intercalación de zirconio (Poonoosamy et al., 2018)

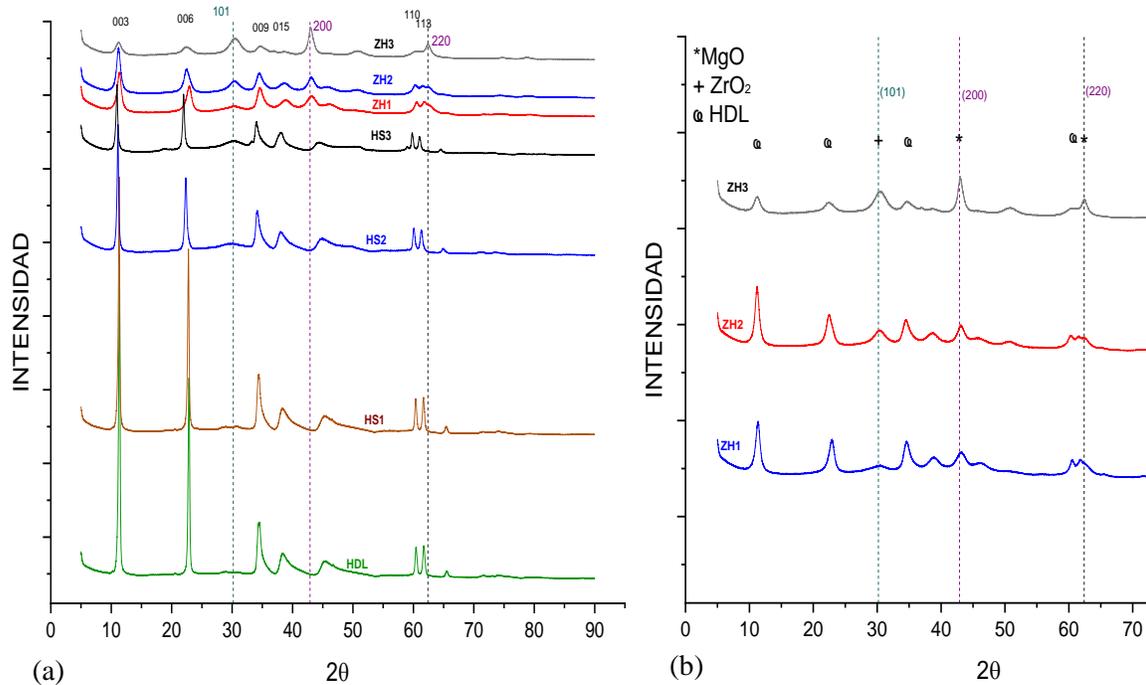


Figura 4-2. (a) Patrones de XRD en materiales HDL de referencia, modificados con zirconio antes y después de calcinación. (b) identificación de fase óxidos mixtos y la influencia de zirconio en fase ZrO_2 en los materiales modificados y calcinados.

La Figura 4-3 presenta el patrón de difracción del medio adsorbente ZH1 antes y después de adsorción de fluoruro, se observa que la imagen espectral después de la adsorción es similar al patrón antes de adsorción, los picos coinciden con los asignados a los planos principales (003), (006) y (009) que refieren a la fase hidrotalcita; sin embargo las intensidades son drásticamente diferentes sobre todo el pico en el plano (003), indicativo de que el ion fluoruro se ha incorporado en la estructura, permitiendo reconstruir las capas del compuesto similar a la hidrotalcita durante el proceso de adsorción atribuido al efecto memoria; al relacionar con los resultados de FTIR (Figura 4-5), se observa la eliminación



de grupos funcionales por el tratamiento de temperatura a 550 ° C, debido a la deshidroxilación, donde grupos hidroxilo se descomponen en radicales H^+ y OH^- para formar agua que se elimina por evaporación y algunos otros junto con los carbonatos se convierten en óxidos mixtos (Rodríguez et al., 2016), dejando sitios activos disponibles en la superficie para adsorber fluoruro, lo que se confirma por el espectro después de adsorción, pues presenta enlaces de Metal-Fluoruro en una longitud de onda de 400 a 700 cm^{-1} (Wu et al., 2018; Gao et al., 2020).

En el Software Match3, se introdujo la base de datos ICDD 04-015-4253 que refiere al patrón de la hidrotalcita para comparar y determinar la fase respectiva. Se realizó un refinamiento por medio del análisis Rietveld (técnica que considera el difractograma completo y exhibe la información sin separar componentes) para determinar los datos cristalográficos y después modelar las estructuras en el software VESTA. En la Tabla 4-2 se comparan las distancias interlaminares del pico de reflexión más intenso que refiere al plano cristalino (003) exhibido en el ángulo $2\theta \approx 11^\circ$ y el índice de Miller (110) en el ángulo $2\theta \approx 60^\circ$, característicos de la estructura HDL. Estos materiales se describen por varios politipos, los comunes son la estructura cristalina Romboédrica - cúbica (tipo 3R) y hexagonal, mismos que permiten calcular los parámetros de celda por medio de ecuaciones que se describen en la Tabla 3-2.

En el difractograma (Figura 4-2) se exhibe un pico en el plano (110) que permite calcular el parámetro de celda $a = 2d_{110}$, valor que describe la distancia existente entre cationes vecinos Mg:Al:Zr, mismo que aumenta con la incorporación de Zr^{4+} (Tabla 4-2), es decir que se expande la distancia catión-catión y aumenta el espesor de la capa similar a la brucita, debido a que el catión Zr^{4+} (radio iónico= 0.84) tiene un radio iónico mayor que Mg^{2+} y Al^{3+} , (radio iónico= 0.54 Å y 0.72 Å); Aunque la sustitución de Al^{3+} por Zr^{4+} (debido a la relación molar preestablecida) es lo que aumenta el valor del parámetro de red a (Debek et al., 2018).





Del pico más intenso (003) se obtienen el parámetro $c=3d_{003}$ que indica la distancia de la región interlaminar en un grupo de tres láminas (Gabrovska et al., 2007), la distancia depende de la densidad de carga de la capa tipo brucita y las características de los aniones entre capas (Poonoosamy et al., 2017), como se observa en la Tabla 4-2, el valor de c de los materiales sin calcinar disminuye con la incorporación creciente de Zr^{4+} , lo que muestra que el espaciado de la región laminar disminuye. Sin embargo entre mayor cantidad de Zr^{4+} se generará una mayor carga neta positiva en la capa tipo brucita y aumentará la atracción de los aniones en la región interlaminar, debido a la fuerza intensa de atracción se alojará cualquier otro anión disponible (por ejemplo moléculas de agua por contacto del medio ambiente, ya que estos medios adsorbentes tienden propiedades higroscópicas) o al alojamiento de una mayor cantidad de aniones hidratados (Carbonatos u otras especies) en la capa intermedia que disminuiría la distancia entre capas y menor espacio se dipondra para al adsorción de fluoruro, por lo tanto, entre menor sea la cantidad de Zr^{4+} mayor cantidad de los aniones de interés será adsorbida (Rodríguez et al., 2016; Poonoosamy et al., 2017). De acuerdo con la ecuación de Bragg, los valores calculados del espaciado (d) entre capas de la reflexión (003) son similares al HDL de referencia (Ding et al., 2019). Respecto a los valores de los parámetros de celda unitaria para materiales sólidos siguen la ley de Vegard, la cual establece que los parámetros de celda unitaria cambian con la composición, pero continua con la misma simetría (Jacob et al., 2007); entonces la incorporación de un catión de mayor tamaño provoca el incremento en el parámetro de celda a , por lo tanto, los resultados cumplen con esta ley, ya que se presenta un incremento conforme aumenta la cantidad nominal de Zr^{4+} . En cuanto al tamaño de cristal o el grado de cristalinidad, está relacionado con las intensidades de los picos de difracción, en los materiales calcinados como se observa en la Figura 4-2(b), presenta una disminución de la intensidad conforme se aumenta el contenido de Zr^{4+} ; este efecto provoca una disminución del tamaño de cristal En la tabla 4-2 se observa que el tamaño de cristal de ZH3, es más pequeño, por lo tanto, exhibe una mayor cantidad de fase amorfa (68%). Los valores de cristalinidad obtenidos son menores de acuerdo con los resultados reportados para hidrotalcitas de composición





similar (atribuido a la relación molar utilizada de Zr^{4+}), por lo tanto, se afirma que el tamaño de cristal está influenciado por la proporción de este catión (Aluoi et al., 2021) y el pH de síntesis; además son muy similares en un rango de pH 10-12 según valores reportados por Wang y colaboradores (2012).

Tabla 4-2. Parámetros cristalográficos para los planos (003) y (110)

Medio Adsorbente	Distancia interlaminar (Å)				Parámetros de celda unitaria (Å)		Tamaño de cristal (nm)	Fase (%)	
	(003)		(110)		$c=3d_{003}$	$a=2d_{110}$		Crista-lina	amorfa
	2θ	d	2θ	d					
HDL	11.41	7.752	60.49	1.529	23.255	3.05	27.48	43.1	56.8
ZH1	11.37	7.779	60.63	1.526	23.336	3.052	9.70	30.6	69.4
ZH2	11.12	7.950	60.31	1.533	23.851	3.053	10.26	25.3	74.7
ZH3	11.09	7.972	60.61	1.526	23.917	3.067	7.83	24.4	75.6
HS1	11.63	7.603	60.59	1.527	22.810	3.052	31.24	44.9	55.1
HS2	11.66	7.583	60.64	1.525	22.748	3.054	26.96	35.4	64.6
HS3	11.66	7.582	60.54	1.528	22.740	3.056	22.37	32	68

*NA no se realizó análisis ya que difieren por el tratamiento (la composición es la misma).

Nota: Los valores de los parámetros cristalográficos se obtuvieron por medio del Software Match₃ y ecuaciones matemáticas descritas en el apartado 3.3.1.



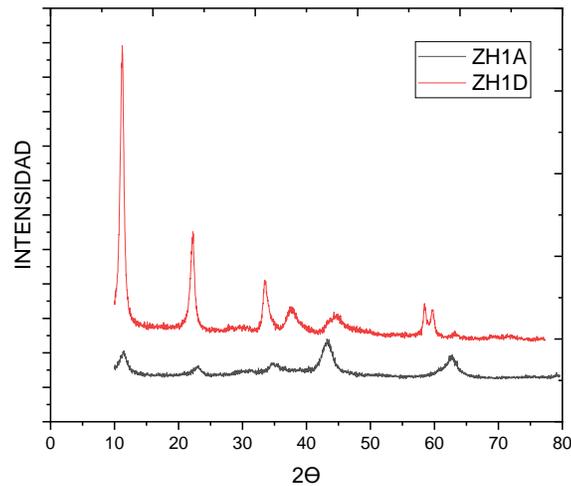
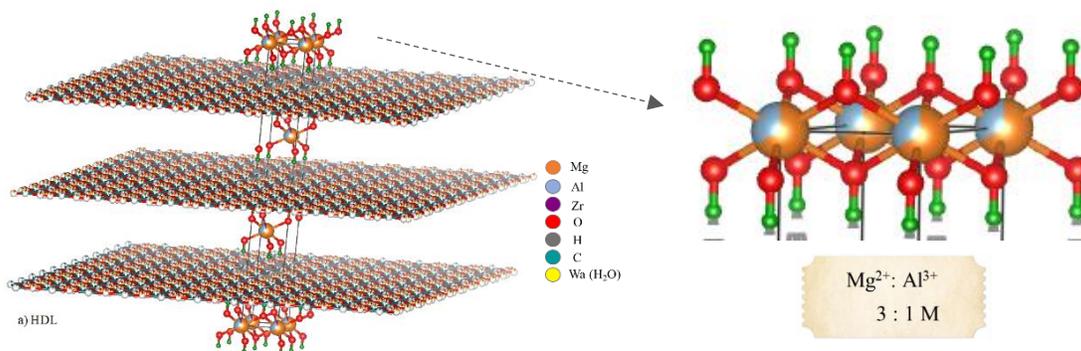


Figura 4-3. (a) Patrones de XRD del medio adsorbente ZH1 antes y después de adsorción de fluoruro.

4.2.1.1 Modelos estructurales con software VESTA

Las estructuras modeladas con el software VESTA, presentaron datos cristalográficos iguales tanto para el material de referencia como los modificados con zirconio, los cuales refieren a sistemas cristalinos Romboédrico-Trigonal, grupo espacial R-3 m (166) identificado como el número 166 de los 230 grupos espaciales existentes, los datos cristalográficos de cada material se muestran en la Tabla 4-2. Se presentan en la Figura 4-4 (a) estructuras modeladas para el material de referencia HDL y modelos de materiales modificado con zirconio (b) HS1, (c) HS2, (d) HS3 y (e) Óxidos mixtos.



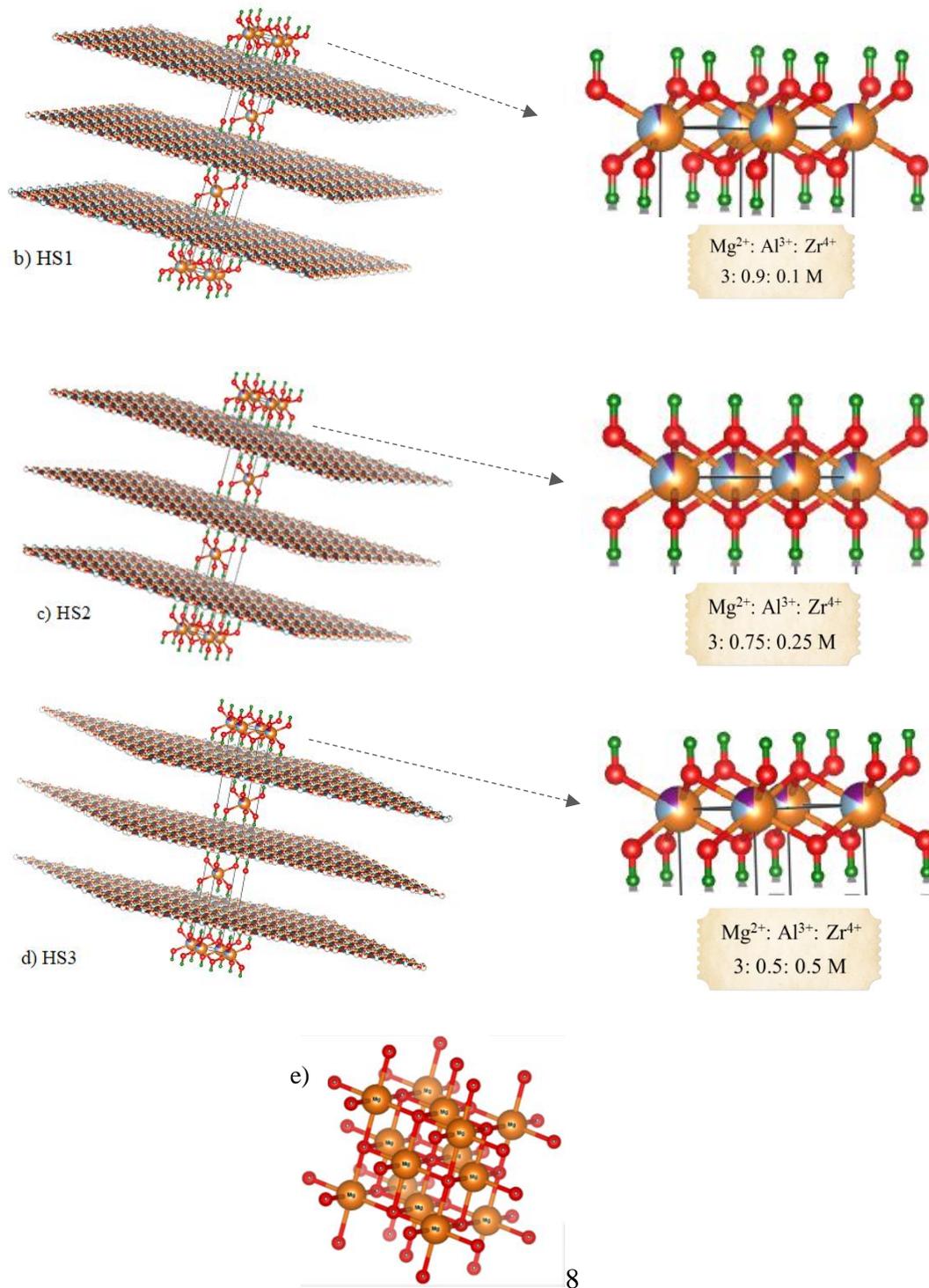


Figura 4-4 Modelación de estructuras a) HDL, b) HS1, c) HS2, d) HS3, e) MgO



4.2.2 Análisis de FTIR

La Figura 4-5 se presentan los espectros FTIR-ATR de los materiales tanto el de referencia como los modificados con Zr^{4+} antes y después del tratamiento de calcinación a $550^{\circ}C$, donde se exhibe una disminución de las especies químicas interlaminares; también se integra el espectro del material después de la adsorción denotado como ZH1D. Los espectros del FTIR indican una banda centrada a $\approx 3662\text{ cm}^{-1}$ atribuida a las vibraciones del fuerte estiramiento de los grupos hidroxilos OH^{-} , la banda $\approx 2989\text{ cm}^{-1}$ refiere a las moléculas de agua adsorbidas físicamente en la estructura laminar de la hidrotalcita, la banda a $\approx 1407\text{ cm}^{-1}$ se atribuye al estiramiento simétrico de las especies carbonato en el espacio interlaminar. Los picos en la región de $1120\text{-}423\text{ cm}^{-1}$ pueden asignarse a la vibración de flexión de los óxidos metálicos (M-O) (Dou et al., 2012), donde el patrón después de adsorción de fluoruro presenta una rampa decreciente y un cambio evidente sobre los picos de vibración de M-OH y M-O, debido a la pérdida o remplazo de grupos hidroxilo superficiales por el fluoruro adsorbido (Azari et al., 2015), también aparecieron picos en la longitud de onda 723 cm^{-1} indicando la formación de complejos de Al-F (Ramos et al., 2018), por la interacción con los iones F^{-} , un pico en 532 cm^{-1} por complejos de Mg-F (Li et al., 2014) y el pico en 472 cm^{-1} correspondiente a Zr-F (Pang et al., 2020). Estos resultados indicaron que el fluoruro al tener un tamaño similar al grupo OH^{-} , logró integrarse para reconstruir la estructura del compuesto tipo hidrotalcita con éxito por intercambio iónico.



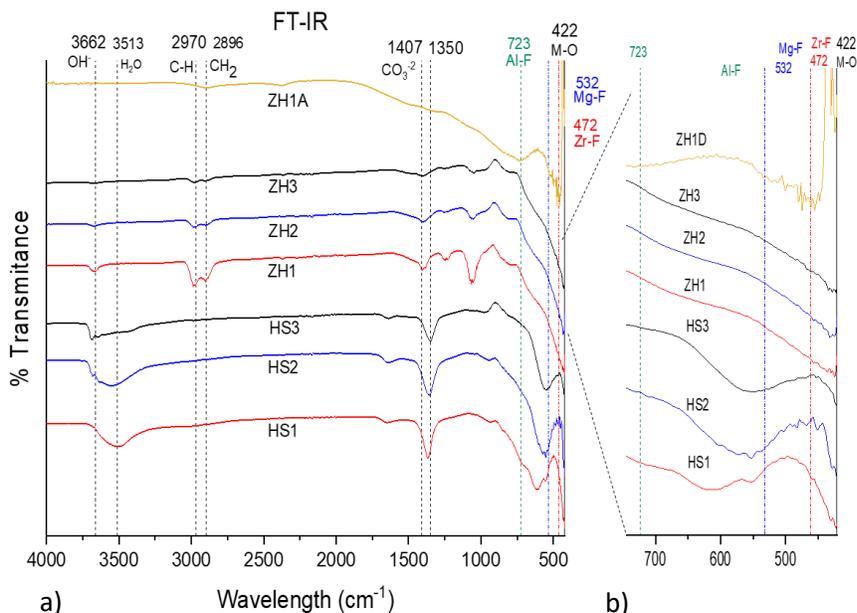


Figura 4-5 a) Espectros de materiales tipo hidrotalcita antes y después de adsorción de fluoruros (ZH1D) por espectroscopia FTIR b) Enfoque en el rango de longitud de onda de 450 a 700 cm^{-1}

4.2.3 Análisis de SEM

La morfología del adsorbente tipo hidrotalcita de referencia y los compuestos trimetálicos de Mg:Al:Zr antes y después de la adsorción de fluoruro se muestran en la Figura 4-6, en el inciso a) HDL, se observa una morfología en forma de láminas colapsadas, donde se presenta una acumulación de agregados de partículas con tamaños y formas irregulares, esta morfología es atribuida por la calcinación a 550° C, pues se generan óxidos mixtos deshidratados y deshidroxilados; los resultados obtenidos son similares a los reportados por Wiyantoko y colaboradores (2015). Las micrografías de las hidrotalcitas modificadas con diferente proporción molar de Zr^{4+} [Figura 4-6 (b-d)], evidenciaron cambios importantes en la morfología al exhibir laminas más delgadas agregadas entre sí, que se confirma con los resultados de tamaño de cristal por XRD, pues HDL exhibe un tamaño de 27.5 nm mientras





que los materiales modificados y calcinados exhiben tamaños de 8 a 10 nm. El adsorbente ZH1 [Figura 4-6 (a)] con la proporción más pequeña de Zr^{4+} presenta una superficie de hojuelas más finas o delgadas, pero cuando incrementa el contenido de Zr^{4+} se forma una conglomeración, donde las capas se agregan entre sí y exhibe un mayor grado de fase amorfa, se observa en ZH3 [Figura 4-6 (d)] una heterogeneidad en los tamaños de partículas que resulta favorecedor, ya que facilita la difusión de fluoruro en la superficie del adsorbente (Shen et al., 2011; Poonoosamy et al., 2017; Aloui et al., 2021).

Para el compuesto rehidratado en solución acuosa de fluoruro (Figura 4-7), se observan los cristales en forma de escamas apiladas unas sobre otras, indicando que el fluoruro se incorporó con éxito y se logró reconstruir el compuesto tipo hidrotalcita (Mandal et al., 2012), este resultado fue confirmado por el análisis de composición química EDX (Figura 4-8) al presentar el pico correspondiente al flúor, además de exhibir los metales que conforman la estructura Mg^{2+} , Al^{3+} y Zr^{4+} . En la Figura 4.7 (c), se observan áreas brillantes que indican la presencia de Zr^{4+} en el compuesto, a una magnificación de 10,000X, explicando la formación de una fase hidratada amorfa de Zr_2O fase identificada por XRD, que indica que el Zr^{4+} no se soportó en su totalidad sobre la estructura cristalina del compuesto, estimando una cantidad de Zr^{4+} por EDX del 1.77 % peso y 0.35 % atómico, aunque no es posible cuantificar la fase amorfa específica de Zr^{4+} , ya que los datos representan un promedio de la composición total (Poonoosamy et al., 2018); Sin embargo, se observó que ZH1 al poseer la menor cantidad de Zr^{4+} evitó que se formara una mayor cantidad de fase amorfa en el compuesto; por lo tanto, se obtuvo una mayor cristalinidad para el compuesto trimetálico ZH1, que favoreció una mayor adsorción de fluoruro (Pandi et al., 2017).

En la Figura 4-7 se presentan las micrografías antes y después de la adsorción con F^- con el medio adsorbente ZH1, se puede observar que las partículas después de la adsorción (ZH1D) son más grandes, pero mantienen la forma de láminas, además de presentar aglomerados de Zr^{4+} distinguidos por mostrar zonas brillantes.



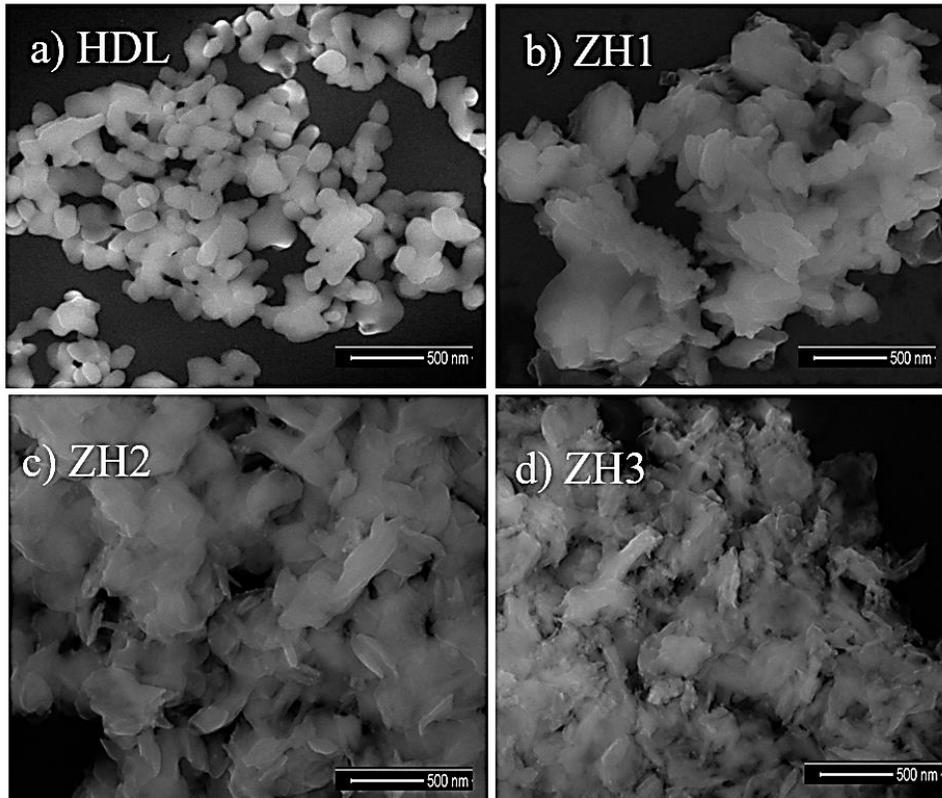


Figura 4-6. Morfología de medios adsorbentes, a) HDL y b) ZH1, c) ZH2 y d) ZH3, con 100,000X y 150,000X magnificaciones, voltaje de 10,000X y 5.00 KV, con escala de 400 y 500 nm.

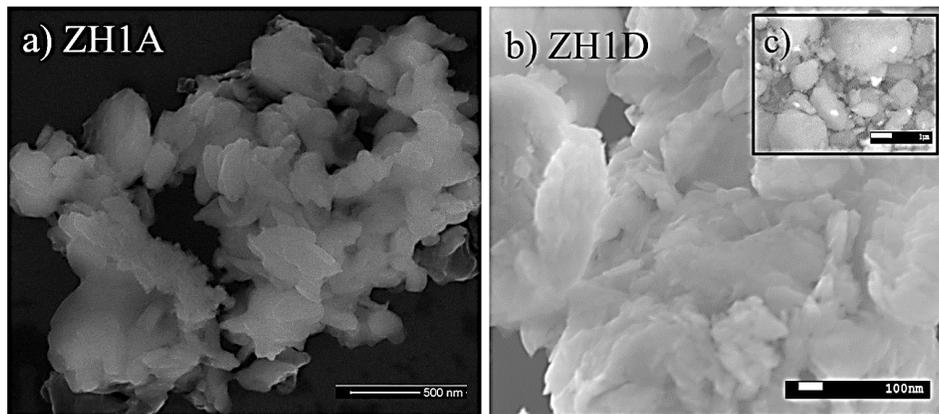


Figura 4-7. Morfología de medio adsorbente (a) ZH1A antes , (b) ZH1D después de adsorción de fluoruro y c) ZH1D con otro enfoque, tomadas con magnificaciones de 50,000X; 100,000X y 10,000X, voltaje de 5.00 KV, con escala de 100, 500 nm y 1 μ m.



4.2.4 EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)

Los espectros obtenidos del análisis EDX se presentan en la Figura 4-8, se exhiben los elementos esperados en su composición (este análisis muestra la composición en general del compuesto tipo hidrotalcita), por lo tanto, se confirma la presencia de Zr^{4+} en los materiales y exhibe el incremento de 1.7 a 7.3 en porcentaje en peso (% wt) conforme aumenta la relación molar. Sin embargo, para el material ZH3 se esperaba una cantidad similar de Al^{3+} y Zr^{4+} ya que se dispuso la misma relación molar para ambos cationes, pero se obtuvo un mayor peso de Zr^{4+} (7.36%) que de Al^{3+} (4.60), este hecho se atribuye a que el zirconio desplaza los cationes de aluminio en la estructura, estando dispersos en la región interlamilar, es importante resaltar que estos adsorbentes se encuentran en forma de óxidos mixtos Mg:Al:Zr-O.

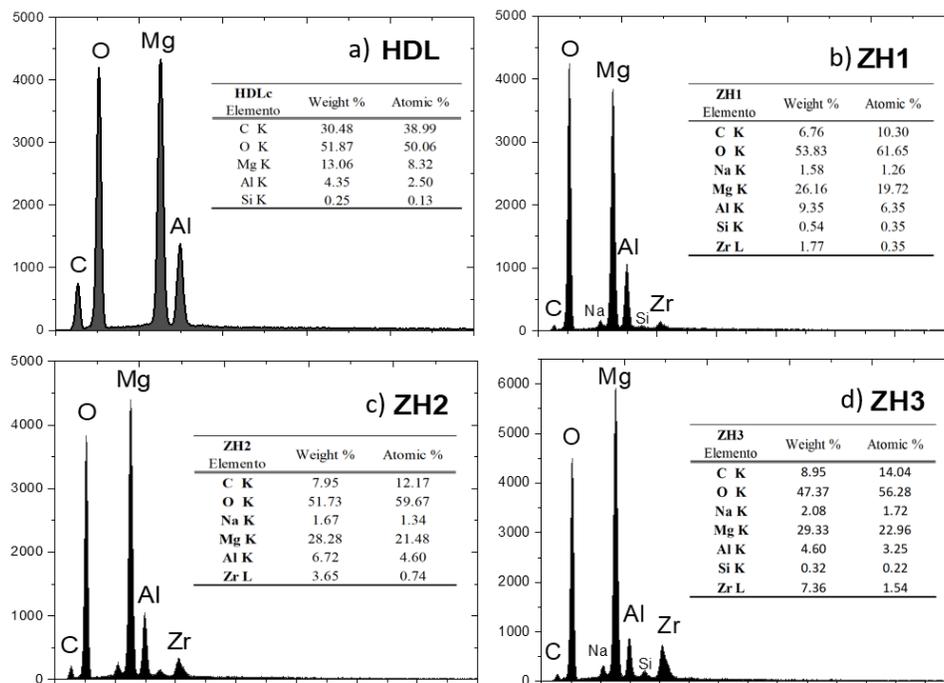


Figura 4-8 Patrones de energía dispersiva por rayos X de HDL y Zr-HDL con diferentes molaridades de Zr^{4+} .



En la Figura 4-9 se presenta el patrón de EDX del medio adsorbente ZH1 que presenta la composición química antes y después de la adsorción de fluoruro donde en la Figura 4-9 (b) se aprecia un pico pequeño que corresponde al flúor, debido a la baja concentración que se utilizó en la adsorción; sin embargo, al exhibir los mismos elementos e intensidad de los picos, los resultados sugieren que al incorporarse el fluoruro no modifica la estructura del medio adsorbente, además de reportar similares cantidades en porcentaje en peso de los cationes que soportan la estructura.

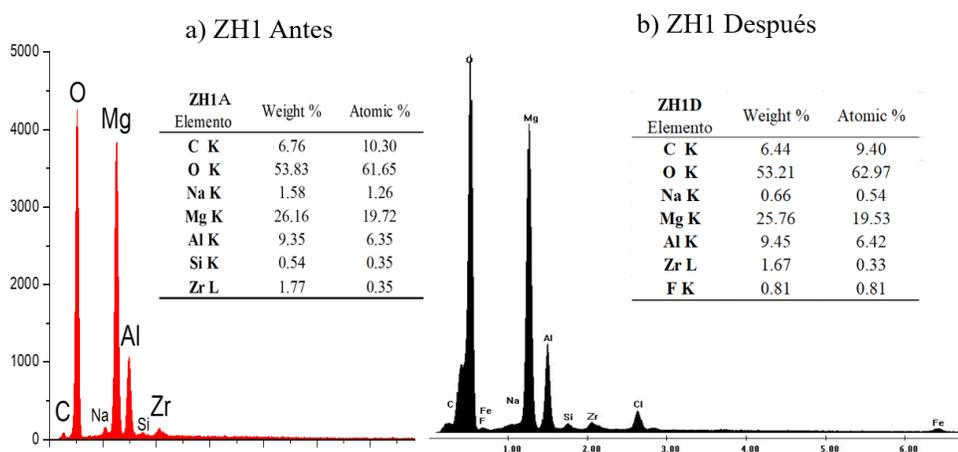


Figura 4-9 Patrones de energía dispersiva de rayos X para el medio adsorbente ZH1, composición química (a) antes y después de adsorción de fluoruro(b).

4.2.5 Análisis elemental Plasma Acoplado Inductivamente acoplado a espectrometría de masas (ICP)

Se realizó la confirmación sobre la composición química del medio adsorbente con la técnica de análisis elemental de emisión atómica por plasma (ICP). Los resultados de los análisis por EDX e ICP (Tabla 4-3) indican pequeñas diferencias, debido a que el enfoque de análisis de cada técnica es distinto; por ejemplo, EDX analiza semi-cuantitativamente, ya que exhibe la composición elemental de la superficie del adsorbente, mediante un promedio de la composición química de varios puntos de la superficie, mientras que ICP



considera la composición elemental de toda la partícula, aunque los resultados de ambas técnicas son similares, se confirma el porcentaje aproximado de los cationes que forman la estructura de los materiales tipo hidrotalcita; además el contenido de Zr^{4+} incrementa gradualmente de ZH1 a ZH3 como se esperaba. También se presenta resultado de EDX antes y después de la adsorción para el medio adsorbente ZH1, denotado ZH1A Y ZH1D respectivamente, donde los porcentajes no presentan cambios significativos. En ZH1 se tiene un material calcinado y colapsado en su estructura; para ZH1D se presenta un material con la incorporación adecuada de F^- que permitió la reconstrucción de la estructura HDL sin alterar la composición química del material.

Tabla 4-3. Resultados de análisis por Energía Dispersiva por rayos X (EDX) y Análisis Elemental por Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)

Análisis	Medio Adsorbente	Mg	Al	Zr
		%	%	%
EDX	ZH1A	26.16	9.35	1.77
	ZH1D	25.76	9.45	1.67
	ZH2	28.28	6.72	3.65
	ZH3	29.33	4.60	7.36
ICP	ZH1	28.38	9.65	1.79
	ZH2	21.77	5.62	4.1
	ZH3	29.21	5.36	11.23

4.2.6 Análisis de Fisorción de N_2

El material de referencia HDL calcinado se presenta en la Figura 4-10 (a) y los materiales modificados con Zr^{4+} en la Figura (b), de acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), las isothermas de adsorción-desorción corresponden al tipo IV que refiere a un material sólido mesoporoso y presenta un ciclo de histéresis tipo H3 que se considera por la forma del bucle de placa paralelas de tipo laminar.





Los resultados que se presentan en la Tabla 4-4 muestran baja área superficial de los materiales secos (HS1-3), aunque HS3 refleja un valor mayor con respecto a los demás materiales, valdría la pena analizarlo nuevamente ya que la isoterma no logra cerrar el ciclo de histéresis. En las muestras con tratamiento de calcinación se presenta una mayor área superficial debido a la eliminación de moléculas de agua y de iones hidroxilo contenidos en los poros. Sin embargo, los valores bajos se atribuyen a la cantidad de aluminio disponible, ya que según Wang y colaboradores (2018), mencionan que un alto contenido de aluminio mejora el contenido de CO_3^{2-} , y con ello favorece el incremento de la región interlaminar, conforme aumenta la relación molar de Zr^{4+} , se produce un desplazamiento de Al^{3+} , por lo tanto, el área superficial disminuye considerablemente. Al mismo tiempo se relaciona con el análisis de difracción de rayos X al presentarse la fase ZrO_2 disminuye el área disponible para la adsorción. Se observa que el material de referencia HDL presenta menor área superficial que los materiales modificados con Zr^{4+} , esto demuestra la efectividad de la introducción de Zr^{4+} para optimizar las propiedades de estos materiales, además se incrementa en los materiales calcinados, ya que colapsa la estructura al perder los iones interlaminares; por lo tanto, genera una mayor área superficial específica. Sin embargo, varios estudios reportados demuestran áreas superficiales mayores a las obtenidas en el presente estudio, entre 100 y 200 m^2/g (Wang et al., 2015), se atribuye al método y las condiciones de síntesis y a la cristalinidad que se obtuvo. Los resultados exhiben baja área superficial para ZH1 con respecto a ZH2; sin embargo, se considera buen material de acuerdo con los resultados de las pruebas preliminares de adsorción al remover un 85% de fluoruro. Estos resultados indican que la eficiencia de remoción no es dependiente en su totalidad del área superficial específica, ya que al formar multicapas en una amplia región interlaminar mejora la eficiencia de adsorción.



Tabla 4-4. Resultados del área superficial específica (N₂-BET)

MUESTRA	A _{BET} (m ² /g)	Volumen poro (cm ³ /g)
HDL	38.2	0.155
ZH1	77.8	0.336
ZH2	85.4	0.243
ZH3	69.5	0.430
HS1	51.5	0.272
HS2	42.7	0.231
HS3	101.2	0.335

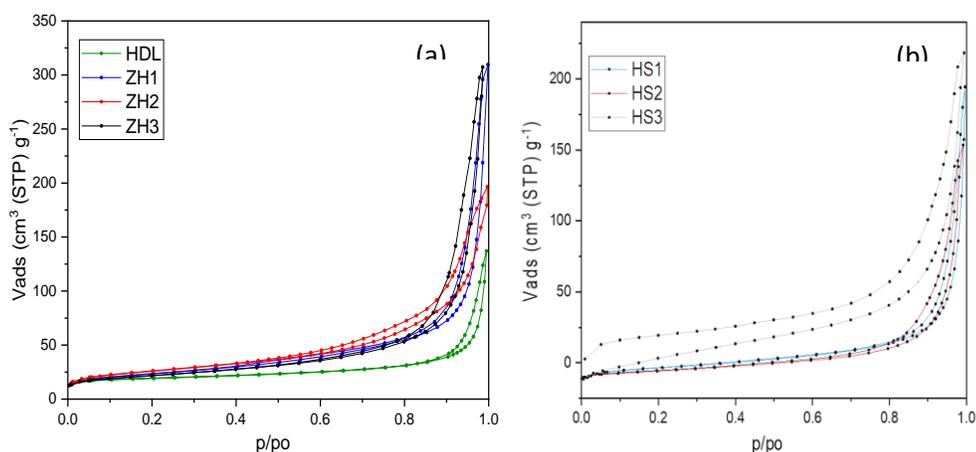


Figura 4-10 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, (a) medios adsorbentes calcinados y (b) muestras frescas, sin tratamiento de calcinación.

4.2.7 Punto de carga cero (pH_{PZC})

El punto de carga cero por sus siglas en inglés pH_{PZC}, es un parámetro importante en el proceso de adsorción, ya que sirve para evaluar la carga superficial de las partículas sometidos a distintos valores de pH, con el fin de identificar las cargas existentes en la superficie del medio adsorbente (Amaringo y Hormaza, 2013).

En la Figura 4-11 se exhiben las variaciones en la carga eléctrica según el pH de todos los medios adsorbentes con y sin tratamiento de calcinación. Los materiales modificados con



Zr^{4+} presentan mayor carga positiva, ya que el $pH < pH_{PZC}$, dado que el pH de la solución se encuentra por debajo del pH_{PZC} y por atracción electrostática favorece la adsorción de aniones. Para el material de referencia HDL el pH_{PZC} se encuentra a pH 8.68, es decir, que si se aumenta el valor del pH también aumentará la concentración de iones OH^- y la competencia por los sitios activos de la superficie del adsorbente se verá influenciada. Por lo tanto, a valores de pH superiores disminuirá la capacidad de adsorción de otros aniones y el rango de pH eficiente de adsorción será limitado, así que, la modificación de los medios adsorbentes con Zr^{4+} fue acertada. También es notorio que el proceso de calcinación extiende el rango de eficiencia de adsorción; sin embargo, hasta un pH 4 se exhibe un cambio drástico, indicando la mayor presencia de cargas positivas y trabajar a condiciones $< pH 4$, la eficiencia sobre la adsorción de aniones será mayor debido al equilibrio de cargas, que aplica para todos los medios adsorbentes, aunque la eficiencia de cada uno será dependiente de la influencia de diversos factores involucrados en el proceso, así como de sus propiedades químicas, estructurales y morfológicas propias de cada adsorbente.

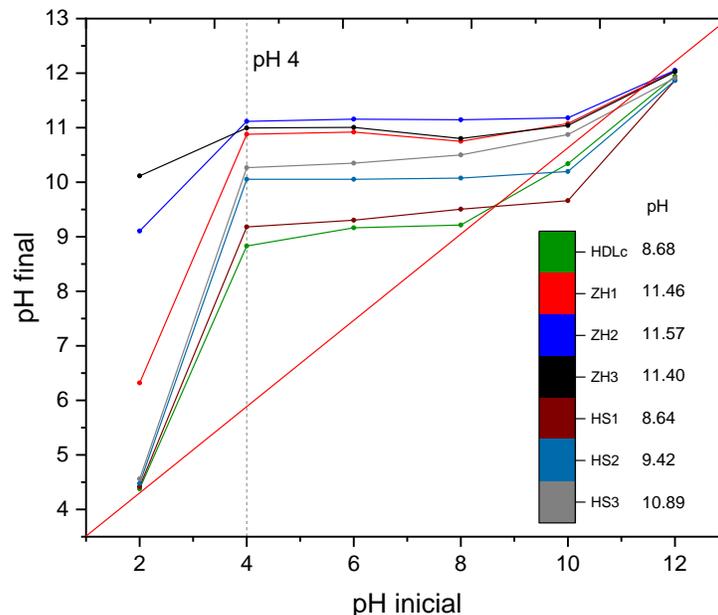


Figura 4-11 Punto de Carga Cero (pH_{PZC}) de medios adsorbentes tipo hidrotalcita HDL y modificadas con diferentes relaciones molares de Zr^{4+} con y sin tratamiento de calcinación.



4.2.8 Punto isoelectrico (IEP)

La Figura 4-12 presenta los resultados del punto isoelectrico (IEP) para las muestras en estudio, se observa que los materiales excepto ZH2 y ZH3 que se encuentran en pH 4 lo que indica un equilibrio a pH ácido y mayor carga de protones H^+ , es decir que trabajar con valores <4 de pH teóricamente favorece el proceso de adsorción.

Sin embargo, los materiales ZH2 y ZH3 no continúan la tendencia de potencial Z, no se logra apreciar el IEP, que es el punto en el cual la carga neta del material es cero, este efecto se atribuye a la relación molar $Al^{3+}: Zr^{4+}$, ya que tiende a ser desplazado el aluminio lo que resulta en un potencial Z negativo, por lo tanto, la mayor carga positiva se encontrará a valores de $pH < 3$, el pH de síntesis es un factor importante que considerar ya que influye en la morfología. Para obtener materiales mesoporosos el $pH \text{ síntesis} > IEP$ y esto se cumple con pH de síntesis para todos los materiales en un rango de 11-14 (Wang et al., 2017).

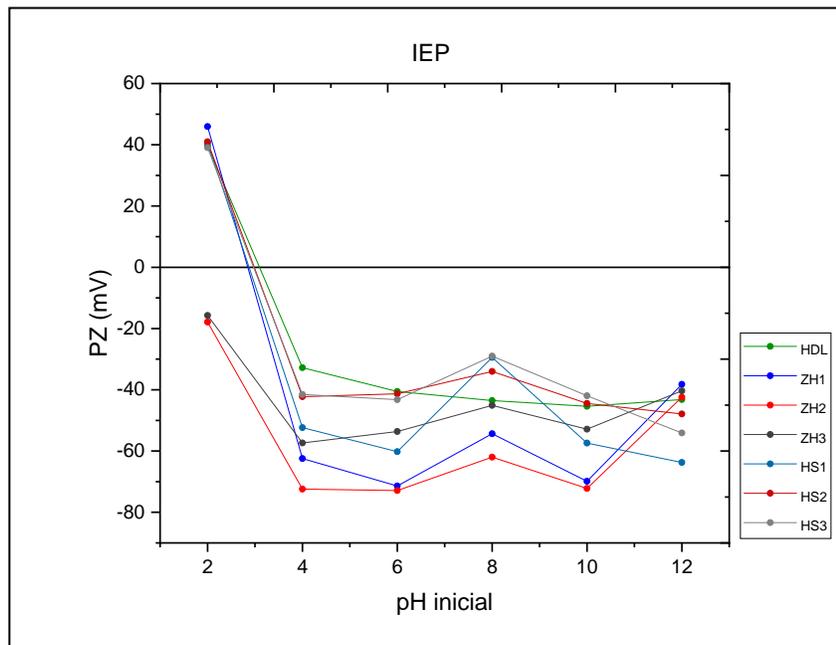


Figura 4-12 Punto Isoeléctrico (IEP) de medios adsorbentes tipo hidrotalcita HDL y modificadas con diferentes relaciones molares de Zr^{4+} con y sin tratamiento de calcinación.





4.2.9 Tamaño de partícula

Los resultados de la difracción láser mostraron el tamaño de partícula del material de referencia HDL y el modificado ZH1 (cantidad de Zr^{4+} del 0.1 molar). Se exhibe un tamaño de partícula con una distribución bimodal, ya que presenta dos picos en el patrón de difracción (Figura 4-13), indicando un tamaño acumulativo para HDL del 10% con un tamaño por debajo de $10.9 \mu m$ y un 90% presenta un tamaño de partícula menor a $91.9 \mu m$, mientras que para ZH1 resulta un tamaño por debajo del 10% de $9.8 \mu m$ y un 90% para un tamaño menor a $108.1 \mu m$, valores tomados del tamaño de la media de distribución, debido a que este valor es similar al concepto de promedio; además de estar asociado con la base del cálculo de la distribución: número, superficie y volumen (Horiba, 2010); como los resultados de esta técnica de análisis se informan en función del volumen, entonces el valor de la media determina una mayor aproximación. Los resultados denotaron un tamaño medio de $44.36 \mu m$ para HDL y para ZH1 fue evidente el efecto de Zr^{4+} , ya que proporcionó un incremento del 13.6%, con un tamaño medio de $51.34 \mu m$; aunque el mayor tamaño no significa que dispone de mayor espacio para efectuar la adsorción, sino que el Zr^{4+} incorporado en la estructura provoca que se incremente el grosor de la capa, por lo tanto, el espacio interlaminar tiende a disminuir como indican los resultados por XRD (espacio interlaminar $d_{HDL}:11.47$, $d_{ZH1}:11.37$, $d_{ZH2}:11.12$ $d_{ZH3}:11.09$); sin embargo, el Zr^{4+} incorporado en la estructura propicia mayor área superficial con un incremento aproximado del 50% (Área Superficial HDL= $38.2 m^2/g$, ZH1= $77.8 m^2/g$), es decir que dispone de mayor área superficial y sitios activos para adsorber una mayor cantidad de fluoruro; ya que al incorporarse crecientemente el Zr^{4+} , provoca un engrosamiento mayor en la capa tipo brucita y por ende el espacio interlaminar disminuirá, causando un efecto negativo en la adsorción de fluoruro, pues dispone de menor espacio para la formación de multicapas de adsorbato, limitando la adsorción.



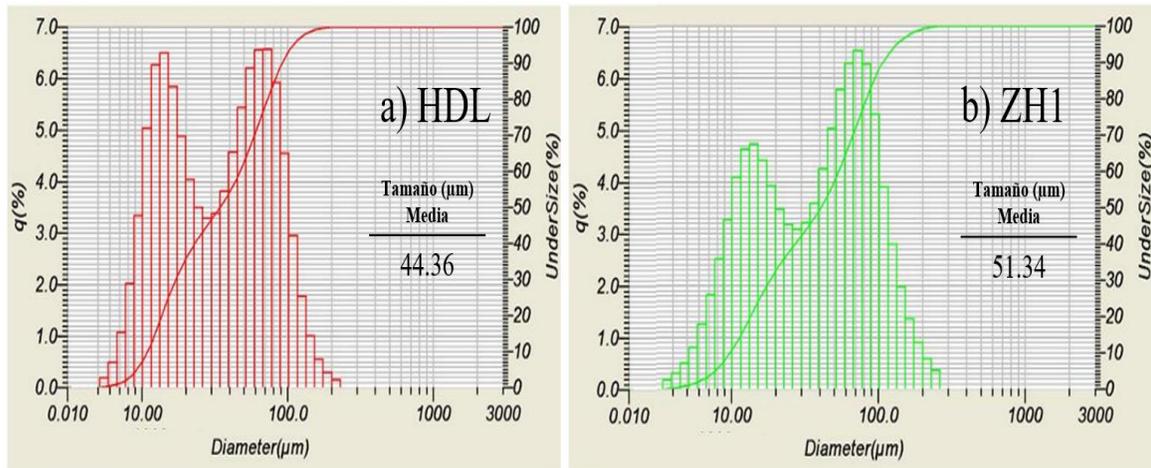


Figura 4-13 Tamaño de partícula de medios adsorbentes a) HDL y b) ZH1

4.3 Estudio preliminar de adsorción

Los resultados del estudio preliminar a pH 7.8 (Figura 4-14) indicaron una eficiencia baja de la adsorción con los materiales sin calcinar, ya que se obtuvo una remoción de fluoruro por debajo del 20%, mientras que para los materiales calcinados al sufrir un colapso en su estructura elimina los iones en la capa interlaminar como grupos OH^- , H_2O , CO_3^{2-} , esto permite una disposición mayor de sitios activos para adsorber iones fluoruro; sin embargo, los resultados mostraron una remoción por debajo del 70%, en estas condiciones resulta una baja eficiencia del proceso, por tal causa se realizó otro estudio a pH 6 (Figura 4-15) donde el medio adsorbente ZH1 (calcinado, relación molar de Zr^{4+} de 0.1) logró remover el 84.93% de iones fluoruro sugiriendo que a menor pH habrá mayor eficiencia; los resultados del material de referencia HDL también confirmaron que la modificación con Zr^{4+} en estos materiales tipo hidrotalcita resulta conveniente. Sin embargo, la cantidad de Zr^{4+} es un factor importante, pues modifica drásticamente las propiedades fisicoquímicas, del material, impactado directamente en la eficiencia de adsorción.



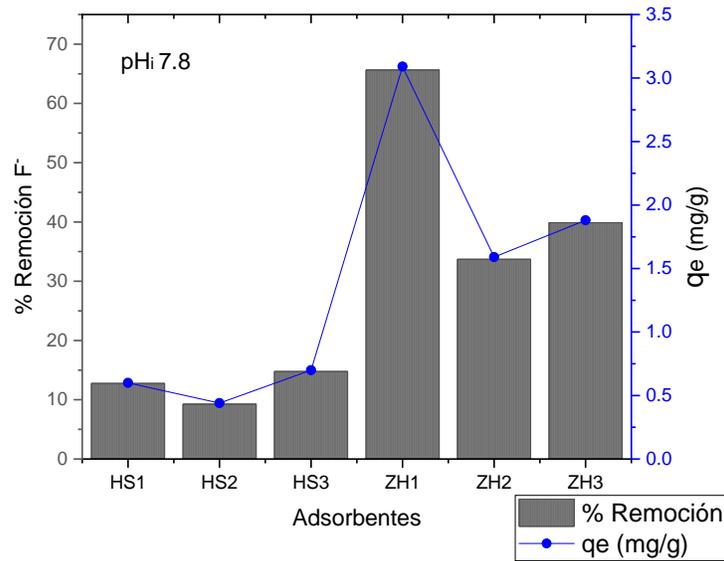


Figura 4-14 Experimento de Adsorción preliminar de F⁻, con medios adsorbentes HDL y modificado con Zr⁴⁺, antes (HS1-HS3) y después de calcinar (ZH1-ZH3). Condiciones: pH 7.8, concentración inicial de adsorbato de 5 mg/L, tiempo de contacto 4 h.

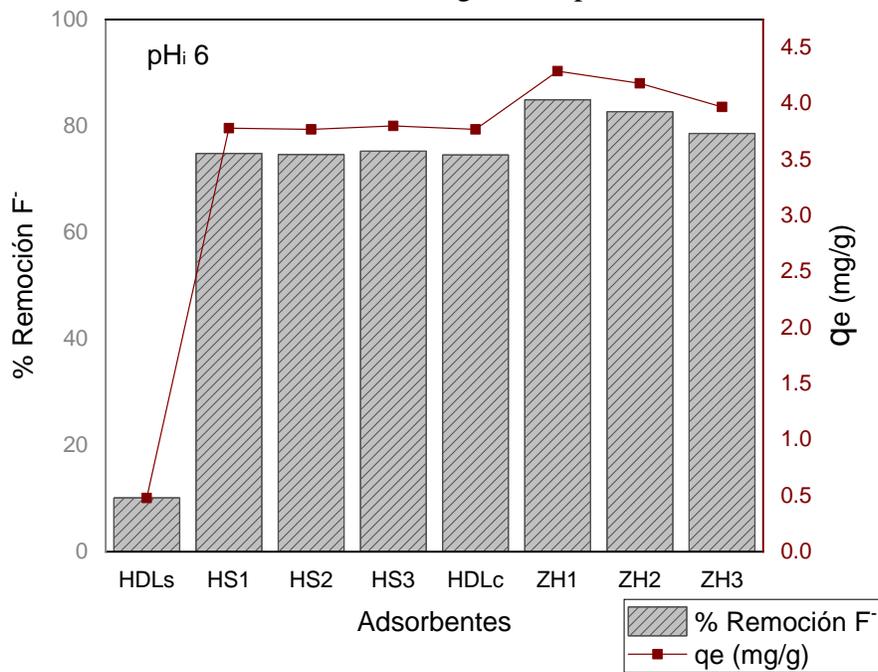


Figura 4-15 Experimento de Adsorción preliminar de F⁻, con medios adsorbentes HDL y modificado con Zr⁴⁺, antes (HS1-HS3) y después de calcinar (ZH1-ZH3). Condiciones: pH 6, concentración inicial de adsorbato de 5 mg/L, tiempo de contacto 4 h.



4.4 Caracterización de agua subterránea

El agua subterránea para este estudio se obtuvo del pozo n.68 “DIECISEIS DE SEPTIEMBRE”, ubicado en Calle Contadores, 16 de septiembre, 34030 Durango, México. Conagua refiere en datos informados al 2020, la mayor concentración de fluoruro de manera natural en toda la república mexicana (34.80 mg/L), por tal motivo se determinó la calidad del agua de este punto para conocer la concentración de fluoruro real y dos pozos laterales próximos, con el fin de determinar el punto con mayor exposición en un radio corto (Figura 4-16), ya que las concentraciones de fluoruros en el agua subterránea de esa zona sobrepasa el límite permisible de calidad que debe cumplir el agua para uso y consumo humano (1.5 mgF/L), según lo establece la NOM-127-SSA1-2021 aplicable para México en el año 2022 ya que después de 6 años de vigencia disminuirá a 1.0 mg/L. Esta condición permitió estudiar la influencia del adsorbente ZH1 sobre la remoción de fluoruros en presencia de distintos aniones coexistentes en una misma solución.

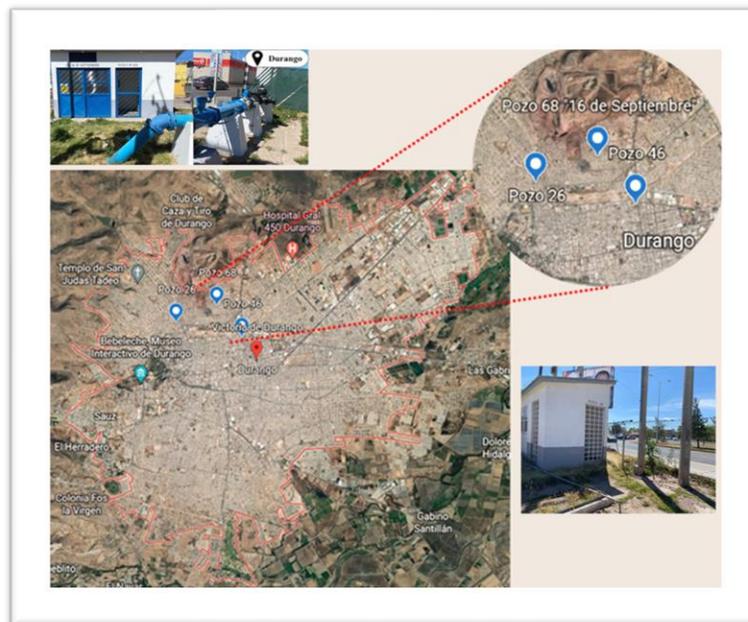


Figura 4-16. Localización del sitio de muestreo de agua subterránea Durango.



Los resultados de los análisis de la calidad del agua (Tabla 4-5), revelaron que los parámetros que sobrepasan el límite permisible que establece la NOM-127-SSA1-2021 son el fluoruro y el arsénico; además el pH se encuentra ligeramente por debajo del límite permitido, pero sin afectar la salud por el grado de acidez que presenta. Sin embargo, los datos reportados por Conagua 2020 son incongruentes con los analizados al determinar la calidad del agua; también el departamento de “Aguas del municipio de Durango”, Durango, reporta la concentración de 3.4 mg/L en análisis de control, resultados similares a los obtenidos. Por lo tanto, este trabajo de investigación se continuó con el agua del pozo 68 ya que posee la mayor concentración de fluoruro de los puntos muestreados.

Tabla 4-5. Determinación de calidad de agua subterránea, Durango (puntos de muestreo pozo número 26, 46 y 68)

Parámetro	Método	Equipo	Límite permisible (mg/L)	Pozo 26	Pozo 46	Pozo 68	Unidades
Fluoruros	Potenciométrico	Electrodo ion selectivo Thermo scientific 9609	1.5 se ajustará a 1.0	3.23	3.36	3.44	mg/L
Arsénico	Arsenator	Arsenator Wagtech Projects.	0.025	0.06	0.05	0.04	mg/L
Cloruros	Hach 8113	Espectrofotómetro 1900	250	2.90	10.50	10.65	mg/L
Fosfatos	Hach 8048	Espectrofotómetro 1900	-	0.50	0.51	0.37	mg/L
Manganeso	Hach 8034	Espectrofotómetro 1900	0.15	0.009	0.0045	0.004	mg/L
Nitratos	Hach 8039	Espectrofotómetro 1900	10	1.55	2.30	4.45	mg/L
Sulfatos	Hach 8051	Espectrofotómetro 1900	400	6.50	9.00	12.00	mg/L
Hierro	Hach 8008	Espectrofotómetro 1900	0.15	0.02	0.03	0.03	mg/L
Sílice	Hach 8185	Espectrofotómetro 1900	-	-	-	40	mg/L como SiO ₂
Dureza Total	Test kit 145400	Kit, Modelo 5-ep HACH	500	68.4	85.5	128.25	mg CaCO ₃ /L
pH	Potenciométrico	Potenciómetro Orion Star A211	6.5-8.5	6	6	6	pH

*Límite permisible de calidad del agua según refiere la NOM-127-SSA1-2021



4.5 Proceso de adsorción de fluoruro

En este apartado se describe el desarrollo de pruebas experimentales que potencializaron la capacidad de adsorción del medio adsorbente ZH1, así como la aplicación de modelos, y conocer la forma de regeneración y su vida útil en el proceso de adsorción de fluoruros.

4.5.1 Diseño de experimentos

Se realizó el análisis estadístico por el método de superficie de respuesta, en el cual se evaluaron tres factores en conjunto (concentración inicial de fluoruro, dosis del medio adsorbente y pH), con el fin de hallar las condiciones óptimas para lograr la mayor remoción de fluoruro y una mayor capacidad de adsorción del medio adsorbente ZH1.

4.5.1.1 Análisis estadístico del experimento

El análisis de varianza dio lugar al diagrama de Pareto (Figura 4-17), que permitió identificar cuales factores e interacciones estadísticamente fueron significativas en el proceso de adsorción; se aprecia que los efectos A, B y C, sobrepasaron la línea de referencia con el 95% de confianza, esto indica que los efectos principales, influyen directamente en el porcentaje de remoción, es decir, que la dosis del adsorbente y el pH dirigen la eficiencia del proceso de adsorción (Gutiérrez y Vara, 2004; Moreno et al., 2012). Con respecto a la dosis del adsorbente resulta un valor positivo, indicando que un incremento en su nivel aumentará la remoción de F⁻, por el contrario con el pH y la concentración inicial al disminuir favorecerá el proceso, ya que a valores de pH bajos existe una protonación, donde las cargas positivas son la especie dominante en la superficie del adsorbente y por atracción electrostática del fluoruro (carga negativa) da lugar al aumento de la capacidad de adsorción, esto concuerda con los resultados de IEP (pH 3), donde la mayor carga positiva del



adsorbente, se encuentra a pH por debajo de este valor y en el caso de la concentración mientras más pequeña sea la cantidad de adsorbato en la solución, la remoción será más alta debido a que hay sitios de adsorción suficiente o en exceso para ser ocupados por los iones del contaminante (Wang et al., 2017).

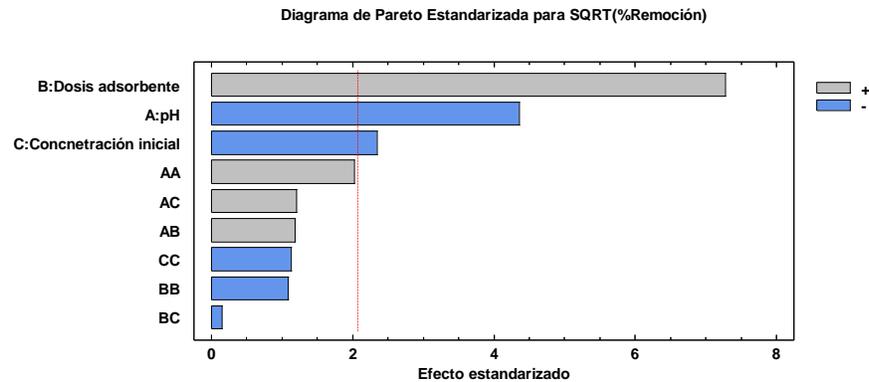


Figura 4-17 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados de remoción de fluoruro, utilizando adsorbente ZH1 (condiciones: tiempo de contacto de 4 h, a 150 rpm y 25° C).

4.5.1.2 Análisis de varianza (ANOVA)

Los resultados del análisis de varianza (Tabla 4-6), mostraron que los efectos principales son significativos, ya que se presenta un valor de $P < 0.05$ mismos que coinciden con los resultados mostrados en el diagrama de Pareto. El coeficiente de determinación R-Cuadrada indica que el ajuste del modelo explica el 80% de la variabilidad en el porcentaje de remoción de fluoruro. La R-Cuadrada ajustada es un coeficiente que intenta corregir la sobrestimación de variables y disminuirá si un efecto específico no mejora el modelo, así que un valor de R^2 ajustada $> 70\%$ es indicativo del buen ajuste al modelo, ya que con el 70% se explica el grado de efectividad que tienen las variables independientes: Concentración inicial, dosis de adsorbente y pH, para explicar la variable dependiente: % Remoción (Gutiérrez y Vara, 2004). Los gráficos obtenidos del análisis de varianza se presentan en el Anexo II.



Tabla 4-6. Análisis de varianza para la remoción de fluoruro con ZH1

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: pH	0.2140	1	0.2140	19.02	0.0003
B: Dosis adsorbente	0.5961	1	0.5961	52.98	0.0000
C: Concentración inicial	0.0623	1	0.0623	5.54	0.0284
AA	0.0464	1	0.0464	4.13	0.0551
AB	0.0159	1	0.0160	1.42	0.2465
AC	0.0163	1	0.0163	1.45	0.2419
BB	0.0133	1	0.0133	1.18	0.2889
BC	0.0003	1	0.0003	0.02	0.8790
CC	0.0146	1	0.0146	1.29	0.2683
bloques	0.0025	1	0.0025	0.22	0.6408
Error total	0.2363	21	0.0113		
Total (corr.)	1.2005	31			
R ² = 80.32%			Error estándar del est. = 0.1061		
R ² (ajustada por g.l.) = 70.9436%			Error absoluto medio = 0.0646		

4.5.1.3 Optimización de variables

Los resultados de la optimización del proceso se reportan en la Tabla 4-7 los cuales indican las condiciones del punto óptimo, con la finalidad de obtener la mayor remoción de fluoruro; sin embargo, en los estudios de adsorción se eligió trabajar con una concentración de 25 mgF⁻/L, debido a que en México se encuentran pozos con altas concentración mayormente en la zona norte de la República Mexicana como se describe en la Tabla 1-1.

Tabla 4-7. Condiciones de optimización para alcanzar el 90.77% de remoción de fluoruro a 25° C, tiempo de contacto 4 h.

Concentración inicial (mg/L)	Dosis de adsorbente (g/L)	pH
5	1.5	3



4.5.1.4 Superficie de Respuesta

En los gráficos de superficie de respuesta podemos identificar el punto óptimo, que revela las condiciones ideales para conseguir la mayor remoción de fluoruro (Figura 4-18); además de obtener el modelo matemático que ajusta la superficie de respuesta.

La ecuación 17 describe los parámetros más significativos después de aplicar el método MSR con respecto al porcentaje de remoción de fluoruro, ecuación que permite predecir la mayor remoción de fluoruro.

$$\begin{aligned}
 \text{SQRT}(\% \text{Remoción}) = & 9.08274 - 0.251001 * X_1 + 0.620513 * X_2 + 0.00396781 * X_3 + \\
 & 0.0150154 * X_1^2 + 0.0252943 * X_1 * X_2 + 0.00127749 * X_1 * X_3 - 0.20104 * X_2^2 - \\
 & 0.00081705 * X_2 * X_3 - 0.000525308 * X_3^2 \quad [\text{Ec.17}]
 \end{aligned}$$

Donde: X_1 =pH; X_2 =Dosis de adsorbente; X_3 =Concentración inicial F^-

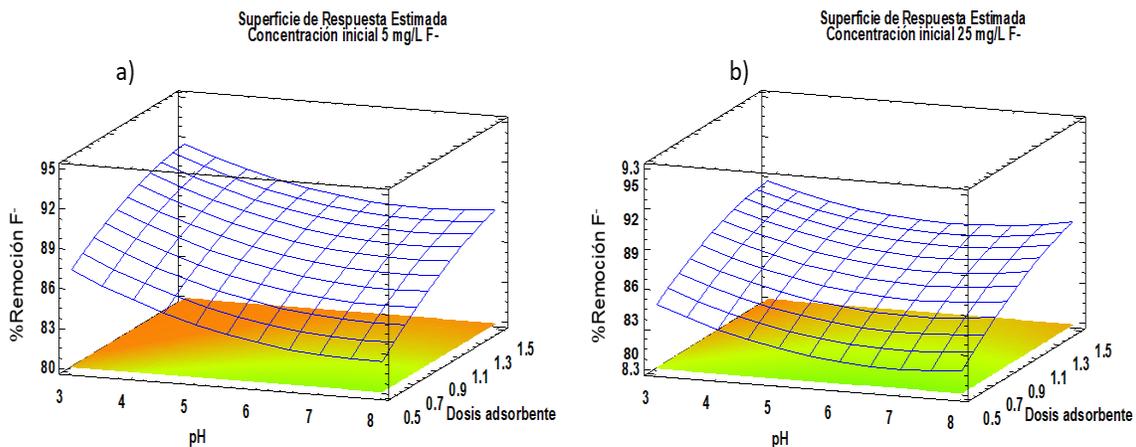


Figura 4-18. Gráficos de superficie de respuesta de la remoción de fluoruro en función de las variaciones de los factores pH, dosis de adsorbente, (a) optimizada con una concentración de 5mg/L (b) ajustada a una concentración de 25 mg/L.

Se determinó la gráfica de acuerdo con los datos optimizados por el modelo (Figura 4-18 (a)), con una concentración inicial de 5 mgF^-/L . Se observa que la mayor remoción resulta a pH 3 y cuando incrementa la dosis de adsorbente (de 1 a 1.5 g/L), también incrementa la remoción de fluoruro (85-90%), a un tiempo de contacto de 4 h y temperatura de 25° C.





También se determinó la gráfica con una concentración de $25 \text{ mgF}^-/\text{L}$ (concentración de F⁻ alta), como se presenta en la Figura 4-18 (b), con el fin de encontrar las condiciones que denote una mayor eficiencia con una concentración mayor, el resultado indicó 89% de remoción de fluoruro con una dosis de adsorbente de 1.5 g/L y pH 3, denotando las mismas condiciones de dosis y pH al trabajar con distintas concentraciones de fluoruro. Estos resultados se explican con el análisis de PZC el cual exhibió un pH_{PZC} de 11 para el adsorbente ZH1, donde la carga de la superficie aumentó gradualmente cuando el pH de la solución disminuyó por debajo del pH_{PZC} , es decir que a menor pH las cargas positivas serán mayormente dominantes en la superficie del adsorbente y por la atracción electrostática habrá mayor cantidad de especies negativas como el fluoruro en la región interlaminar, por lo tanto trabajar con un valor de pH 3 permite incrementar la capacidad de adsorción; además que al aumentar la dosis de adsorbente se dispone de mayor cantidad de sitios activos que favorecerá la adsorción (Zhou et al ., 2018; Gao et al., 2020).

4.5.2 Efecto de la dosis

Se estudió el efecto de la dosis debido a los resultados del diagrama de Pareto, donde resultó una variable muy significativa en la remoción de fluoruro. Por lo tanto, se estudió la dosis de adsorbente en un rango de 0.5 a 2.5 g/L , con una concentración inicial de $25 \text{ mgF}^-/\text{L}$, un tiempo de contacto de 6 h, agitación de 150 rpm a 25° C .

La Figura 4-19, indica el efecto de la dosis sobre la remoción de fluoruro, se observa que, al incrementar la dosis de adsorbente simultáneamente ocurre un aumento en la remoción de fluoruro, se aprecia que el porcentaje de remoción aumentó del 76% al 81% al incrementar la dosis de 0.5 a 2.5 g/L ; por lo tanto, el estudio se continuó empleando una dosis de 1.5 g/L ya que se mantiene relativamente constante en un 78% de remoción al incrementar la dosis a 2 g/L ; aunque pareciera seguir aumentando la remoción hasta un 80% con una dosis de 2.5 g/L , pero en términos de aplicación práctica resultaría en un costo adicional para el tratamiento.



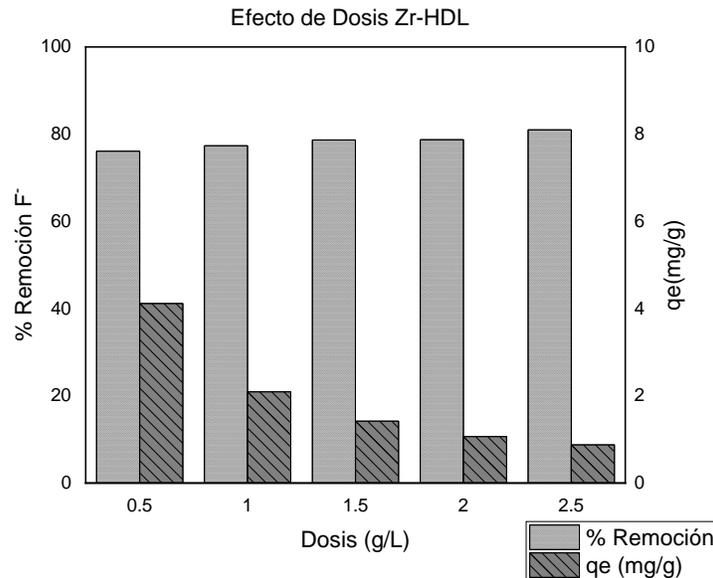


Figura 4-19. Efecto de dosis de ZH1 sobre la remoción de fluoruro (Condiciones: pH 3, tiempo de contacto 6 h, concentración inicial de 25 mgF⁻/L, velocidad de agitación 150 rpm y temperatura de 25° C).

Se deduce que el efecto de la dosis es progresivo, ya que al aumentar la dosis de adsorbente incrementa la eficiencia de eliminación de fluoruro, esto se explica por el aumento de la cantidad de adsorbente que proporciona mayor área superficial, ya que dispone de mayor cantidad de sitios activos, ocasionando una mayor remoción (Tembhurkar y Dongre, 2006; Azari et al., 2015).

4.5.3 Modelos de cinética de adsorción

Se investigó la cinética y el equilibrio mediante el mecanismo de adsorción de fluoruro en función del tiempo de 5 hasta 1440 min, para determinar la velocidad de adsorción de ZH1. En este estudio (Figura 4-20) se aplicaron los modelos más comunes que son el Pseudo-primer orden, Pseudo-segundo orden y Elovich. En la Tabla 4-8 se encuentran los





coeficientes de determinación (R^2) para ajustar cada modelo y determinar las constantes respectivas.

Los resultados indicaron que el modelo Pseudo-primer orden es inadecuado para describir el comportamiento cinético de la adsorción de fluoruro, arrojando un coeficiente de correlación R^2 de 0.34 (en su forma no-lineal), valor que permite determinar la precisión del ajuste de un modelo a los datos experimentales con valores de R^2 cercanos a la unidad, es decir que no existe una tasa de transferencia del soluto hacia la superficie del adsorbente.

Para el modelo Pseudo-segundo orden se obtuvo un ajuste con una R^2 de 0.60, si bien es mayor en comparación al ajuste por el modelo de Pseudo-primer orden, pero es aún lejano a la unidad, además, este modelo explica una distribución de los sitios activos de forma homogénea y las micrografías por SEM, para ZH1 muestran una distribución heterogénea no resultando aplicable. Por lo tanto, las características que refieren a la cinética del proceso de adsorción se describe por el modelo de Elovich, ya que tiene aplicación general en procesos de quimisorción y se basa en un principio cinético que asume una adsorción en multicapa, supone una distribución heterogénea de los sitios activos del adsorbente, en los cuales se deben suministrar diferentes energías de activación para que la adsorción aumente exponencialmente hasta el término del proceso. El resultado del ajuste de los datos experimentales fue una R^2 de 0.97 y un valor cercano a cero del error cuadrático medio (encargado de medir el error en el conjunto de datos analizados), con ello se confirma el adecuado ajuste del modelo Elovich (Ahamad et al., 2018; Wu et al., 2009).



Tabla 4-8. Estimación de parámetros de modelos cinéticos y coeficiente de correlación en la remoción de fluoruro

Pseudo-Primer Orden	$K_1(\text{min}^{-1})$ 0.0601	$qt(\text{mg/g})$: 0.1611	R^2 0.34	RSME 0.327
Pseudo-Segundo Orden	K_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$) 0.0177	$qt(\text{mg/g})$: 0.1.625	R^2 0.67	RSME 0.229
Elovich	$\alpha(\text{mg/g min})$ = 1.94e+28 +/- 7.6e+28	$\beta(\text{g/mg})$ = 4.4 +/- 2.5e-01	R^2 0.97	RSME 0.070

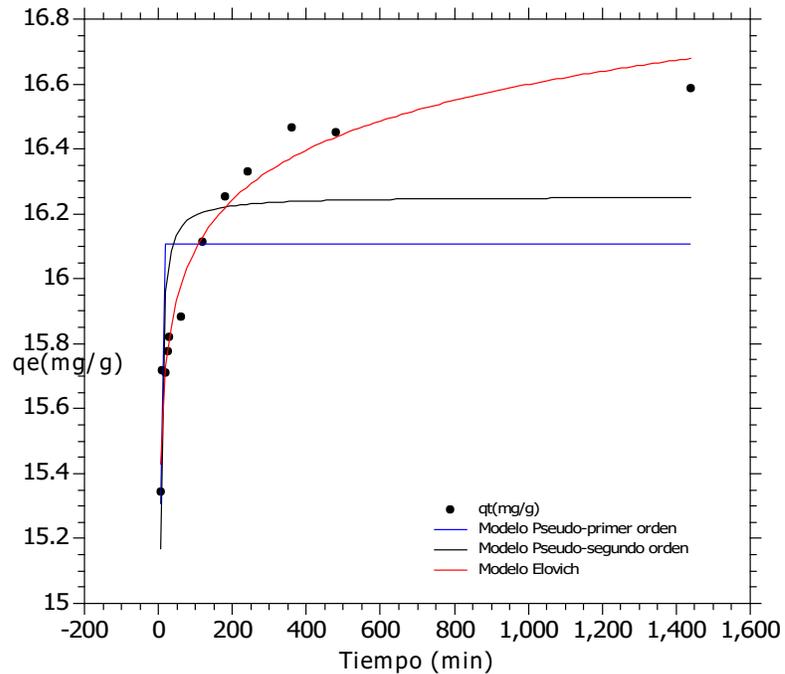


Figura 4-20. Estudio de cinética de adsorción de fluoruro con varios modelos para F^- (Condiciones: Concentración inicial de 25 mgF^-/L , dosis de adsorbente de 1.5 g/L , pH 3 y temperatura de 25° C.





4.5.4 Modelos de isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción permiten describir la estabilidad del proceso, hasta que el adsorbente alcanza la concentración de equilibrio, refiriendo a un sistema líquido-sólido, los datos de equilibrio y las propiedades de adsorción se obtienen de diversos modelos, los usuales son Langmuir, Freundlich y Temkin (Tan et al., 2020). Se evaluaron los modelos de isotermas con el Software qtiplot versión 0.9.8.3-3 (Figura 4-21). Se presenta el ajuste no lineal de los datos experimentales, debido a que al transformar a una ecuación lineal se pueden producir sesgos como una linealidad deficiente, a pesar de obtener altos coeficientes de regresión lineal (López et al., 2019; Ma et al., 2011). En la Tabla 4-9 se presenta la estimación del parámetro de cada modelo.

Los resultados sugieren que el ajuste por la isoterma de Lagmuir con una $R^2=0.80$, si bien es un valor bueno, pero aumenta cuando se ajusta por otro modelo, esto explica que las moléculas del adsorbato no ocupan todos los sitios activos de adsorción de la superficie sólida, debido a que estos sitios no poseen la misma afinidad por el adsorbato, además asume que la adsorción no será homogénea (Kundu y Gupta, 2006).

El ajuste por el modelo de isotermas de Temkin resultó con un coeficiente de correlación de $R^2=0.90$, indicativo de un mejor ajuste de los datos experimentales que en el modelo de Langmuir, aunque el ajuste del modelo Freundlich resulta mayor (Tabla 4-9), pero este comportamiento sugiere que se necesitará calor externo para incrementar la remoción de fluoruro (Ayawei et al., 2017).

El ajuste por el modelo de isoterma de Freundlich refiere a un proceso de adsorción reversible y que a diferencia del modelo de Langmuir no se restringe a la formación de monocapas, pues por la heterogeneidad de la superficie tendrá mayor distribución exponencial de los sitios activos y en sus energías, lo que permitirá la formación de multicapas sumando la adsorción en cada sitio activo a la cantidad total adsorbida; además supone que primero se ocuparan los sitios de unión más fuertes y esta energía de adsorción irá disminuyendo exponencialmente al completar el proceso.



Los resultados sugieren el mejor ajuste para la isoterma de adsorción de Freundlich, indicativo de que el fluoruro se adsorbe en multicapa en la superficie heterogénea del adsorbente, ya que el coeficiente de correlación $R^2=0.92$, es mayor comparado con los modelos de Langmuir y Temkin; también se observó que la constante de Freundlich K_F : 12.46 (>1), valor mayor a la unidad es indicativo de que el proceso de adsorción es favorable.

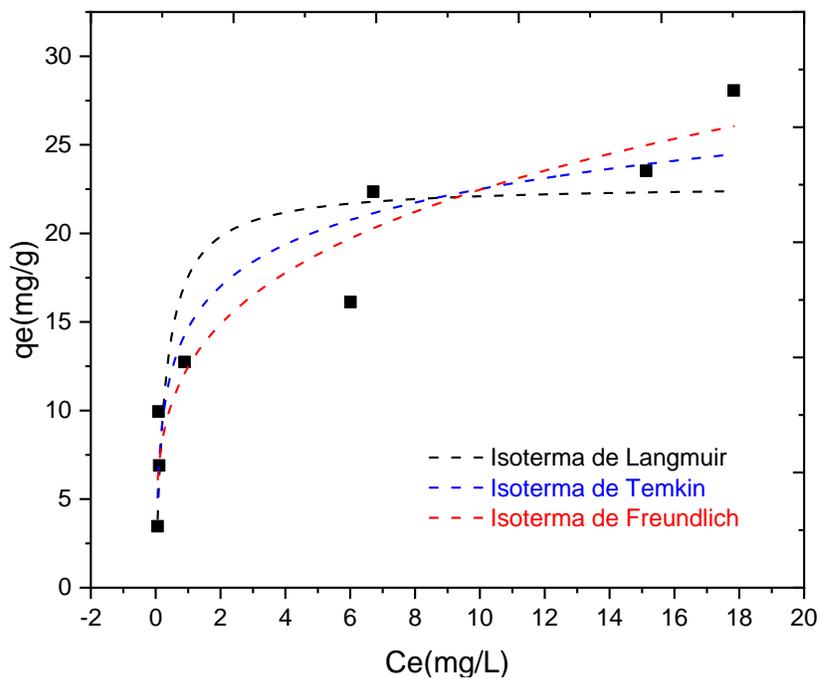


Figura 4-21. Modelos de Isothermas Lagmuir, Temkin y Freundlich para adsorción de F^- (Condiciones: Concentración inicial de 25 mgF/L, dosis de adsorbente de 1.5 g/L, pH 3 y temperatura de 25-29° C)



Tabla 4-9. Estimación de parámetros de modelos de isothermas de Langmuir, Temkin, Freundlich y coeficiente de correlación en la adsorción de fluoruro con ZH1

Modelos		
Isoterma Lagmuir	Isoterma Freundlich	Isoterma Temkin
K_L (mg/g)	K_F (L/mg)	a (L/mg)
3.38	12.46	73.29
q_m (mg/g)	n	b (1/J-mol)
22.75	3.90	3.41
R^2	R^2	R^2
0.80	0.92	0.90

Se investigaron en la bibliografía resultados de materiales tipo hidrotalcita con diversos cationes (Tabla 4-10), los cuales en su mayoría se ajustan a modelos de isothermas de Langmuir, es decir que otros adsorbentes similares siguen una tendencia de adsorción en monocapa que se aplican en sitios específicos; por lo tanto al integrar Zr^{4+} a la estructura se favorece a una adsorción multicapa y una superficie heterogénea que por la distribución de los sitios activos favorecerá una mayor eficiencia en el proceso de adsorción de fluoruros; similar comportamiento reportado por Wang y colaboradores (2017), en el cual la adsorción ocurre en forma mixta de monocapa y multicapa, debido a la proporción de Zr^{4+} y las distintas condiciones de síntesis. Es destacable la relación con el área superficial, ya que ZH1 posee un área baja de $77.8 \text{ m}^2/\text{g}$ en comparación con los otros adsorbentes, pero al presentar una heterogeneidad de los sitios activos en la superficie y una adsorción en multicapa, permite sumar la adsorción de fluoruro; Si bien las propiedades superficiales son muy importantes en las interacciones del fluoruro contenido en la fase acuosa; sin embargo, con la incorporación de Zr^{4+} , el factor que también influye es la distancia interlaminar región donde se alojarán los aniones, ya que ZH1 al tener menor tamaño de la capa tipo brucita (menor proporción de Zr^{4+}), causa mayor distancia en región interlaminar con respecto a ZH3 (Ogata et al., 2020).



Tabla 4-10. Comparación de modelos de isotermas, cinética y condiciones de adsorción de fluoruro con diferentes materiales adsorbentes tipo hidrotalcita.

Material Adsorbente	Modelo Isoterma	Modelo Cinético	q_e : (mg/g)	Concentración inicial Fluoruro (mg / L)	Dosis de medio adsorbente (g/L)	Área superficial (m ² /g)	Referencia
Zn:Mg:Al	Langmuir	Pseudo-segundo-orden	84.2	100	1	84.24	Gao et al., 2020
Fe:Mg:Zr	Langmuir	Pseudo-segundo-orden	7	10	1	199.06	Zhang y Huang, 2019
Al:Zr:La	Langmuir	Pseudo-primer orden	180.96	200	0.5	35.68	Zhou et al., 2018
Mg:Al	Langmuir	Pseudo-segundo-orden	119.04	200	1	169.63	Wan et al., 2015
Fe:Mg:La	Langmuir	Difusión intraparticular	270.20	-	0.1	--	Yu et al., 2015
Mg:Ca:Al	Langmuir	Pseudo-primer orden	82.35	100	0.02	9.7	Lv et al., 2012
Mg:Al:Fe	Langmuir	Pseudo-primer orden	14	20	0.2	150	Ma et al., 2011
Mg:Fe:La	Langmuir	Pseudo-segundo-orden	60	130	0.5	--	Wu et al., 2017
Mg:Al:Zr	Freundlich y Langmuir	Pseudo-segundo-orden	22.9	50	1	269.5	Wang et al., 2017
Ni:Al:Zr	Freundlich	Pseudo-segundo-orden	24.1	100	1	51.9	Ogata, et al., 2021
Mg:Al:Zr	Freundlich	Elovich	16.89	25	1.5	77.8	Este estudio

4.5.5 Estudio termodinámico de adsorción

Para estudiar la viabilidad termodinámica y la naturaleza del proceso de adsorción, se determinaron los parámetros termodinámicos, incluida la energía libre estándar de Gibbs ΔG° (kJ/mol), cambio de entalpía absoluta ΔH° (kJ/mol) y cambio de entropía absoluta (ΔS° (kJ/mol), fueron calculados por las ecuaciones denotadas en el apartado 2.6.3. En la Tabla 4-11 se observan los valores calculados de los parámetros termodinámicos, donde revelaron valores negativos de ΔG° (en un rango de -3.4 a -8.7 kJ/mol), además los valores disminuyeron con el aumento de la temperatura de 25 a 55° C (289 a 328 K), por lo tanto,





se denota un proceso espontáneo y este grado de espontaneidad incrementa conforme el aumento de temperatura.

El valor positivo de ΔH° (5.7 kJ/mol) indica que se produce una reacción endotérmica durante este proceso, es decir que se necesita energía (en forma de calor) para obtener una mayor eficiencia de adsorción de fluoruro; asimismo los valores positivos de ΔS° (0.020 kJ/mol) refieren a un fenómeno donde hay un menor grado de ordenamiento de las moléculas, es decir que, hay mayor interacción entre el adsorbato y el adsorbente (Pérez et al., 2011), además de explicar que se genera un grado de desorden ganado por los iones OH^- al ser liberados, cuando los iones F^- se inmovilizan sobre la superficie del adsorbente después del proceso (Mahfoudhi y Boufi, 2020). Los resultados obtenidos se confirman por los datos reportados por Wang y colaboradores (2017), utilizando un compuesto muy similar al de este estudio (diferiendo en las condiciones de síntesis), también datos reportados por Liu y colaboradores (2021), quienes utilizaron un adsorbente dopado con Zr^{4+} (Zr-MCGO, óxido de grafeno y quitosano impregnado de zirconio), que sigue el mismo comportamiento.

Se determinaron los parámetros termodinámicos por medio de la gráfica Van't Hoff ($\ln K_D$ versus $1/T$), para confirmar los valores obtenidos matemáticamente. La Figura 4-22 sigue una tendencia de proceso endotérmico, además que los parámetros termodinámicos indican el mismo comportamiento según los resultados de la Tabla 4-11, los cuales confirman un proceso espontáneo y naturaleza endotérmica de las moléculas de fluoruro sobre el adsorbente.



Tabla 4-11. Valores de Parámetros termodinámicos en la remoción de fluoruro con ZH1

Temperatura (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
289	-3.393	5.739	0.020
308	-3.993		
318	-6.115		
328	-8.714		

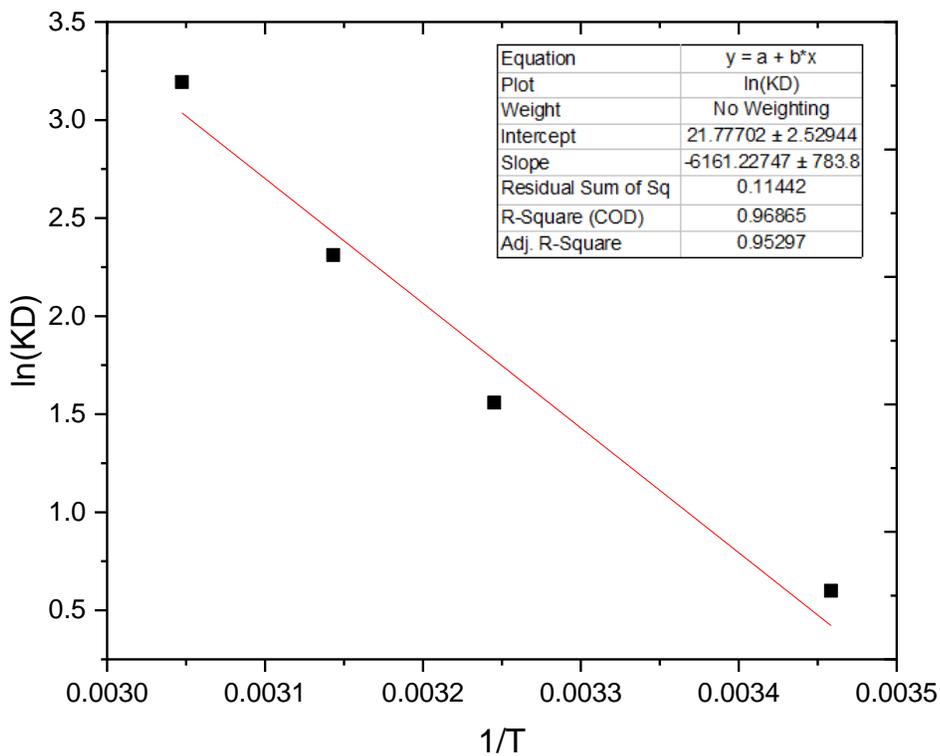


Figura 4-22. Gráfico de la ecuación de Van't Hoff para la adsorción de fluoruro con material adsorbente ZH1.



4.5.6 Estudio de Adsorción y Desorción de ZH1

El estudio de regeneración se realizó con el medio adsorbente ZH1, se utilizaron cuatro agentes desorbentes con distintas concentraciones molares para ejecutar el experimento (Figura 4-23).

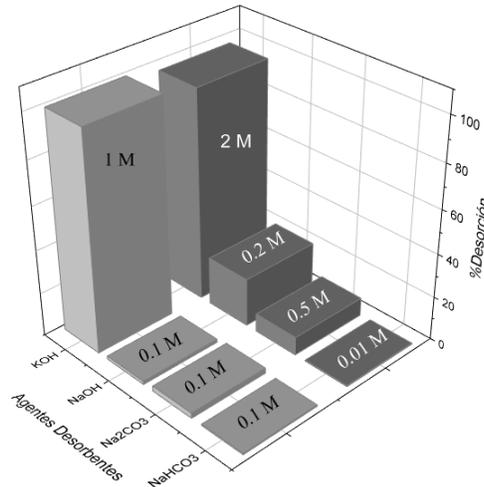


Figura 4-23. Eficiencia de recuperación de fluoruro con diferentes agentes desorbentes (condiciones tiempo de contacto 2 h, dosis de adsorbente 1.5 g/L, temperatura 25° C)

Los resultados (Tabla 4-12) indicaron que KOH a 1 M promueve la desorción de fluoruros con una efectividad del 100% en este experimento, debido a que los grupos OH⁻ pueden remplazar con facilidad al ion fluoruro de la capa interlaminar durante el proceso de rehidratación, ya que químicamente tienen una similitud en el tamaño iónico, lo que da lugar a un intercambio aniónico (Huizar et al., 2014).

Tabla 4-12. Eficiencia de agentes desorbentes

Agentes desorbentes	KOH		NaCO ₃		NaOH		NaHCO ₃	
	1	2	0.1	0.5	0.1	0.2	0.1	0.01
Molaridad (M)	1	2	0.1	0.5	0.1	0.2	0.1	0.01
Porcentaje de Desorción (%)	100	96.9	2.5	8.4	1.5	22.2	0.6	0.1





En la Figura 4-24 se observan los rendimientos de adsorción con una eficiencia del 96.5%, en el primer ciclo de adsorción, lo que sugirió que los grupos OH^- pueden reconstruir la estructura del medio adsorbente con facilidad, ya que ZH1 posee capacidad regenerativa y buena eficiencia de adsorción (74%) después de cinco ciclos de regeneración, ya que, en el sexto ciclo presenta una disminución aproximada del 33.5% de la remoción en contraste al primer ciclo. Estos resultados indican que existe una disminución de la eficiencia de desorción y adsorción por el aumento de ciclos de reciclabilidad; debido a que los sitios de unión aparentan una destrucción gradual en la superficie después de cada ciclo, que limitan el reciclaje continuo. Sin embargo, cinco ciclos indican una buena capacidad regenerativa de adsorción del medio adsorbente ZH1, además de ser eficiente.

Wang y colaboradores (2017), informaron sobre un compuesto similar (Mg:Al:Zr) con un agente desorbente de NaAlO_2 presentando una ligera disminución de la capacidad de adsorción de flúor de 15,4 a 13,1 mg/g después de tres ciclos de regeneración. En otro estudio informado por Wu et al., (2017), se regeneró un compuesto trimetálico (Mg:Fe:La) usando como agente desorbente NaCO_3 con una concentración de 0.1 M, el cual mostró una eficiencia de cinco ciclos con una disminución del 34%; sin embargo la concentración inicial fue de 5 mg/L, lo que deja disponible una mayor cantidad de sitios activos para el próximo ciclo. También Zhang y colaboradores (2019), informaron un estudio sobre la regeneración de un compuesto Fe:Mg:Zr con NaOH con una concentración de 0.5 M con una pérdida del 15% después de cinco ciclos; sin embargo para el caso de estudio en esta investigación KOH tuvo mayor eficiencia de desorción; por lo tanto, las condiciones de adsorción y propiedades del adsorbente determinan su capacidad de reciclaje, es importante realizar un estudio detallado para investigar las mejores condiciones que denoten una mayor desorción en futuras investigaciones.



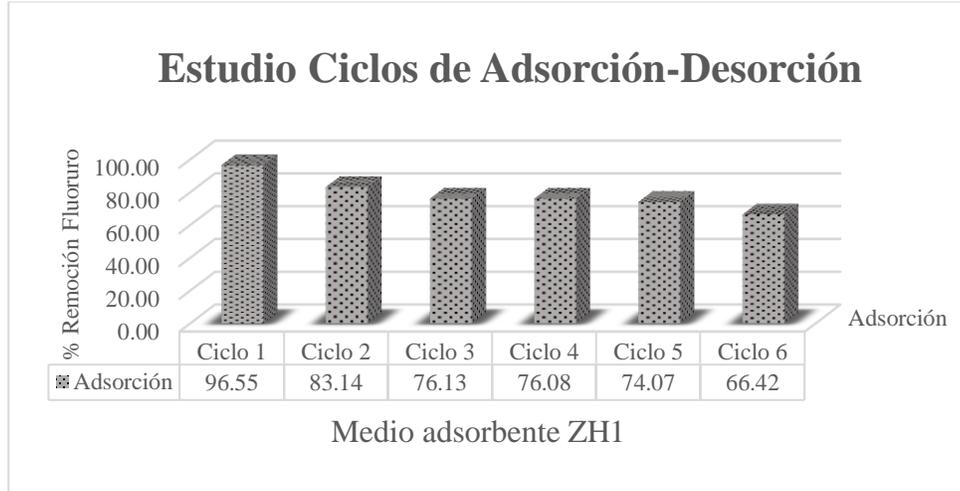


Figura 4-24. Rendimientos de adsorción-desorción ZH1, empleando KOH 1 M como agente desorbente

4.6 Aplicación de adsorción con agua subterránea

La contaminación del agua subterránea de forma natural es conferida por el suelo donde está contenida, por lo cual se considera un sistema complejo, debido a la diversidad de iones metálicos, aniones, contaminantes orgánicos, bacterias etc. Se evaluó el desempeño de ZH1 en la remoción de fluoruro con el recurso hídrico provisto del estado de Durango (descrita en el apartado 4.4), según Conagua (2020) reporta niveles superiores al límite permisible de hierro y arsénico, además de fluoruro, se determinó la calidad del agua respecto a la disposición de reactivos en el laboratorio de Ingeniería ambiental-Imta, así mismo se evaluó el efecto que pudiera causar otros aniones sobre la remoción de fluoruro en condiciones naturales del agua subterránea del pozo 68 “16 de septiembre”, trabajando con una concentración inicial de 3.44 mg/L, dosis de adsorbente 1.5 g/L y diferentes valores de pH (6 y 3). En la Figura 4-25, se observa una remoción de fluoruro del 93.8% [concentración final (C_f) = 0.21 mg/L] a pH 3, mientras que el tratamiento con agua sintética (concentración de 25 mgF⁻/L), resultó una remoción de 96.5% (C_f = 0.88 mg/L) a temperatura ambiente ($25 \pm 6^\circ$ C).





Estos resultados indican que la capacidad de sorción de fluoruro por la interferencia de otros aniones se reduce un 2.7%; este resultado se considera favorable e incluso logra remover arsénico en la misma solución, pues se obtuvo una remoción del 87.8% ($C_f=0.005$ mg/L) a pH 3. Para el estudio a pH natural del agua subterránea (pH 6), se observó un efecto inhibitor por As (V), ya que se eliminó el 92.7% de arsénico ($C_f= 0.003$ mg/L), reduciendo la remoción de F^- a 90.8% ($C_f= 0.32$ mg/L) con un efecto del 3% por remoción de otros aniones resultando poco significativa. Sin embargo, se redujo la eficacia en comparación al experimento realizado a pH 3 a una temperatura ambiente de 25-30° C. Por lo tanto, el efecto de otros iones (Tabla 4-5) en la remoción de fluoruro es poco significativo e incluso logra remover arsénico de manera eficaz en la misma solución (Wang et al., 2017; Jiménez et al., 2012), ya que la solución residual (concentración final de fluoruro) registraron valores por debajo del límite permisible de calidad del agua regulados por la NOM-127-SSA1-2021 para ambos parámetros como se observa en la Figura 4-26, donde se presentan los resultados del estudio respecto a las concentraciones residuales (mg/L) de cada componente analizado. También se observó que la concentración de cloruros se incrementa, lo que se explica por la adición de HCL 0.1N para obtener pH 3 del agua (Rivera y Martín, 2011); asimismo, en el análisis de sílice se observó una disminución del 37% a pH 3, que posiblemente se debe a la formación de complejos con ligandos mixtos (Si(OH), SiF), según Roberson y Barnes (1978), quienes aluden que, a valores de pH bajos la formación de complejos entre el ácido silícico y el fluoruro resulta significativa, pero no a valores menores de 2.5, ya que hay una creciente tendencia de formación de ácido fluorhídrico. Sin embargo, se necesita un estudio detallado que determine el grado de formación de complejos de sílice por fluoruro en función al fluoruro total, que para fines de esta investigación no es prescindible, ya que no causan efectos importantes. Estas eficiencias indicaron que el compuesto ZH1 será un adsorbente potencial, pues a pesar de que el agua subterránea contiene una diversidad de aniones no hay un efecto sobre la eficiencia de adsorción de fluoruro.



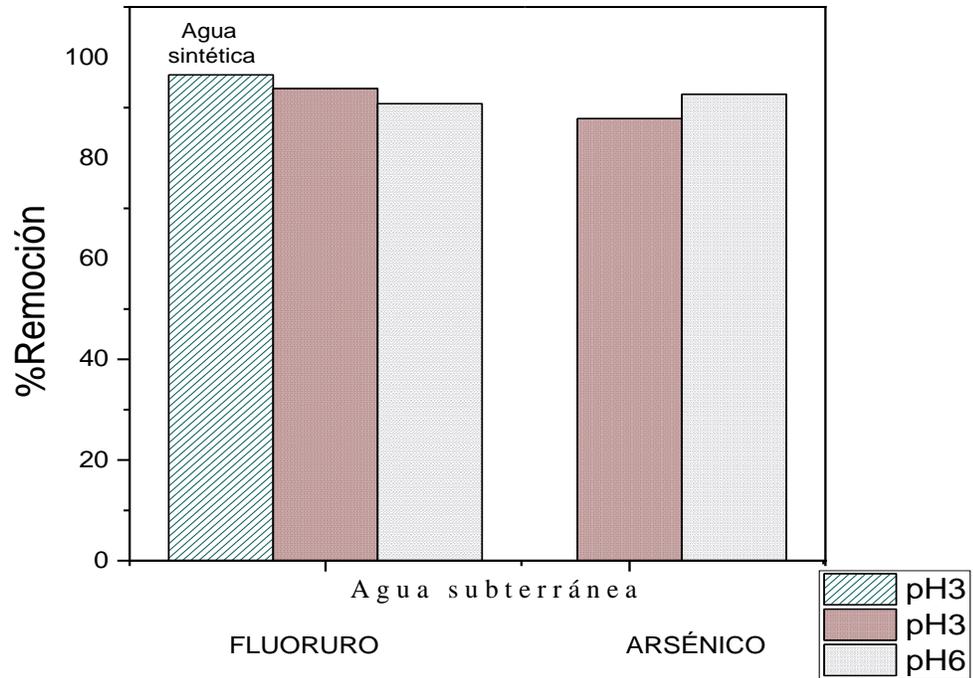


Figura 4-25. Estudio de pH en la remoción de fluoruro y Arsénico (V)
(condiciones: dosis de adsorbente 1.5 g/L ZH1, tiempo de contacto 6 h, temperatura $25 \pm 5^\circ \text{C}$)



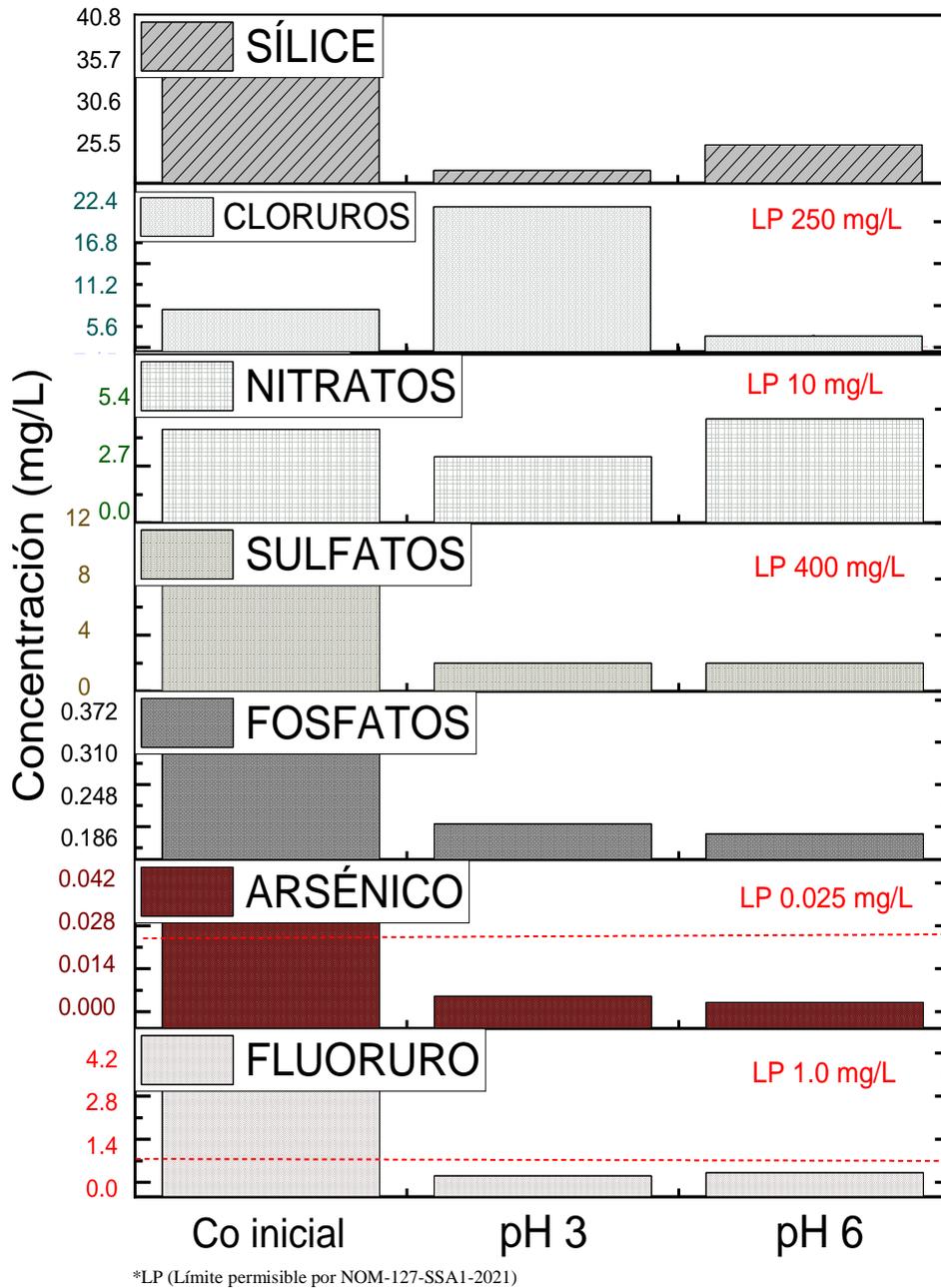


Figura 4-26. Adsorción de fluoruro en agua subterránea provista del pozo “16 de septiembre”, Durango, antes y después de la adsorción a pH 3 y 6 (condiciones: dosis de adsorbente 1.5 g/L ZH1, tiempo de contacto 6 h, temperatura $25 \pm 5^\circ \text{C}$).





CAPÍTULO 5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

De los estudios realizados en el desarrollo de esta investigación se presentan las siguientes conclusiones:

1.- Se obtuvieron compuestos tipo hidrotalcita modificados con Zr^{4+} (relación molar 0.1, 0.25 y 0.5), que presentaron ventajas sobre HDL (Mg:Al.), pues se modificó la estructura al aumentar la carga positiva en la superficie y con la menor proporción de Zr^{4+} (ZH1=0.1) exhibió un espacio interlamina mayor según XRD. Cuando se sometieron a tratamiento de calcinación ($T= 550^{\circ} C$), se demostró el efecto memoria, ya que fueron capaces de remover mayor cantidad de fluoruro.

2.- Se observó que ZH1 tratado a $550^{\circ} C$, exhibe mejores propiedades, posee mayor cristalinidad y área superficial con un aumento de 49%, y mejora la capacidad de adsorción; en condiciones óptimas al remover un 96% (C_i 25 mgF-/L; C_f 0.88 mgF-/L) y una capacidad de adsorción de $q_e=16.32$ mg/g, empleando agua sintética, en comparación con HDL con una eficiencia del 74.5% ($C_f = 1.28$ mg/L); además FTIR demuestra la incorporación del Zr^{4+} al exhibir la formación de enlaces de metal-fluoruro (M-F) y se confirma cuantitativamente por EDX al presentar un 0.81% en peso de F^- después de la adsorción (ZH1D).

3.- Se evaluó el diseño experimental sobre la adsorción de fluoruro, que reveló dos efectos significativos, la dosis del adsorbente y el pH en la eficiencia del proceso, ya que a $pH >3$ presenta una fuerte competencia con grupos OH^- disponibles en la solución, lo que corrobora el estudio de IEP, donde se ve favorecido a valores de pH ácidos, debido a que prevalece una carga positiva en la superficie de los materiales. En la optimización del modelo el efecto de dosis de adsorbente infiere que el nivel alto (1.5 g/L) propicia mayor





eficiencia, con una remoción hasta del 90%; sin embargo, el tiempo de contacto, la temperatura, entre otros factores también influyen sobre la eficiencia.

4.- Los datos experimentales obtenidos en la cinética e isoterma de adsorción se ajustaron al modelo Elovich y Freundlich respectivamente, indicando que el mecanismo de adsorción se da en multicapa y sigue un proceso de quimisorción, obteniendo el equilibrio a las 6 horas de contacto y una capacidad de adsorción máxima de 13.7 mg/g, con una concentración inicial de 25 mgF/L a pH 3

5.- Al estudiar la viabilidad termodinámica los resultados denotaron que la adsorción sigue un proceso espontáneo y un comportamiento de naturaleza endotérmico.

6.- El material ZH1 puede regenerarse usando KOH 1M, las eficiencias de adsorción fueron del 96.5% ($C_f = 0.88$ mg/L) a 74% ($C_f = 5.4$ mg/L) durante cinco ciclos de adsorción-desorción, utilizando una concentración inicial de 25 mgF/L, por lo tanto, se deduce que este compuesto tiene potencial para su reutilización; sin embargo, se requiere mayor investigación en el mecanismo y los parámetros de desorción para optimizar la regeneración y hallar las condiciones que contribuya a la viabilidad económica y la eficiencia de la tecnología de adsorción.

7.- En la aplicación con agua subterránea se observó que los iones coexistentes (AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SiO_2) tienen poca influencia significativa sobre la remoción de fluoruro [93.8% ($C_f = 0.21$ mg/L)], además, logró remover As (V) con una eficiencia del 87.8% ($C_f = 0.005$ mg/L) a pH 3. Sin embargo, en condiciones de pH natural del agua subterránea se removió el 90.8% ($C_f = 0.32$ mg/L). Por lo tanto, este material puede remover fluoruro a diferentes valores de pH, debido a que el $pH_{PZC} = 11$, indicativo que ZH1 está cargada positivamente en un rango amplio de pH, aunque en condiciones ácidas favorece la adsorción de fluoruro, además de remover arsénico simultáneamente.



5.2 Recomendaciones

1.- Se debe considerar en futuras investigaciones el método de síntesis, con el fin de obtener mayor rendimiento de adsorbente, ya que en la fase de lavado para conseguir un pH neutro hay una pérdida del material.

2.- Realizar un análisis detallado sobre Difracción de Rayos X (XRD), además de realizar análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y por Resonancia Magnética Nuclear (RMN en estado sólido) con el material después de la adsorción de fluoruro, para comprender el mecanismo de adsorción de fluoruro a escala molecular y conocer la formación de enlaces superficiales (Mg-F, Al-F, Zr-F) predominantes; también será necesario realizar un análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para disponer de las imágenes del interior de la muestra a nivel atómico, con el fin de obtener una caracterización complementaria sobre el efecto de la incorporación de Zr^{4+} en la estructura de los hidróxidos dobles laminares.

3.- Determinar el diámetro de los poros para conocer la distribución del tamaño de poros de los medios adsorbentes, para complementar la información del análisis.

4.- Se recomienda investigar la síntesis de esferas de hidrotalcitas modificadas con Zr^{4+} , mediante el método de coprecipitación hidrotérmica para el desarrollo del sistema de filtros y su escalamiento a nivel prototipo.

5.- Investigar las condiciones óptimas de desorción, ya sea mediante un diseño experimental, la determinación de cinéticas etc, con el fin de desorber el F^- en su totalidad los iones fluoruro y disponer de la mayor cantidad de sitios activos para el próximo ciclo y con ello obtener una mayor eficiencia.

6.- Se recomienda realizar un estudio enfocado a la interferencia de iones, con distintas concentraciones, para comparar en condiciones experimentales similares y determinar el efecto de la interferencia en su individualidad con respecto a la remoción de fluoruro.





7.- Es considerable estudiar en futuras investigaciones la disposición final de estos compuestos tipo hidroralcita, para que después de cumplir su vida útil, no se convierta en un problema ambiental.

8.- Se debe estudiar la disposición de las concentraciones residuales de flúor después de la desorción, para convertirlo en materia prima útil para otro proceso para ser aprovechado.



6.0 Referencias

- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos [EPA] (2020). Regulaciones nacionales primarias de agua potable. Estados Unidos.
- Aguilar, M. I., Sáez, J., Llorens, M., Soler, A., & Ortuño, J. F. (2002). Tratamiento físico-químico de aguas residuales. Coagulación-floculación. Universidad de Murcia. España.
- Ahamad K. U., Singh R., Baruah I., Choudhury H., Sharma M. R. (2018) Equilibrium and Kinetics Modeling of Fluoride Adsorption onto Activated Alumina, Alum and Brick Powder. *Groundwater for Sustainable Development*. Vol.7, 452-458. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.005>
- Ahamad, K.U., Mahanta, A., Ahmed, S. (2019). Removal of Fluoride from Groundwater by Adsorption onto Brick Powder–Alum–Calcium-Infused Adsorbent. In: Kalamdhad, A., Singh, J., Dhamodharan, K. (eds) *Advances in Waste Management* . Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0215-2_16
- Akafu, T., Chimdi, A., & Gomoro, K. (2019). Removal of Fluoride from Drinking Water by Sorption Using Diatomite Modified with Aluminum Hydroxide. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2019/4831926>
- Albella, J. M. Cintas, J. M. Miranda, T. y Serratosa, (Ed.). (1993). Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización (Vol. 20). Editorial CSIC-CSIC Press.Madrid, España.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Alguacil, F. J., Cerpa, A., Lado, I., & López, F. A. (2014). Tecnologías para el siglo XXI: los nanotubos de carbono como adsorbentes de metales. *Revista de Metalurgia*, 50(3). <https://doi.org/10.3989/revmetalm.025>
- Aloui, M., Dardouri, R., Ghorbel, S. B., Álvarez, M. G., Medina, F., & Zina, M. S. (2021). Mg/Al/Zr hydrotalcite like compounds as catalysts for green synthesis of carbamates. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 1-11. <https://doi.org/10.1080/24701556.2021.1956967>



- Amaringo, F. A. V. y Hormanza A.A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. Vol. 4, N°. 2, 2013, págs. 27-36. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/revista?codigo=18320>
- Amini, M., Mueller, K., Abbaspour, K., Rosenberg, T., Afyuni, M., Møller, K y Johnson, C. (2008). Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. *Environmental science & technology*, 42(10), 3662-3668. <https://doi.org/10.1021/es071958y>
- Aparicio C.M., & Arizaga, G. G. C. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. Mundo Nano. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. Universidad Nacional Autónoma de México. Vol. 3, no 2, p. 62-72
- Araujo, R. G., Welz, B., Castilho, I. N., Vale, M. G. R., Smichowski, P., Ferreira, S. L., & Becker-Ross, H. (2010). Determination of antimony in airborne particulate matter collected on filters using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 25, no 4, p. 580-584. <https://doi.org/10.1039/B914868J>
- Armando Martínez-Cruz, D., Teresa Alarcón-Herrera, M., Reynoso-Cuevas, L., & Arturo Torres-Castañón, L. (2020). Variación espacio-temporal de arsénico y flúor en el agua subterránea de la ciudad de Durango, México. *Tecnología y Ciencias del Agua*, Vol. 11 Issue 2, p309-340. 32p. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2020-02-09>
- Atkins, P. W., & De Paula, J. (2008). *Química-Física* (No. 541 A84y.). 8 ed. Médica Panamericana. Buenos Aires, Argentina.
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*. vol. 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Azari, A., Kalantary, R. R., Ghanizadeh, G., Kakavandi, B., Farzadkia, M., & Ahmadi, E. (2015). Iron-silver oxide nanoadsorbent synthesized by co-precipitation process for fluoride removal from aqueous solution and its adsorption mechanism. *RSC advances*. Vol. 5, no 106, p. 87377-87391. <https://doi.org/10.1039/C5RA17595J>
- Barbier, O., Arreola-Mendoza, L., & Del Razo, L. M. (2010). Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-biological interactions*. Vol. 188, no 2, p. 319-333.



<https://doi.org/10.1016/j.cbi.2010.07.011>

- Farré, M., & Barceló, D. (2012). Introduction to the analysis and risk of nanomaterials in environmental and food samples. *In Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier. Vol. 59, pp. 1-32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56328-6.00001-3>
- Basave Carreón L. y Marbán García Brenda (2014). *Influencia de cationes divalentes en materiales tipo hidrotalcita y su efecto en la relación de condensación aldólica de acetona* [Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional]. México. <http://tesis.ipn.mx:8080/xmlui/handle/123456789/17330>
- Bernal, V., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2018). Adsorción de acetaminofén sobre carbones activados a diferente pH. Entalpía y entropía del proceso. *Revista Colombiana de Química*, Universidad Nacional de Colombia. 47(2), 54-62. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/66247>
- Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption, a review. *Chemical engineering journal*, 171(3), 811-840. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028>
- Bibi, S., Kamran, M. A., Sultana, J., & Farooqi, A. (2016). Occurrence and methods to remove arsenic and fluoride contamination in water. *Environmental chemistry letters*, 15(1), 125-149. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0590-2>
- Binnie, C., Kimber, M., & Smethurst, G. (2002). Basic water treatment (Vol. 473). (4th ed.). Cambridge: Royal society of chemistry
- Bosch, M. E., Ojeda, C. B., Sánchez, A. R., & Rojas, F. S. (2010). Analytical methodologies for the determination of oseltamivir. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci*, Vol 1, pág. 368-376.
- Briceño Polo, A. (2019). *Contaminación geogénica en las aguas subterráneas de España*. [Tesis de maestría, Universidad de Alcalá, España]. <http://hdl.handle.net/10017/45288>
- Brindha, K., & Elango, L. (2011). Fluoride in groundwater: causes, implications and mitigation measures. *Fluoride properties, Applications and environmental management*, Vol. 1, pág.111-136. https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=15895
- Bustos-Terrones V. (2012). *Obtención de 2-feniletanol sobre catalizadores bifuncionales*. [Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana]. México.



- Castaño, M. H., Molina, R., & Moreno, S. (2015). Catalizadores de manganeso sintetizados por autocombustión y coprecipitación y su empleo en la oxidación del 2-propanol. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(150), 26-35.
- Castellar-Ortega, G., Mendoza, E., Angulo, E., Paula, Z., Rosso, M., & Jaramillo, J. (2019). Equilibrio, cinética y termodinámica de la adsorción del colorante DB-86 sobre carbón activado de la cáscara de yuca. *Revista Medicina Veterinaria y Zootecnia*. Córdoba, 24(2), 7231-7238. <https://doi.org/10.21897/rmvz.1700>
- Chubar, N., Gilmour, R., Gerda, V., Mičušík, M., Omastova, M., Heister, K., ... & Zaitsev, V. (2017). Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Advances in colloid and interface science*, 245, 62-80. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.013>
- Cocke, D., Latiolais, P., Gomes, A., & Beall, G. (2015). Technical Innovation and Entrepreneurial Potential of “Hydrotalcite Like” Materials. *In Energy Technology* Springer, Cham. p. 301-308. Texas, USA. 10.1007/978-3-319-48220-0_33
- Comisión Nacional de los Derechos Humanos, CNDH. (2014). El derecho humano al agua potable y saneamiento, México. México.
- CONAGUA (2019). Sistema Nacional de Información del Agua (SINA): Agua en el mundo, México.
- Condon, James (2020). A Modern Physical Adsorption Theory Based upon Quantum Mechanics. https://www.researchgate.net/publication/341435095_A_Modern_Physical_Adsorption_Theory_Based_upon_Quantum_Mechanics
- Corral-Capulín, N. G. (2019). Adsorbentes modificados con óxidos de hierro y aluminio para la remoción de iones fluoruro de soluciones acuosas y agua de consumo humano. [Tesis Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de México]. México. <http://hdl.handle.net/20.500.11799/98835>
- Cortez, P. M. (2017). Espectroscopia de infrarrojo para todos. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, AC. 1 ed. https://ciatej.mx/files/el_ciatej/comunicacion/divulgacion/espectroscopia.pdf





- Cruz-Brianoa, S. A., Medellín-Castilloa, N. A., Moreno-Pirajánb, J. C., Ocampo-Pérezc, R., Leyva-Ramosc, R., Dosald, A. T., ... & Berber-Mendozaa, M. S. (2017). Uso de carbonizados de hueso de pez Pleco para la remoción de fluoruros de soluciones acuosas. Memorias III Seminario Internacional de Ciencias Ambientales SUE-Caribe. Colombia.
- De la Torre, J. A. F., & Durán, F. A. L (2004) Estudio de la eliminación de flúor del agua potable utilizando materiales adsorbentes. Congreso Internacional Conjunto Cancún 2004 LAS/ANS-SNM-SMSR, XV Congreso Anual de la SNM y XXII Reunión Anual de la SMSR/XV SNM. México. https://www.ipen.br/biblioteca/cd/ijm/2004/pdf_files/1D-2.pdf
- Dębek, R., Motak, M., Galvez, M. E., Grzybek, T., & Da Costa, P. (2018). Promotion effect of zirconia on Mg (Ni, Al) O mixed oxides derived from hydrotalcites in CO₂ methane reforming. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 36-46. Polonia. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.024>
- Díaz-Nava, C., Solache-Ríos, M., & Olguín, M. T. (2003). Sorption of fluoride ions from aqueous solutions and well drinking water by thermally treated hydrotalcite. *Separation science and technology*, 38(1), 131-147. <https://doi.org/10.1081/SS-120016702>
- Difractómetro de Rayos-X (XRD). Laboratorio nacional de investigaciones en nanociencias y nanotecnología. México. http://www.linanipicyt.mx/XRD_Bruker_D8_Advance.html
- Ding, Z., Xu, W., Zhang, X., Liu, Z., Shen, J., Liang, J., ... & Ren, X. (2019). Controllable Acid/Base Propriety of Sulfate Modified Mixed Metal Oxide Derived from Hydrotalcite for Synthesis of Propylene Carbonate. *Catalysts*, 9(5), 470. <https://doi.org/10.3390/catal9050470>
- Donnan, F. G. (1911). Theory of the balances of membranes and potential of membranes at the existence of non dialysing electrolytes-A contribution to physical chemical physiology. *Z Elektrochem Angew Phys Chem*, 17, 572-581.
- Dou, X., Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Yang, S. (2012). Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. *Chemical Engineering Journal*, 198, 236-245. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.084>



- Dubey, S., Agrawal, M., & Gupta, A. B. (2019). Advances in coagulation technique for treatment of fluoride-contaminated water: a critical review. *Reviews in Chemical Engineering*, 35(1), 109-137. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0043>
- Emamjomeh, M. M., & Sivakumar, M. (2009). Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 1204-1212. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.06.001>
- FAO (2018). FAO-Aquastat. Recursos hídricos: Sistema de información sobre el uso del agua en la agricultura y el medio rural. http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_res/indexesp.stm.
- Faraldos, M., & Bahamonde, A. (2019). Multifunctional photocatalytic coatings for construction materials. In *Nanotechnology in Eco-efficient Construction*. Woodhead Publishing. 2 ed. p. 557-589. Madrid, España. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102641-0.00023-2>
- Ferreira, H. S., Ferreira, S. L. C., Cervera, M. L., & de la Guardia, M. (2009). Development of a non-chromatographic method for the speciation analysis of inorganic antimony in mushroom samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(6), 597-600. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.03.018>
- Figuroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2014). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, Colombia. 14(26), 105-120.
- Francisca, F. M., & Carro Pérez, M. E. (2014). Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 30(2), 177-190. México.
- Gabrovska, M., Edreva-Kardjieva, R., Angelov, V., Crişan, D., Munteanu, G., & Vedrine, J. (2007). Mg-Al and Mg-In oxide compounds as catalyst components for the oxidative dehydrogenation of propane. Part I. *Revue Roumaine de Chimie*, 52(5), 521-525.
- Galicia Chacón, L., Molina Frechero, N., Oropeza Oropeza, A., Gaona, E., & Juárez LÓPEZ, L. (2011). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(4), 283-289. México.



- Gao, M., Wang, W., Yang, H., & Ye, B. C. (2020). Efficient removal of fluoride from aqueous solutions using 3D flower-like hierarchical zinc-magnesium-aluminum ternary oxide microspheres. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122459>
- García Asenjo, V. N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales*. [Tesis de Doctorado, Universidad de Oviedo]. España. <http://hdl.handle.net/10651/29531>
- Giraldo Osorio, Ó. H., Arias Duque, N. P., & Aguirre Cortés, J. M. (2015). Propiedades dieléctricas de hidróxidos dobles laminares de Mg: Al. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 81(3), 224-231. Colombia.
- Gómez, H. L., Perez, P. J., & Diaz, C. I. (2014). Materiales compuestos de zeolita-hidroxiapatita para la eliminación de fluoruro del agua potable. *In Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 4, pp. 276-283). Madrid, España.
- Gómez, R., & Murillo, R. (2006). Espectroscopía infrarroja. Universidad Nacional Autónoma de México. México. <https://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>
- Guo, X., y Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111100.
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of hazardous materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111100>
- Gutierrez, P. H., De la Vara Salazar, R., González, P. G., Martínez, C. T., & Pérez, M. D. C. T. (2012). *Análisis y diseño de experimentos*. New York, NY, USA. McGraw-Hill.
- Habuda-Stanić, M., Ravančić, M. E., & Flanagan, A. (2014). A review on adsorption of fluoride from aqueous solution. *Materials*, 7(9), 6317-6366. <https://doi.org/10.3390/ma7096317>
- Harris, D. C. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. 3ra edición. Pág 499-601. Editorial Reverté. España
- He, J., Zhang, K., Wu, S., Cai, X., Chen, K., Li, Y., ... & Liu, J. (2016). Performance of novel hydroxyapatite nanowires in treatment of fluoride contaminated water. *Journal of hazardous materials*, 303, 119-130. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.028>



- Herrejón Figueroa, M. L., Limón Rodríguez, B., & Martínez Miranda, V. (2008). Cinética e isotermas de adsorción de Pb (II) en el suelo de Monterrey. *Ingenierías*, 11(41), 24-31. México.
<http://eprints.uanl.mx/id/eprint/10396>
- Hindrop, (2016). *El Flúor en aguas de consumo humanos*. Empresa subvencionada por el Gobierno de Canarias en la convocatoria de subvenciones a proyectos de inversión a pequeñas y medianas empresas de Canarias. España. <https://hindrop.com/el-fluor/>
- Hongtao Wang et.al, 2006 Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products. *Applied clay science*, 35(1-2), 59-66.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.005>
- Horiba Scientific, (2010). A guidebook to particle size analysis. Process & Environmental. www.horiba.com/us/particle
- Huízar Álvarez, R., Carrillo Rivera, J. J., & Juárez, F. (2016). Fluoruro en el agua subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México. *Investigaciones geográficas*, (90), 40-58. México
<https://doi.org/10.14350/ig.47374>
- Huizar-Álvarez, R., Varela-González, G. G., & Espinoza Jaramillo, M. (2014). Sistemas de flujo subterráneo y contenido de fluoruro en el agua de Tenextepango, Morelos, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 31(2), 238-247. México.
- Hwang, N., & Barron, A. R. (2011). BET surface area analysis of nanoparticles. *The Connexions project*, 1-11. <http://cnx.org/content/m38278/1.1/>
- Indah, S., Helard, D., & Binuwara, A. (2017). Studies on desorption and regeneration of natural pumice for iron removal from aqueous solution. *Water Science and Technology*, 2017(2), 509-515. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.177>
- Jacob, K. T., Raj, S., & Rannesh, L. (2007). Vegard's law: a fundamental relation or an approximation?. *International Journal of Materials Research*, 98(9), 776-779.
<https://doi.org/10.3139/146.101545>
- Jiménez-Becerril, J., Solache-Ríos, M., & García-Sosa, I. (2012). Fluoride removal from aqueous solutions by boehmite. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(3), 1073-1078.
<https://doi.org/10.1007/s11270-011-0925-3>



- Jiménez-Núñez, M. L., Solache-Rios, M., & Olguín, M. T. (2010). Fluoride sorption from aqueous solutions and drinking water by magnesium, cobalt, and nickel hydrotalcite-like compounds in batch and column systems. *Separation Science and Technology*, 45(6), 786-793. <https://doi.org/10.1080/01496390903562647>
- Justo, Á., & Morillo González, E. (1999). Técnicas de difracción de rayos X para la identificación cualitativa y cuantitativa de minerales de la arcilla. *Ciencia y Tecnología de Materiales II*: 77-86 (1999). España. <http://hdl.handle.net/10261/79501>
- Kapp Jr. RW. (2014). Fluorine, EPA. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), Academic Press. Pág. 611-615. Doi: 10.1016/b978-0-12-386454-3.00844-7
- Karthikeyan, G., & Ilango, S. S. (2007). Fluoride sorption using Moringa Indica-based activated carbon. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 4(1), 21-28.
- Khan, S. U., Asif, M., Alam, F., Khan, N. A., & Farooqi, I. H. (2020). *Optimizing Fluoride Removal and Energy Consumption in a Batch Reactor Using Electrocoagulation: A Smart Treatment Technology*. In Smart Cities—Opportunities and Challenges (pp. 767-778). Springer, Singapore. Doi:10.1007/978-981-15-2545-2_62
- Kikot, N. (2012). Caracterización bioquímica, fenotípica y molecular de aislamientos de *Fusarium graminearum* aplicando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). [Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata]. Argentina. <https://doi.org/10.35537/10915/18266>
- Krachler, M., & Emons, H. (2001). Speciation analysis of antimony by high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization. *Analytica Chimica Acta*, 429(1), 125-133. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01252-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01252-6)
- Kumar, P. S., Suganya, S., Srinivas, S., Priyadharshini, S., Karthika, M., Sri, R. K., ... & Lichtfouse, E. (2019). Treatment of fluoride-contaminated water. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 1-20. Doi: 10.1007/s10311-019-00906-9
- Kundu, S., & Gupta, A. K. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal*, 122(1-2), 93-106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.002>



- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. *Solids. Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Larquin, N. L., Rubio, E. Z., & Vale, L. G. (2016). Efectos de la ingestión prolongada de altas concentraciones de fluoruros. *Revista 16 de abril*, 54(260), 83-94.
- Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, Perú.74(1), 3-19.
- Leyva-Ramos, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida: sólidos porosos, preparación, caracterización y aplicaciones. *Ediciones Uniandes*, Bogota, Colombia
- Leyva, I. Z.C & Martinez, A. (2019). Contaminación de los acuíferos mexicanos por fluoruro. *Ciencia y Desarrollo, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*. México. <https://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=articulo&id=495>
- Li, L. X., Xu, D., Li, X. Q., Liu, W. C., & Jia, Y. (2014). Excellent fluoride removal properties of porous hollow MgO microspheres. *New Journal of Chemistry*, 38(11), 5445-5452. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01361A>
- Li, S., Liu, M., Meng, F., Hu, X. y Yu, W. (2021). Eliminación de F⁻ y materia orgánica de aguas residuales de coque mediante dosificación acoplada de FeCl₃ y AlCl₃. *Revista de Ciencias Ambientales*, 110, 2-11. China. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.03.009>
- Lima, E. C., Gomes, A. A., & Tran, H. N. (2020). Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). *Journal of Molecular Liquids*, 311, 113315. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113315>
- Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., & Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>



- Liu, M., Zang, Z., Zhang, S., Ouyang, G., & Han, R. (2021). Enhanced fluoride adsorption from aqueous solution by zirconium (IV)-impregnated magnetic chitosan graphene oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1759-1768. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.116>
- López-Luna, J., Ramírez-Montes, L. E., Martínez-Vargas, S., Martínez, A. I., Mijangos-Ricardez, O. F., González-Chávez, M. D. C. A., ... & Vázquez-Hipólito, V. (2019). Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 1(8), 1-19. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>
- Lorenzo-Acosta, Y. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación. *Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar Cuba*, Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, 40(2), 10-17. Cuba. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120664002>
- Luo, J., Luo, X., Hu, C., Crittenden, J. C., & Qu, J. (2016). Zirconia (ZrO₂) embedded in carbon nanowires via electrospinning for efficient arsenic removal from water combined with DFT studies. *ACS applied materials & interfaces*, 8(29), 18912-18921. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06046>
- Lv, Tengfei., Ma, W., Xin, G., Wang, R., Xu, J., Liu, D., ... & Pan, D. (2012). Physicochemical characterization and sorption behavior of Mg–Ca–Al (NO₃) hydroxalite-like compounds toward removal of fluoride from protein solutions. *Journal of hazardous materials*, 237, 121-132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.014>
- Ma, W., Zhao, N., Yang, G., Tian, L., & Wang, R. (2011). Removal of fluoride ions from aqueous solution by the calcination product of Mg–Al–Fe hydroxalite-like compound. *Desalination*, 268(1-3), 20-26. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.045>
- Mahfoudhi, N., & Boufi, S. (2020). Porous material from cellulose nanofibrils coated with aluminum hydroxide as an effective adsorbent for fluoride. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103779. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103779>
- Malago, J., Makoba, E., y Muzuka, A. N. (2017). Fluoride levels in surface and groundwater in Africa: a review. *Am J Water Sci Eng*, 3(1), 1-17. [10.11648/j.ajwse.20170301.11](https://doi.org/10.11648/j.ajwse.20170301.11)



- Mandal, S., Patil, V. S., & Mayadevi, S. (2012). Alginate and hydrotalcite-like anionic clay composite systems: Synthesis, characterization and application studies. *Microporous and mesoporous materials*, 158, 241-246. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.046>
- Martínez A. M. I., Mercado-Reyes, M., Alegría-Torres, J. A., & Mejía-Saavedra, J. J. (2016). Preliminary human health risk assessment of arsenic and fluoride in tap water from Zacatecas, México. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(8), 1-13. Doi: 10.1007 / s10661-016-5453-6
- Armando Martínez-Cruz, D., Teresa Alarcón-Herrera, M., Reynoso-Cuevas, L., & Arturo Torres-Castañón, L. (2020). Variación espacio-temporal de arsénico y flúor en el agua subterránea de la ciudad de Durango, México. *Tecnología y ciencias del agua*, 11(2). Doi:10.24850/j-tyca-2020-02-10
- Martínez G. L. (2018). Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X. [Tesis de Licenciatura, Universidad de Cantabria]. España. <http://hdl.handle.net/10902/15651>
- Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Avances en química*, 7(1), 87-99. Mérida, Venezuela.
- Mathias, P. M. (2016). The Gibbs–Helmholtz Equation in Chemical Process Technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(4), 1076-1087. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03405>
- Mendez, Ceja Jose A. (2016). Intercalación del ácido mefenámico sobre materiales tipo hidrotalcita Mg/Ca/Al e Hidrocalumnita [Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional]. México.
- Milonjić, S. K. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian chemical society*, 72(12), 1363-1367. 10.2298/JSC0712363M
- Mohammadi, A. A., Yousefi, M., Yaseri, M., Jalilzadeh, M., & Mahvi, A. H. (2017). Skeletal fluorosis in relation to drinking water in rural areas of West Azerbaijan, Iran. *Scientific reports*, 7(1), 1-7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17328-8>



- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B. K., Giles, D. E., & Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of environmental management*, *91*(1), 67-77. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, *44*(6), 1272-1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Mondragón Cortez, P. (2020). Principios y aplicaciones de la espectroscopía de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ). México.
- Moreno, A., Figueroa, D., & Hormaza, A. (2012). Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. *Revista Producción + limpia*. Vol. 7(1).
- Moreno, M., González, O., Hernández, V., & Tovar Gómez, R. (2018). *Removal of Heavy Metals Using Adsorption Processes Subject to an External Magnetic Field*. *Heavy Metals*, IntechOpen. 254-279. 10.5772/intechopen.74050
- Moudarzi, F., & Sheljani, K. (2016). Fluoride and environment. *World News of Natural Sciences*, Vol. 3. p.1-11. Shahrood, Irán
- Mukherjee, I., & Singh, U. K. (2018). Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian context. *Environmental geochemistry and health*, *40*(6), 2259-2301. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0096-x>
- Murambasvina, G., & Mahamadi, C. (2020). Effective fluoride adsorption using water hyacinth beads doped with hydrous oxides of aluminium and iron. *Groundwater for Sustainable Development*, *10*, 100302. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100302>
- Nebot Díaz I. (2001). Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela MIIAl 2^o, mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica. [Tesis de Doctorado, Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales]. Castellón. España.
- NMX-AA-077-SCFI-2001 Análisis de aguas – Determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, México.



- Norma Oficial Mexicana NOM-013-SSA2-2015. Para la prevención y control de enfermedades bucales. Secretaría de Salud, México. México.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano, Límites permisibles de la calidad del agua. Secretaría de salud, México. México.
- Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias.
- Ogata, F., Nagai, N., Toda, M., Otani, M., Saenjum, C., Nakamura, T., & Kawasaki, N. (2020). Removal of arsenic (III) ion from aqueous media using complex nickel-aluminum and nickel-aluminum-zirconium hydroxides. *Water*, *12*(6), 1697. <https://doi.org/10.3390/w12061697>
- Organización Mundial de la Salud (2017). Guías para la calidad del agua de consumo humano. cuarta edición que incorpora la primera agenda. Ginebra. Suiza.
- Organización Mundial de la Salud. (2019). Inadequate or excess fluoride: a major public health concern. Geneva: WHO Public Health and Environment. Ginebra. Suiza.
- Organización mundial de la Salud (2020) Guía breve de los métodos analíticos para determinar las concentraciones de plomo en la sangre. *Chemical Safety and Health Unit* 2da edición. Pág 4-5. Suiza. <https://www.who.int/es/publications/i/item/10665-333914>
- Ortega M. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, *Revista mexicana de ciencias geológicas*, *26*(1), 143-161. México.
- Oviedo, E., Ayraultb, P., Brunetb, S., & Linaresa, C. (2017). Synthesis and characterization of tertiary hydrotalcites and their oxides: $Me_2Fe_3Al_3$ ($Me_2 = Co^{2+}, Mg_2, Ni_2$ o Zn_2). *Revista Ingeniería UC*, *24*(3), 341-350
- Ozsvath, D. L. (2009). Fluoride and environmental health: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *8*(1), 59-79. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9136-9>
- Palafox Gutiérrez, J. J. (2015). Remoción de fluoruros del agua empleando carbón de hueso impregnado con sales de lantano. *Ingeniería Ambiental*. [Informe técnico, Tecnológico Nacional de México]. México.



- Pandi, K., Periyasamy, S., & Viswanathan, N. (2017). Remediation of fluoride from drinking water using magnetic iron oxide coated hydrotalcite/chitosan composite. *International journal of biological macromolecules*, 104, 1569-1577. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.037>
- Pang, T., Chan, T. S. A., Jande, Y. A. C., & Shen, J. (2020). Removal of fluoride from water using activated carbon fibres modified with zirconium by a drop-coating method. *Chemosphere*, 255, 126950. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126950>
- Pardel, X. 2021. El microscopio electrónico de barrido SEM, apuntes de biomedicina. <https://www.pardell.es/el-microscopio-electronico-de-barrido-sem.html>
- Parks, G. A. (1967). Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals: Isoelectric point and zero point of charge. doi:10.1021/ba-1967-0067.ch006
- Patrocínio, D. C., Kunrath, C. C. N., Rodrigues, M. A. S., Benvenuti, T., & Amado, F. D. R. (2019). Concentration effect and operational parameters on electrodialysis reversal efficiency applied for fluoride removal in groundwater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103491. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103491>
- Pérez, E. A., Díaz-Flores, P. E., Rangel-Méndez, J. R., Cerino-Cordova, F. J., Ovando-Medina, V. M., & Alcalá-Jáuregui, J. A. (2016). Fluoride adsorption capacity of composites based on chitosan-zeolite-algae. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 15, n. 1, p. 139-147. México.
- Pérez, N., González, J., & Delgado, L. A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de ni y por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2), 168-191.
- Pigatto, R. S., Franco, D. S., Netto, M. S., Carissimi, É., Oliveira, L. F., Jahn, S. L., & Dotto, G. L. (2020). An eco-friendly and low-cost strategy for groundwater defluorination: Adsorption of fluoride onto calcinated sludge. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104546. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104546>
- Piñón, M. M., & Pérez, H. A. (2011). Estudio de métodos de tratamiento para eliminar la presencia de flúor presente en agua subterránea. Eae Editorial Academia Española.



- Poonoosamy, J., Brandt, F., Stekiel, M., Kegler, P., Klinkenberg, M., Winkler, B., ... & Deissmann, G. (2018). Zr-containing layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and evaluation of thermodynamic properties. *Applied clay science, 151*, 54-65. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.013>
- Prabhu M, Meenakshi S (2014) Synthesis of metal ion loaded silica gel/chitosan biocomposite and its fluoride uptake studies from water. *J Water Process Eng 3*:144–150. Tamil Nadu, India. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.06.005>
- Puche, R., & Rigalli, A. (2007). Metabolismo del flúor. *Actual Osteol*, 3(1), 10-2. Argentina.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A, 10*(5), 716-724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Raj, D., & Shaji, E. (2017). Fluoride contamination in groundwater resources of Alleppey, southern India. *Geoscience Frontiers, 8*(1), 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2016.01.002>
- Ramírez, C.A. (2017). Adsorción de Cr (VI) sobre hidróxidos dobles laminares de MG/Fe/Al. [Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional]. México. <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/23252>
- Ramos-Vargas, S., Alfaro-Cuevas-Villanueva, R., Huirache-Acuña, R., & Cortés-Martínez, R. (2018). Removal of fluoride and arsenate from aqueous solutions by aluminum-modified guava seeds. *Applied Sciences, 8*(10), 1807. <https://doi.org/10.3390/app8101807>
- Reda Berber Mohamed y Hazza Hafez Inas (2015). Recent Advances in Layered Double Hydroxide-Based Composites: Synthesis, Properties and Potential Applications. Chemistry. Nova Science Pub Inc; UK ed. Edición.
- Rivas, C. F., Núñez, O., Longoria, F., & Gonzalez, L. (2014). Isotherma de langmuir y freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. *Saber, 26*(1), 43-49. Venezuela.
- Rivas, G. J., & Huerta, L. V. (2005). Fluorosis dental: Metabolismo, distribución y absorción del fluoruro. *Revista de la Asociación dental Mexicana, 62*(6), 225-229.



- Rivas, P. R., & Sotomayor, M. J. (2014). Control predictivo generalizado de las variables críticas de una unidad de ósmosis inversa. In *Memorias del XVI Congreso Latinoamericano de Control Automático, CLCA* (pp. 642-647).
- Rivera Huerta, L., & Martín Domínguez, A. (2011). Análisis técnico y económico de tecnologías para remoción de fluoruros. Instituto Mexicano de Tecnología del agua. México.
- Rivera Huerta, L., Cortés Muñoz, J. E., Martín Domínguez, A., Calderón Mólgora, C., Montellano Palacios, L., & Pérez Castrejón, S. (2012). Análisis técnico-económico de tecnologías para remoción de fluoruros 2a parte y evaluación de riesgos a la salud por exposición a fluoruros presentes en agua. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. México. <http://hdl.handle.net/20.500.12013/1449>
- Roberson, C. E., & Barnes, R. B. (1978). Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural water systems. *Chemical Geology*, *21*(3-4), 239-256. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(78\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(78)90047-5)
- Rodríguez Ruiz, J., Pájaro Payares, A., & Meza Fuentes, E. (2016). Síntesis y caracterización estructural de hidrotalcitas de Cu-Zn-Al. *Revista Colombiana de Química*, *45*(3), 33-38. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/66281>
- Rogés Sánchez, A. V., Sánchez García, S., Sanabria Negrín, J. G., Sosa Hernández, H., & Moleiro Hernández, M. (2010). Aplicación del consentimiento informado por estomatólogos en la Atención Primaria de Salud. *Revista de Ciencias Médicas de Pinar del Río*, *14*(1), 26-36. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1561-31942010000100004
- Romero, V., Norris, F. J., Ríos, J. A., Cortés, I., González, A., Gaete, L., & Tchernitchin, A. N. (2017). Consecuencias de la fluoración del agua potable en la salud humana. *Revista médica de Chile*, *145*(2), 240-249. <http://dx.doi.org/10.4067/S0034-98872017000200012>
- Rosas G. (2017). Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo, FEI Quanta 250 FEG instalado en la Unidad de Microscopía Avanzada, Campus III, del Clúster Científico y Tecnológico BioMimic® del INECOL <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/ct-menu-item-25/ct-menu-item-27/17-ciencia-hoy/723-microscopia-electronica-de-barrido-y-microanalisis-de-elementos-del-cluster-cientifico-y-tecnologico-biomimic>



- Ruiz, R. L. (2017) Remoción de flúor en agua mediante adsorción en suelos residuales [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales]. España.
- Sahuquillo, A., Custodio, E., & Llamas, M. R. (2009). La gestión de las aguas subterráneas (Segunda parte). Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas. Real Academia de Ciencias Matemáticas, Físicas y Naturales de España. 29(306), 97-11. España.
- Salamanca, E. (2016). Tratamiento de aguas para el consumo humano. *Módulo Arquitectura CUC, Vol.17 N°1, 29.* Colombia. <https://doi.org/10.17981/moducuc.17.1.2016.02>
- Salazar Pérez, C. (2016). Adsorción de fluoruro por alúmina activada. [Tesis de Licenciatura, Universidad de la laguna]. España.
- Sampedro Duran, J. (2018). Remoción de flúor en agua con zeolitas naturales mexicanas (Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana]. México.
- Semarnat, (2018) Informe del Medio Ambiente, México. Servicio Geología Mexicano (2019). Panorama Minero del Estado de San Luis Potosí. Secretaría de economía. México. http://www.sgm.gob.mx/pdfs/SAN_LUIS_POTOSI.pdf
- Shahbeig, H., Bagheri, N., Ghorbanian, S. A., Hallajisani, A., & Poorkarimi, S. (2013). A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World Journal of Modelling and Simulation, 9(4), 243-254*
- Shen, J., Mkongo, G., Abbt-Braun, G., Ceppi, S. L., Richards, B. S., & Schäfer, A. I. (2015). Renewable energy powered membrane technology: Fluoride removal in a rural community in northern Tanzania. *Separation and Purification Technology, 149, 349-361.* <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.027>
- Shen, Y., Liu, D., Fan, L., Li, S., & Gao, L. (2011). Simultaneous incorporation of palladium and zirconium ions in Mg–Al layered double hydroxides by co-precipitation. *Applied clay science, 54(2), 179-183.* <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.08.007>
- Silvana, G.M. (2020). Análisis de la estructura cristalina CaO en el software VESTA. U.T.P. Ciencia de los materiales, Colombia. Journal Materials Science & Engineering A. Universidad Tecnológica de Panamá.



- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- Singh, J., Singh, P., & Singh, A. (2016). Fluoride ions vs removal technologies: a study. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(6), 815-824. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.06.005>
- Skoog, D. A., Holler, F., & Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental 6ta edición. Ed. Cengage Learning Editores. México.
- Sosa Rosales, M. D. L. C. (2003). Evolución de la fluoruración como medida para prevenir la caries dental. *Revista Cubana de salud pública*, 29(3), 268-274. República de Cuba.
- Tahaikt, M., El Habbani, R., Haddou, A. A., Achary, I., Amor, Z., Taky, M., ... & Elmidaoui, A. (2007). Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, 212(1-3), 46-53. Doi:10.1016/J.DESAL.2006.10.003
- Thakkar, M., Wu, Z., Wei, L., & Mitra, S. (2015). Water defluoridation using a nanostructured diatom-ZrO₂ composite synthesized from algal Biomass. *Journal of colloid and interface science*, 450, 239-245. United States. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.017>
- Talat, M., Mohan, S., Dixit, V., Singh, D. K., Hasan, S. H., & Srivastava, O. N. (2018). Effective removal of fluoride from water by coconut husk activated carbon in fixed bed column: Experimental and breakthrough curves analysis. *Groundwater for Sustainable Development*, 7, 48-55. India. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.03.001>
- Tan, T. L., Nakajima, H., & Rashid, S. A. (2020). Adsorptive, kinetics and regeneration studies of fluoride removal from water using zirconium-based metal organic frameworks. *RSC Advances*, 10(32), 18740-18752. doi: 10.1039/D0RA01268H
- Tejada, C., Villabona Ortiz, A., & Ruiz Paternina, E. (2014). Study for removal of Pb (II), Ni (II) and Cr (VI) in solutions using support chemically modified. *Prospect.*, 12(2), 7-17. <https://doi.org/10.15665/rp.v12i2.265>.
- Tembhurkar, A. R., & Dongre, S. (2006). Studies on fluoride removal using adsorption process. *Journal of environmental science & engineering*, 48(3), 151-156.



- Teutli Sequeira, E. A. (2011). Sorción de iones fluoruro del agua utilizando hematita natural y hematita acondicionada con hidróxido de aluminio [Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de México]. México.
- Thakkar, M., Wu, Z., Wei, L., & Mitra, S. (2015). Water defluoridation using a nanostructured diatom–ZrO₂ composite synthesized from algal Biomass. *Journal of colloid and interface science*, 450, 239-245. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.017>
- Theiss, F. L., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2016). Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods—A review. *Applied Surface Science*, 383, 200-213. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>
- Török, P., & Žemberyová, M. (2010). Utilization of W/Mg (NO₃)₂ modifiers for the direct determination of As and Sb in soils, sewage sludge and sediments by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(4), 291-296. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.03.007>
- Ullah, R., Zafar, M. S., & Shahani, N. (2017). Potential fluoride toxicity from oral medicaments: A review. *Iranian journal of basic medical sciences*, 20(8), 841. Doi: 10.22038/IJBMS.2017.9104
- UNESCO (2015). Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos: Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo, Colombella, Italia.
- UNESCO (2019). Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos: Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos, región de Umbría, Italia.
- Valdez-Jiménez, L., Fregozo, C. S., Beltrán, M. M., Coronado, O. G., & Vega, M. P. (2011). Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central. *Neurología*, 26(5), 297-300. [https://doi.org/10.1016/S2173-5808\(11\)70062-1](https://doi.org/10.1016/S2173-5808(11)70062-1)
- Vázquez, R. T., & Montoya, V. H. (2004). Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua. *Conciencia Tecnológica*, (25). Aguascalientes, México. <https://www.redalyc.org/pdf/944/94402504.pdf>
- Vázquez-Alvarado, P., Hernández-Ceruelos, A., & Muñoz-Juárez, S. (2016). Fluoruros, Medio Ambiente y Salud. *Revista de cooperacion. com ISSN*, 2016, p. 2308-1953.



- Vences Álvarez, E. (2014). Modificación de carbón activado con La (III) para la remoción de fluoruros del agua. [Tesis de Maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología A.C.]. México.
- Verma, N. K., Khare, P., & Verma, N. (2015). Synthesis of iron-doped resorcinol formaldehyde-based aerogels for the removal of Cr (VI) from water. *Green Processing and Synthesis*, 4(1), 37-46. <https://doi.org/10.1515/gps-2014-0072>
- Vilchis-Mata, I., Garrocho-Rangel, C. F., & Díaz-Delgado, C. (2018). Modelo dinámico adaptativo para la toma de decisiones sostenibles en el ciclo hidrosocial urbano en México 1. *Revista de Geografía Norte Grande*, (71), 59-90. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-34022018000300059>
- Walter, Webber (2003) Control De La Calidad Del Agua/ Water Quality Control: Procesos Físicoquímicos. ISBN: 84-291-7522-9. Editorial Reverté.S.A.España.
- Wan, D., Liu, Y., Xiao, S., Chen, J., & Zhang, J. (2015). Uptake fluoride from water by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469, 307-314. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.045>
- Wang, D., Zhang, X., Cong, X., Liu, S., & Zhou, D. (2018). Influence of Zr on the performance of Mg-Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for the synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol. *Applied Catalysis A: General*, 555, 36-46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.009>
- Wang, H., Chen, J., Cai, Y., Ji, J., Liu, L., & Teng, H. H. (2007). Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products. *Applied clay science*, 35(1-2), 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.08.005>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, M., Yu, X., Yang, C., Yang, X., Lin, M., Guan, L., & Ge, M. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by Mg-Al-Zr triple-metal composite. *Chemical Engineering Journal*, 322, 246-253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.155>
- Wang, Q., Tay, H. H., Guo, Z., Chen, L., Liu, Y., Chang, J., ... & Borgna, A. (2012). Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites by



- tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. *Applied Clay Science*, 55, 18-26. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.024>
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media. Tohoku University, Japón.
- Wiyantoko, B., Kurniawati, P., Purbaningtias, T. E., & Fatimah, I. (2015). Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios. *Procedia Chemistry*, 17, 21-26. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.115>
- Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*, 150(2-3), 366-373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
- Wu, P., Wu, J., Xia, L., Liu, Y., Xu, L., & Song, S. (2017). Adsorption of fluoride at the interface of water with calcined magnesium–ferri–lanthanum hydrotalcite-like compound. *RSC advances*, 7(42), 26104-26112. doi: 10.1039/C7RA04382A
- Wu, P., Xia, L., Liu, Y., Wu, J., Chen, Q., & Song, S. (2018). Simultaneous sorption of arsenate and fluoride on calcined Mg–Fe–La hydrotalcite-like compound from water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(12), 16287-16297. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03209>
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P. K., Sahimi, M., & Tsotsis, T. T. (2005). Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(17), 6804-6815. <https://doi.org/10.1021/ie049060u>
- Yousefi, M., Mohammadi, A. A., Yaseri, M., & Mahvi, A. H. (2017). Epidemiology of drinking water fluoride and its contribution to fertility, infertility, and abortion: an ecological study in West Azerbaijan Province, Poldasht County, Iran. *Fluoride*, 50(3), 343-353. Iran.
- Yu, Y., Yu, L., & Chen, J. P. (2015). Adsorption of fluoride by Fe–Mg–La triple-metal composite: adsorbent preparation, illustration of performance and study of mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 262, 839-846. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.006>



- Zamorategui-Molina, A., Gutiérrez-Ortega, N. L., & Ángel-Soto, J. D. (2019). Cinética de la adsorción de fluoruro y arsénico usando nano-fibras de alúmina. *Ciencia UAT*, 14(1), 45-60. <https://doi.org/10.29059/cienciauat.v14i1.1140>
- Zerquera, A. H. M., Pérez Ramos, G., Díaz Alfonso, I., Delgado, S. A., & de Armas y Leyva, R. (2000). Resinas de intercambio iónico para prolongar la liberación de los fármacos. *Revista Cubana de Farmacia*, 34(3), 196-206.
- Zhang, Y., & Huang, K. (2019). Defluoridation behavior of layered Fe-Mg-Zr hydroxides and its continuous purification of groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 578, 123640. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123640>
- Zhou, J., Zhu, W., Yu, J., Zhang, H., Zhang, Y., Lin, X., & Luo, X. (2018). Highly selective and efficient removal of fluoride from ground water by layered Al-Zr-La Tri-metal hydroxide. *Applied Surface Science*, 435, 920-927. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.108>
- Zhu, J., Zhao, H., & Ni, J. (2007). Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. *Separation and Purification Technology*, 56(2), 184-191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.030>





ANEXO I

Tabla Anexo I-1 Resultados Diseño Central Compuesto

Nú m.	Variables codificadas			Variables naturales			Concentración final F2 (mg/L) (Y)	% Remo ción	q _e (mg/g)
	X1	X2	X3	pH	Dosis (g/L)	Concentración inicial F1(mg/L)			
1	1	-1	-1	8	0.5	5	1.335	73.90	7.56
2	-1	-1	-1	3	0.5	5	1.025	79.96	8.18
3	-1	0	0	3	1	15	3.065	80.42	12.5 9
4	0	0	0	5.5	1	15	3.455	77.92	12.2 0
5	-1	-1	1	3	0.5	25	6.515	74.89	38.8 7
6	-1	1	-1	3	1.5	5	0.758	85.18	2.90
7	0	0	1	5.5	1	25	6.385	75.39	19.5 7
8	1	1	-1	8	1.5	5	1.08	78.89	2.69
9	1	-1	1	8	0.5	25	7.37	71.60	37.1 6
10	1	1	1	8	1.5	25	6.035	76.74	13.2 8
11	0	-1	0	5.5	0.5	15	4.23	72.97	22.8 4
12	-1	1	1	3	1.5	25	5.31	79.54	13.7 6
13	1	1	-1	8	1.5	5	1.04	79.67	2.72
14	1	1	1	8	1.5	25	5.89	77.30	13.3 7
15	-1	1	-1	3	1.5	5	1.005	80.35	2.74
16	1	0	0	8	1	15	3.585	77.09	12.0 7
17	0	0	0	5.5	1	15	3.945	74.79	11.7 1
18	-1	0	0	3	1	15	3.525	77.48	12.1 3
19	0	0	1	5.5	1	25	6.29	75.76	19.6 6





20	0	1	0	5.5	1.5	15	3.4	78.27	8.17
21	1	-1	-1	8	0.5	5	1.545	69.79	7.14
22	0	0	-1	5.5	1	5	1.435	71.95	3.68
23	0	0	0	5.5	1	15	3.645	76.71	12.01
24	0	0	-1	5.5	1	5	1.16	77.32	3.96
25	0	0	0	5.5	1	15	3.44	78.02	12.21
26	-1	-1	-1	3	0.5	5	1.21	76.34	7.81
27	1	-1	1	8	0.5	25	7.83	69.83	36.24
28	-1	1	1	3	1.5	25	5.47	78.92	13.65
29	1	0	0	8	1	15	3.81	75.65	11.84
30	-1	-1	1	3	0.5	25	6.98	73.10	37.94
31	0	1	0	5.5	1.5	15	3.4	78.27	8.17
32	0	-1	0	5.5	0.5	15	4.515	71.15	22.27



ANEXO II

Análisis de Varianza

El gráfico de efectos principales (anexo II-1) confirma los resultados por el gráfico de superficie de respuesta, los resultados muestran que los efectos principales a un valor de pH 3, dosis de adsorbente de 1.5 g/L y una concentración inicial de 5 mg/L obtiene una mayor remoción de fluoruro.

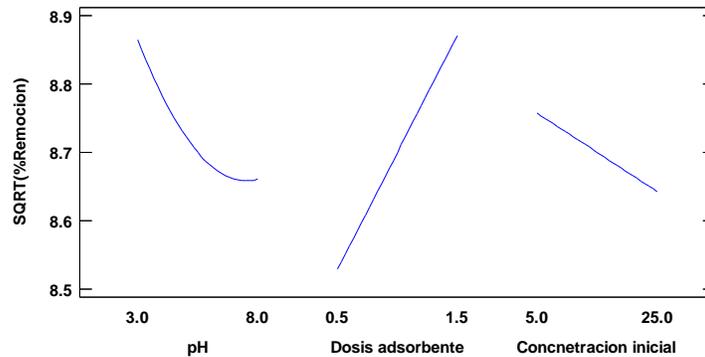


Figura Anexo II-1 Gráfico de efectos principales en la remoción de fluoruro

En el anexo II-2 muestra el porcentaje de remoción predicho respecto a los residuos estandarizados que indican la bondad de ajuste de regresión, ya que los residuos se encuentran distribuidos aleatoriamente y una varianza constante que permite disponer de un modelo confiable.

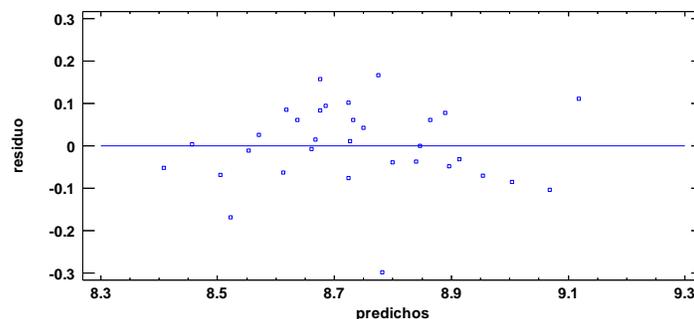


Figura Anexo II-2 Gráfico de residuos



El gráfico de deseabilidad (Figura Anexo II-3) según la predicción del modelo, muestra las condiciones para que se alcance una remoción del 100%, Sin embargo, una dosis de 5 mg/L es baja con respecto a la estudiada en esta investigación que fue de 25 mg/l, con respecto a la dosis se observó un efecto significativo en el diagrama de Pareto; sin embargo, en el estudio de dosis se muestra una diferencia del 5% de 1 a 2.5 mg/L (aunque la eficiencia de la remoción también depende de otros factores), además trabajar a un pH menor a 3, se corre el riesgo que se produzca ácido fluorhídrico formando complejos que pueda inhibir la remoción de fluoruro de la solución. Por lo tanto, en este estudio se trabajó con una concentración inicial mayor a la predicha para hallar la deseabilidad.

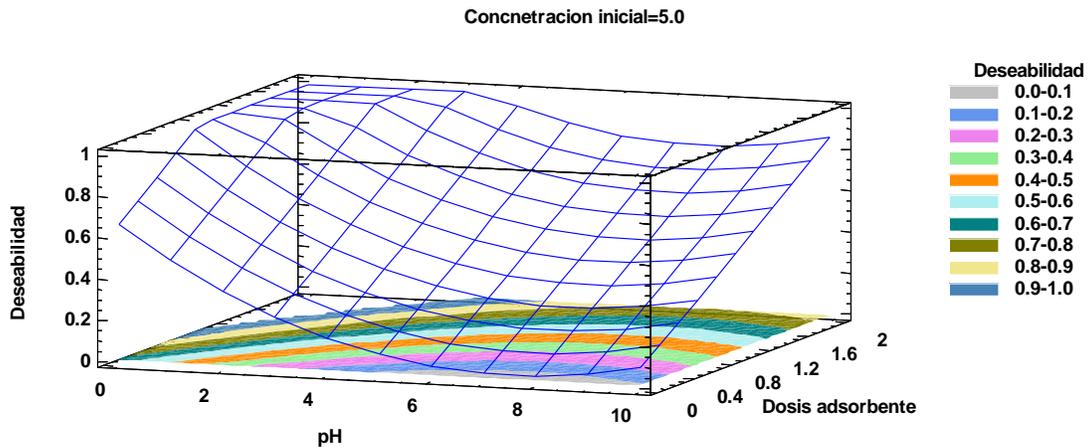


Figura Anexo II-3 Gráfico de deseabilidad para alcanzar el 100% de remoción de fluoruro

