



SEP

SES

TecNM

**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

“REMOCIÓN DE IONES FLUORURO DE SOLUCIONES ACUOSAS Y AGUA DE CONSUMO HUMANO POR UNA ZEOLITA NATURAL MODIFICADA CON UN SURFACTANTE”

TESIS

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

PRESENTA:

JESSICA IVONNE VÁZQUEZ MÉNDEZ

Directora de tesis:

DRA. MARÍA DEL CARMEN CARREÑO DE LEÓN (ITT)

Co-Director de tesis:

DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS (ININ)

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DEL 2022.

Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México., 17/agosto/2022
DEPI-3200-MCIAM-066/2022

**C. JESSICA IVONNE VÁZQUEZ MÉNDEZ
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE**

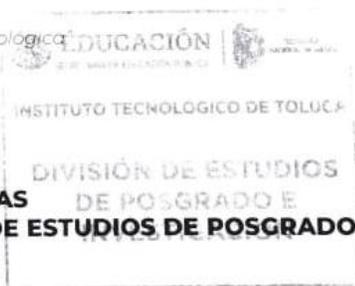
De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "**REMOCIÓN DE IONES FLUORURO DE SOLUCIONES ACUOSAS Y AGUA DE CONSUMO HUMANO POR UNA ZEOLITA NATURAL MODIFICADA CON UN SURFACTANTE**", la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

*"Excelencia en educación tecnológica
Educación, innovación y ciencia"*


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



ccp. Archivo
JLGR/IMAB



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P.52149, Metepec, Edo. de México, Tels. Dirección 722 208 72 05,
Subd. Académica 722 208 7207, Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 722 208 7208.
Conmut. 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx, tecnm.mx | toluca.tecnm.mx

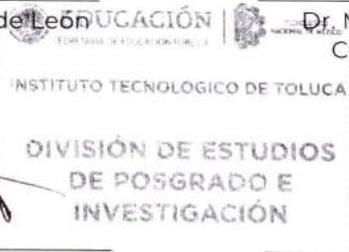
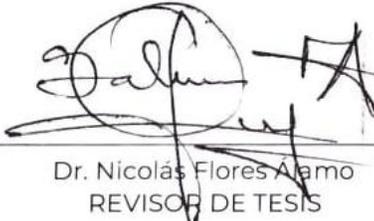
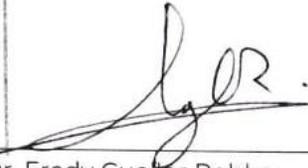


Metepec, Edo. de México, 12/agosto/2022

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

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "**REMOCIÓN DE IONES FLUORURO DE SOLUCIONES ACUOSAS Y AGUA DE CONSUMO HUMANO POR UNA ZEOLITA NATURAL MODIFICADA CON UN SURFACTANTE**", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la **C. Jessica Ivonne Vázquez Méndez** con número de control **MM20280295** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

 Dra. María del Carmen Carreño de León DIRECTORA DE TESIS	 <p>EDUCACIÓN SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN</p>	 Dr. Marcos José Solache Ríos CODIRECTOR DE TESIS
 Dr. Nicolás Flores Alamo REVISOR DE TESIS		 Dr. Fredy Cuefar Robles REVISOR DE TESIS

ccp. Archivo
JLGR/IMAB



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, C.P.52149, Metepec, Edo. de México Tels. Dirección 722 208 72 05,
Subd. Académica 722 208 7207, Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 722 208 7208.
Conmut. 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx. tecnm.mx | toluca.tecnm.mx

DEDICATORIAS

“Gracias por ser mi luz en la oscuridad”

J.K. Rowling

La presente tesis está dedicada a Ivan, mis padres y mi hermano gracias por apoyar cada paso y cada decisión, ustedes siempre serán el planeta más hermoso de mi universo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de todo corazón a mis padres, desde el inicio de este viaje no dudaron de mi ni un momento, gracias por apoyar todas y cada una de las decisiones que he tomado durante estos últimos dos años.

A Ivan, mi querido mejor amigo, mi gran compañero, te quiero agradecer toda la ayuda que me has brindado, sin ti no habría podido con esto, has sido más que una pareja, te has convertido en mi familia, mi más leal amigo y el mejor equipo de trabajo que alguna vez pude pedir, espero que siempre sepas que este logro es tan mío como tuyo y que nunca dudes que si tú lo hiciste por mi yo lo haré por ti.

Dan, eres y siempre serás el mejor hermano que pude haber pedido, sé que no lo hiciste únicamente por mí, pero aun así te agradezco que hayas cruzado el mundo para venir a regalarme unos de los más bellos y divertidos momentos, gracias por ayudarme y escucharme.

Especialmente quiero agradecer a los doctores Nicolás Flores, Fredy Cuellar y Marcos José Solache Ríos quienes me brindaron su ayuda y consejo para hacer este proyecto una realidad, gracias por siempre estar dispuestos a ayudar y enseñar.

A la doctora María de Carne Carreño de León le quiero ofrecer mi completo agradecimiento por toda su paciencia y compromiso conmigo, le agradezco toda la orientación que me dio a lo largo de estos dos años.

También quiero agradecerle al Instituto Tecnológico de Toluca porque desde que inicié mi licenciatura y todo el paso por la maestría más que una institución se ha convertido en un segundo hogar, así mismo quiero agradecerle al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por su apoyo con el instrumental y equipos que en su momento resultaron necesarios para la realización de este trabajo.

Finalmente agradezco a CONACYT por brindarme la beca que hizo posible que toda mi atención y esfuerzo se vieran enfocados directamente en este trabajo, gracias por permitir el progreso científico de México.

RESUMEN

La presencia de iones fluoruro afecta a numerosas regiones del territorio mexicano debido a que su consumo en exceso puede provocar diversas enfermedades entre las que se pueden mencionar fluorosis dental y esquelética, Alzheimer. Debido a esto, ha surgido el interés en remover este contaminante del agua, para lo cual se desarrollaron distintas técnicas de las que destaca la adsorción debido a que es un proceso sencillo y económico dependiendo del adsorbente que se utilice. Las zeolitas son una clase de aluminosilicatos que han resultado eficientes en la remoción de cationes, sin embargo, al remover aniones debido a las características propias del material resulta necesario realizar una modificación superficial.

Durante el presente trabajo se empleó una zeolita de tipo clinoptilolita proveniente del estado de Oaxaca, México, la cual fue triturada y tamizada y posteriormente se modificó con el surfactante catiónico hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), el material modificado fue caracterizado mediante espectroscopia de absorción (FTIR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y determinación del punto de carga cero (PCC). Posteriormente se realizaron experimentos de sorción utilizando una solución de fluoruro de sodio y una muestra de agua proveniente del estado de Zacatecas con un pH de 7.88 y una concentración inicial de 5.46 mg/L.

Los resultados de las cinéticas sugieren que el modelo que describe el ajuste de los datos obtenidos es el de pseudo primer orden, los resultados de las isotermas muestran que el modelo de mejor ajuste es el de Freundlich lo que infiere que el proceso de sorción se lleva a cabo por la formación de una multicapa en la superficie del material, el efecto de la temperatura indicó que la adsorción es similar entre 20 y 50 °C, por otra parte, el efecto del pH mostró que intervalo óptimo para la remoción es de 4 a 6. Finalmente, los experimentos realizados en muestras de agua natural

muestran que a mayor cantidad de zeolita mayor remoción y que el mayor porcentaje de iones removidos fue de 86.26% con una cantidad de 130 mg de zeolita, concluyendo que el material modificado ofrece una alternativa en la remoción de iones fluoruro de agua natural.

ABSTRACT

The presence of fluoride ions affects many regions of the Mexican territory because its excessive consumption may cause various diseases among them dental and skeletal fluorosis. Interest has arisen in removing this pollutant from the water, different techniques have been developed, adsorption stands out because it is a simple and economical process depending on the adsorbent used. Zeolites are a class of aluminosilicates that have been efficient in the removal of cations, however, in the removal of anions due to their characteristics, it is necessary to carry out a surface modification.

A clinoptilolite type zeolite from the state of Oaxaca, Mexico, was used, it was crushed and sieved and later modified with the surfactant hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), the modified material was characterized by absorption spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and the point zero charge (PZC) was determined. Subsequently, sorption experiments were carried out using a sodium fluoride solution and a water sample from the state of Zacatecas with a pH of 7.88 and an initial concentration of 5.46 mg/L.

The results of the kinetics suggest that the model that describes the data is the pseudo first order, the results of the isotherms shows that the model with the best fit is the Freundlich model, which infers that the sorption process takes place by the formation of a multilayer on the surface of the material, the effect of temperature showed that the adsorption was similar between 20 and 50°C, on the other hand, the effect of pH showed that the optimal range for removal is from 4 to 6. Finally, the experiments carried out on natural water samples showed that the highest percentage of ions

removed was 86.26% with an amount of 130 mg of zeolite. The modified material offers an alternative on the removal of fluoride ions from natural water.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. FUNDAMENTOS.....	3
1.1 ANTECEDENTES.....	3
1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
1.2.1 Flúor.....	9
1.2.2 Contaminación por iones fluoruro	9
1.2.3 Daños a la salud	12
1.2.4 Normatividad	14
1.2.5 Remoción de iones fluoruro	15
1.2.6 Adsorción	19
1.2.7 Isotermas de adsorción.....	20
1.2.8 Cinéticas de adsorción.....	23
1.2.9 Zeolitas	25
1.2.9.1 Clinoptilolita	28
1.2.9.2 Zeolitas modificadas	30
2. METODOLOGÍA.....	33
2.1 Zeolita natural.....	34
2.2 Acondicionamiento de la clinoptilolita con cloruro de sodio.....	34
2.3 Modificación de la zeolita sódica con HDTMA.....	35
2.4 Caracterización del material zeolítico.....	36
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	36
2.4.2 Punto de carga cero (PCC).....	37
2.4.3 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	38
2.4.4 Difracción de rayos X (XRD).....	39
2.5 Efecto del pH	39
2.6 Efecto de la temperatura	40
2.7 Cinética de sorción	40
2.8 Isoterma de sorción	40

2.9 Experimentos de adsorción en agua potable	41
2.10 Cuantificación de iones fluoruro	41
2.11 Análisis y discusión de resultados	41
3. RESULTADOS	42
3.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	42
3.2 Punto de carga cero (PCC)	45
3.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	46
3.4 Difracción de rayos X (XRD)	48
3.5 Efecto del pH	52
3.6 Efecto de la temperatura	53
3.7 Cinética de sorción	62
3.8 Isotherma de sorción	67
3.9 Experimentos de adsorción en agua potable	69
CONCLUSIONES	72
REFERENCIAS	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Concentraciones promedio de iones fluoruro en localidades de la República Mexicana (Corral, 2019)	10
Tabla 1.2.	Concentraciones máximas permitidas de fluoruros en diferentes países (López, 2013)	14
Tabla 1.3	Ventajas, desventajas y descripción de los diferentes métodos de remoción	17
Tabla 1.4	Descripción de los tipos de isothermas (Reyes,2017)	21
Tabla 1.5	Isotermas de adsorción	23
Tabla 1.6	Distribución de zeolitas en la República Mexicana (Jiménez, 2006)	27
Tabla 3.1	Composición elemental de la clinoptilolita natural y modificada	43
Tabla 3.2	Resultados obtenidos para el punto de carga cero	44
Tabla 3.3	Componentes principales de los materiales zeolíticos	50
Tabla 3.4	Condiciones experimentales para la determinación de las cinéticas de sorción	52
Tabla 3.5	Parámetros cinéticos obtenidos para la remoción de fluoruros	55
Tabla 3.6	Condiciones experimentales para la determinación de las isothermas de sorción	56
Tabla 3.7	Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción	58
Tabla 3.8	Condiciones experimentales para la determinación del efecto del pH en la remoción de iones fluoruro	58
Tabla 3.9	Condiciones experimentales para la remoción de fluoruros a 30°C	61
Tabla 3.10	Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 30°C	63
Tabla 3.11	Condiciones experimentales para la remoción de fluoruros a 40°C	63
Tabla 3.12	Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 40°C	66
Tabla 3.13	Condiciones experimentales para la remoción de fluoruros a 50°C	66
Tabla 3.14	Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 50°C	68
Tabla 3.15	Parámetros obtenidos en la remoción de iones fluoruro de agua natural	71

Tabla 1.1	Concentraciones promedio de iones fluoruro en localidades de la República Mexicana (Corral, 2019)	15
Tabla 1.2.	Concentraciones máximas permitidas de fluoruros en diferentes países (López, 2013)	19
Tabla 1.3	Ventajas, desventajas y descripción de los diferentes métodos de remoción	22
Tabla 1.4	Descripción de los tipos de isothermas (Reyes,2017)	26
Tabla 1.5	Isothermas de adsorción	28
Tabla 1.6	Distribución de zeolitas en la República Mexicana (Jiménez, 2006)	32
Tabla 3.1	Composición elemental de la clinoptilolita natural y modificada	49
Tabla 3.2	Resultados obtenidos para el punto de carga cero	50
Tabla 3.3	Resultados obtenidos en las cinéticas de sorción	54
Tabla 3.4	Parámetros cinéticos obtenidos para la remoción de fluoruros	57
Tabla 3.5	Resultados obtenidos en las isothermas de sorción	58
Tabla 3.6	Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción	60
Tabla 3.7	Efecto del pH en la remoción de iones fluoruro	60
Tabla 3.8	Resultados obtenidos en la remoción de fluoruros a 30°C	62
Tabla 3.9	Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 30°C	63
Tabla 3.10	Resultados obtenidos en la remoción de fluoruros a 40°C	64
Tabla 3.11	Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 40°C	65
Tabla 3.12	Resultados obtenidos en la remoción de fluoruros a 50°C	66
Tabla 3.13	Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 50°C	67
Tabla 3.14	Parámetros obtenidos en la remoción de iones fluoruro de agua natural	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Sitios que sobrepasan los límites máximos permisibles de fluoruros (azul) y arsénico (rojo) en México (Alarcón et al., 2019)	11
Figura 1.2.	Fluorosis dental (izquierda) y esquelética (derecha) (Gonzáles et al., 2014)	13
Figura 1.3	Unidad estructural primaria (Jiménez, 2004)	25
Figura 1.4	Estructura de la clinoptilolita (Montes et al, 2015)	29
Figura 1.5	Modificación de una zeolita natural (Barczyk et al., 2014)	31
Figura 2.1	Metodología para la remoción de iones fluoruro	33
Figura 2.2	a) Zeolita natural obtenida y b) zeolita molida y tamizada	34
Figura 2.3	Homogeneización de los cationes intercambiables de la zeolita	35
Figura 2.4	Modificación del material zeolítico con el surfactante	36
Figura 2.5	Microscopio electrónico de barrido empleado en la caracterización del material	37
Figura 2.6	Solución ajustada a pH 2 para la obtención del PCC	38
Figura 2.7	Equipo empleado para la espectroscopia de infrarrojo	39
Figura 3.1	Microscopía de la zeolita natural (izquierda) y la zeolita modificada (derecha) con una ampliación de a) 3,000x, b) 5,000x y c)10,000x	42
Figura 3.2	Punto de carga cero del material zeolítico modificado	45

Figura 3.3	Punto de carga cero, ecuación de la recta y coeficiente de correlación para el material zeolítico modificado	46
Figura 3.4.	Espectro correspondiente a la zeolita natural y modificada	47
Figura 3.5	Difractograma de la zeolita sódica	48
Figura 3.6	Difractograma de la zeolita modificada	49
Figura 3.7	Curva de calibración	51
Figura 3.8	Capacidad de adsorción en el tiempo	53
Figura 3.9	Grafica de los datos experimentales comparados a los modelos cinéticos a) pseudo primer orden, b) pseudo segundo orden y c) Elovich	54
Figura 3.10	Ajuste de los datos experimentales comparados a los modelos de Langmuir (rojo) y Freundlich (morado)	57
Figura 3.11	Efecto del pH en la remoción de iones fluoruro de la solución	60
Figura 3.12	Ajuste de los datos experimentales comparados a los modelos de Langmuir (azul) y Freundlich (verde) a 30°C.	62
Figura 3.13	Ajuste de los datos experimentales comparados a los modelos de Langmuir (negro) y Freundlich (rojo) a 40°C.	65
Figura 3.14	Ajuste de los datos experimentales comparados a los modelos de Langmuir (verde) y Freundlich (rojo) a 50°C.	68
Figura 3.15	Grafica comparativa de los datos experimentales obtenidos a diferentes temperaturas.	69
Figura 3.16	Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción a una concentración inicial de 10 mg/L	70

Figura 3.17 Efecto de la cantidad de zeolita en la capacidad de adsorción de iones presentes en agua natural

72

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores retos de la humanidad es no sólo proveer agua sino brindar agua limpia y accesible para el uso y consumo, casi el 50% de la población mundial satisface su necesidad de este recurso con fuentes subterráneas de agua que se ven contaminadas con compuestos como los fluoruros provenientes de la desmineralización de rocas como la fluorita o fluorapatita (López *et al.*, 2019).

La presencia de fluoruros en el agua de uso y consumo es un problema que afecta a diversas regiones del territorio mexicano, a pesar de que este es un elemento necesario para el desarrollo del esmalte dental, su exceso puede ocasionar problemas como fluorosis dental y esquelética, así como afectar al metabolismo de elementos como calcio y potasio e incluso ocasionar enfermedades como Alzheimer o cambios en la estructura del ADN.

Se han desarrollado múltiples tecnologías que pretenden disminuir la concentración de este contaminante en el agua, de las cuales destaca la adsorción por ser un proceso simple y económico dependiendo del adsorbente que se emplee.

Las zeolitas han probado ser un excelente material adsorbente, especialmente en la remoción de cationes, sin embargo, no resultan tan eficientes a la hora de remover aniones, esto debido a las propiedades del material. Con el fin de favorecer la remoción de aniones es posible realizar modificaciones empleando surfactantes como el hexadecirtrimetilamonio (HDTMA), el intercambio de los cationes inorgánicos de la zeolita por las cadenas orgánicas de este surfactante favorece la remoción de aniones como los fluoruros.

El objetivo general del presente trabajo fue modificar y caracterizar un material zeolítico natural con un surfactante y determinar su comportamiento hacia la remoción de iones fluoruro y de esta manera ofrecer una nueva alternativa en la remoción de este tipo de constituyentes del agua potable; y los objetivos específicos fueron: modificar y caracterizar un material zeolítico natural con un surfactante, evaluar la capacidad de

adsorción de iones fluoruro sobre este material adsorbente, establecer las condiciones óptimas para el proceso de adsorción de iones fluoruro sobre el material adsorbente en función de las variables: pH, temperatura, tiempo de contacto del adsorbente con la solución y concentración de iones fluoruro, identificar el mecanismo de adsorción de iones fluoruro, mediante el empleo de las técnicas de caracterización y evaluar la capacidad de remoción del material adsorbente con muestras de agua natural en sistema batch.

El presente trabajo describe en el capítulo 1 los fundamentos donde se presentan los antecedentes, investigaciones previas destinadas a estudiar la remoción de fluoruros con materiales semejantes al propuesto y al estudio de remoción de compuestos similares empleando el mismo material que se propone en este trabajo; el capítulo 2 presenta el método empleado en la realización de este trabajo, describe los materiales y las técnicas aplicadas; el capítulo 3 presenta los resultados obtenidos en cada fase de la metodología y su discusión, posteriormente se presentan las conclusiones del trabajo y finalmente las referencias bibliográficas empleadas.

1. FUNDAMENTOS

1.1 ANTECEDENTES

La presencia de iones fluoruro en agua es una de las principales preocupaciones ambientales debido a su toxicidad (Savari *et al.*, 2020), los altos niveles de estos iones afectan el metabolismo de calcio, potasio y fósforo en el cuerpo humano, además de provocar enfermedades como fluorosis dental y esquelética, osteoporosis y fatiga crónica (Lacson *et al.*, 2020). En los últimos años se han desarrollado diferentes métodos de remoción de este contaminante, entre ellos ha destacado la adsorción ya que es un proceso simple y de bajo costo, actualmente se sigue investigando el tipo de adsorbente que se puede emplear para mejorar esta tecnología.

Dimas y colaboradores (2020), trabajaron sobre la remoción de cromatos usando zeolitas modificadas con surfactantes, la superficie de la zeolita fue modificada para promover la capacidad de adsorción de aniones, se empleó una clinoptilolita obtenida de minas de San Luis Potosí en México, que fue tratada con una solución de cloruro de sodio (NaCl) 2 M para obtener un material homogéneo. Se mezcló un gramo de zeolita con 50 mL de solución y se agitó vigorosamente durante 24 horas, al finalizar, la zeolita fue lavada y secada a 80 °C. Para la modificación, un gramo de zeolita se puso en contacto con 10 mL de una solución de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) 0.06 M y se agitó durante 24 h, pasado ese tiempo, se separaron las fases, la zeolita fue lavada y secada. Para los experimentos de adsorción se utilizó una solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a la que se agregó 0.1 g de zeolita, la solución se agitó a 100 rpm y se tomaron alícuotas después de 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 360 y 1440 minutos. Los resultados indicaron que, aunque la modificación de la superficie disminuyó el área específica de la zeolita no alteró su estructura. Los resultados cinéticos se ajustaron al modelo de pseudo primer orden y se encontró que hay una mayor remoción a valores de pH bajos.

Por otra parte, Sánchez y colaboradores (2019), trabajaron en la remoción de trihalometanos con una zeolita natural modificada superficialmente con el surfactante hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). La clinoptilolita natural se obtuvo del municipio de Rayón en el estado de Sonora y fue triturada y tamizada, posteriormente se modificó con el objetivo de que el material zeolítico presentara una monocapa del surfactante en su superficie, se caracterizó mediante difracción de rayos X, el método de Brunauer, Emmet y Teller, potencial Z y análisis termogravimétrico. Para la remoción del contaminante se llevó a cabo un proceso de adsorción en el que se pusieron en contacto soluciones de 30 mL de 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 $\mu\text{g/L}$ de trihalometanos con 1 g del material modificado. Con ayuda de las técnicas de caracterización la modificación fue confirmada y el punto de carga cero se encontró a un valor de pH entre 6 y 7. Por otra parte la mayor remoción del contaminante se obtuvo a una concentración inicial de 1000 $\mu\text{g/L}$ y a una temperatura de 37°C siendo de 0.0072 mg por gramo de zeolita.

En el 2018 Nabbou y colaboradores, realizaron la remoción de iones fluoruro de aguas subterráneas empleando arcillas naturales, el estudio se llevó a cabo en el distrito de Tindouf, en Argelia, en donde las concentraciones de fluoruro en el agua de pozos se encuentran entre 0.16 y 3.31 mg/L. La arcilla fue triturada hasta obtener un diámetro de partícula menor a 2 μm , posteriormente fue lavada con agua destilada y secada a 105 °C durante 24 h. Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo y se realizó un análisis de difracción de rayos X, el punto de carga cero fue determinado agregando 50 cm^3 de una solución de cloruro de sodio (NaCl) 0.01 M en varios matraces, el pH de estas soluciones fue modificado con la adición de hidróxido de sodio (NaOH) o ácido clorhídrico (HCl) para obtener un rango de pH de 2 a 9, entonces se agregaron 0.15 g de arcilla a cada matraz y una vez transcurridas 48 horas se midió el pH de la solución. Para las isotermas de adsorción se prepararon soluciones con concentraciones de fluoruros entre 5 y 100 mg/L y se agregó la arcilla, se agitó de manera constante durante 3 horas y finalmente se centrifugó para separar las fases y medir las concentraciones finales de iones fluoruro con un electrodo selectivo. El punto de carga

cero fue 6.4, se encontró que el pH óptimo para la remoción es entre 4 y 6 y que el tiempo de equilibrio es de 120 minutos, además se encontró que la remoción mejora cuando la temperatura está entre 30 y 35 °C.

Sampedro (2018) desarrolló un estudio para remover iones fluoruro con zeolitas naturales, trabajó con muestras de agua a las que se agregaron concentraciones de iones fluoruro de 1.5 mg/L y 10 mg/L y con muestras provenientes de pozos ubicados en los estados de Oaxaca y Guanajuato. Se emplearon dos zeolitas en este estudio, la primera provenía del estado de Oaxaca y fue recolectada directamente del yacimiento, mientras que la segunda fue comprada en el estado de Guanajuato. Las zeolitas se caracterizaron mediante técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia Raman. Se utilizó el intercambio iónico como método de remoción empleando para ello dos columnas, una de flujo ascendente y otra de flujo descendente, se obtuvo una disminución en la concentración de fluoruros en el agua de 28, 45 y 95% con los diferentes acondicionamientos que se les dio a las zeolitas, la mayor capacidad de remoción se obtuvo cuando las zeolitas fueron acondicionadas con hierro obteniendo una capacidad de adsorción de 3.03 mg/g. Además, el sistema de flujo descendente resultó ser el más eficaz para la eliminación de fluoruros persistentes en el agua.

Por su parte, Corral y colaboradores (2018), trabajaron en la remoción de iones fluoruro empleando para ello clinoptilolita, montmorillonita y piedra pómez, todos modificados con hierro y aluminio y calentados a temperaturas de 200, 500 y 800 °C. Los materiales fueron molidos y tamizados para obtener un tamaño de partícula homogéneo, posteriormente fueron lavados con agua destilada y secados a temperatura ambiente. Los tratamientos térmicos con hierro se realizaron utilizando una solución de FeCl_3 0.2 M y para la modificación con aluminio se empleó una solución 0.2 M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, las suspensiones fueron agitadas a 100 rpm y se agregó

una solución 5 M de NaOH hasta que el pH de 8 fue alcanzado. El material zeolítico modificado fue caracterizado mediante análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y punto de carga cero. La remoción del contaminante se llevó a cabo mediante un proceso de adsorción para lo cual se colocaron 0.1 g de los materiales adsorbentes con 10 mL de soluciones de 10 mg/L de F^- , las soluciones se calentaron a 30°C y se agitaron a 120 rpm durante 72 h, la cuantificación de los iones removidos se llevó a cabo con un electrodo selectivo. Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo cinético de pseudo- segundo orden y las isothermas de la clinoptilolita y montmorillonita modificadas con hierro fueron descritas por la isoterma de Freundlich, el material con mayor capacidad de adsorción fue la montmorillonita y el segundo fue la clinoptilolita modificada con aluminio.

En el año 2017 Legese y colaboradores realizaron la remoción de cromo (VI) y un colorante azul ácido empleando para ello una zeolita modificada con el surfactante catiónico HDTMA. La zeolita fue tratada con cloruro de sodio para homogeneizar los cationes intercambiables y posteriormente fue modificada con el surfactante, para lo cual se puso en contacto 1 g de la zeolita sódica con 50 mL de una solución de 0.25 mmol/L del surfactante y se dejaron en agitación constante durante 24 h a 30°C. El material zeolítico modificado fue caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y potencial zeta. La remoción de los contaminantes se realizó mediante adsorción, 1 gramo del material modificado se puso en contacto con 100 mL de una solución de 100 mg/L del colorante y con una solución de 25 mg/L de cromo (VI), las concentraciones residuales fueron estimadas usando los valores de observancia obtenidos con lo cual se calculó el porcentaje de remoción. Los resultados se ajustaron al modelo de Langmuir para la adsorción del colorante y a la isoterma de Freundlich para la remoción del cromo, la cinética de sorción fue descrita por el modelo de pseudo- primer orden para el colorante y el modelo de pseudo- segundo orden para el cromo.

Saucedo y colaboradores (2017) trabajaron en la adsorción de fluoruro de soluciones acuosas empleando clinoptilolita protonada, la zeolita natural fue obtenida de una mina mexicana y fue tratada con una solución de cloruro de sodio para homogeneizar los iones intercambiables, 50 g de zeolita se pusieron en contacto con 500 ml de una solución de NaCl 2 M durante 24 h, después la zeolita fue tratada con cloruro de amonio colocando 12.5 g de zeolita con 250 ml de NH₄Cl 1 M a temperatura ambiente por 24 h, posteriormente la zeolita fue lavada con agua destilada y secada a 105 °C durante 3 h. Para los estudios de adsorción se prepararon soluciones con concentraciones de 10 a 210 mg/L de fluoruro de sodio (NaF), los estudios se realizaron en sistemas batch con un pH de 6 a 7 y temperatura entre 30 y 40 °C, la adsorción fue calculada mediante la concentración inicial y final de iones fluoruro, las cuales se midieron empleando un electrodo selectivo. Se encontró que la modificación de la zeolita mejora considerablemente la adsorción y que esta es mejor si el tiempo de contacto es de dos horas y a un pH de 6.

Por otra parte, Velázquez y colaboradores (2017) trabajaron en la remoción de iones fluoruro con clinoptilolita, mordenita y chabazita modificadas con hierro, circonio y hierro-circonio. Las zeolitas fueron obtenidas del estado de Oaxaca, se trituraron y tamizaron para obtener un tamaño de partícula homogéneo. Para la modificación, los materiales se pusieron en contacto con soluciones de cloruro de circonio (ZrOCl₂) y cloruro de hierro (III) (FeCl₃) 0.1 M, los materiales modificados se caracterizaron mediante difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y punto de carga cero. Para la remoción se realizó un proceso de adsorción, para las isothermas se colocaron 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300 y 400 mg de los materiales modificados con soluciones de 10 mg/L de fluoruros, se dejaron en agitación constante por 48 h a 120 rpm y 303.15 K. Para la cinética de sorción 100 mg de los materiales modificados se colocaron en contacto con soluciones de 10 mg/L durante 1, 3, 5, 7, 24, 48 y 72 horas. Los datos se ajustaron a los modelos de pseudo segundo orden y la isoterma de Freundlich y la remoción del contaminante se llevó a cabo a un pH de 4.6 a 6.4

Finalmente, el trabajo de Naghash & Nezamzadeh- Ejhieh (2015) consistió en la comparación de la eficiencia de remoción de iones fosfato utilizando clinoptilolita natural y modificada con dos surfactantes catiónicos, el primero de ellos hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y el segundo hexadecilpiridinio (HDP). La clinoptilolita fue triturada hasta tener un tamaño de partícula menor a 100 μm , después un gramo de la zeolita fue agregado a 10 mL de una solución de HDTMA o HDP 0.1 mol/L y fue agitada durante 48 horas, finalmente las suspensiones fueron filtradas y las zeolitas fueron secadas a temperatura ambiente. Para el experimento de adsorción 0.2 g de zeolita modificada se agregaron a 25 mL de una solución de fosfato monopotásico de concentración definida, la suspensión fue agitada a 225 rpm por un periodo de 24 horas, posteriormente se centrifugó a 3000 rpm durante 5 minutos. El fosfato removido fue calculado mediante la diferencia entre la concentración inicial y final de las soluciones que permanecieron en contacto con la zeolita. Los resultados mostraron que la modificación de la clinoptilolita genera una diferencia significativa en la remoción del anión fosfato, además se demostró que la zeolita modificada con HDTMA aumentó significativamente la eliminación de fosfato respecto a la modificada con HDP y los resultados se ajustaron al modelo de Freundlich.

1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.2.1 Flúor

El flúor es reconocido como el decimotercer elemento más abundante en la corteza terrestre, en estado libre es un gas diatómico color amarillo con un olor penetrante e irritante, además, es el agente oxidante más poderoso que se conoce (Tiwari *et al.*, 2020). Se presenta comúnmente formando fluoruros en rocas ígneas y suelos alcalinos (González *et al.*, 2015). Y tiene grandes aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica, la producción de plaguicidas y en la fabricación de productos dentales como pasta y suplementos de flúor (Rahmani & Rezaei, 2020).

El fluoruro (F^-) es un anión del flúor caracterizado por un pequeño radio, gran tendencia a comportarse como un ligando y forma un gran número de diferentes compuestos orgánicos e inorgánicos en el suelo, rocas, aire, plantas y animales. Algunos de estos compuestos son bastante solubles en agua, por lo que el fluoruro está presente en las aguas superficiales y subterráneas (Cruz, 2018).

1.2.2 Contaminación por iones fluoruro

El fluoruro se encuentra en el agua subterránea con una concentración muy variable, los minerales que comúnmente aportan fluoruros al agua son la fluorita (CaF_2), fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3F$), anfíboles, micas, criolita (Na_3AlF_6), villiaumita (NaF), topacio ($Al_2(SiO_4)F_2$), trifluorita, maladrita y algunas arcillas (Huizar *et al.*, 2015), el origen de estos iones en el agua subterránea de México se debe principalmente a la desmineralización de dichos compuestos (Corral, 2019). El tipo de mineral de origen, el tiempo de residencia del agua con la roca, la temperatura debido a la profundidad de circulación y el pH condicionan la concentración del fluoruro en el agua subterránea (Huizar *et al.*, 2015). Debido al desarrollo incontrolado de las actividades

antropogénicas en las últimas décadas, este fenómeno puede agravarse severamente, especialmente por procesos industriales, tales como la producción de fertilizantes, aluminio, semiconductores, acero y fabricación de ladrillos. Los efluentes industriales contienen un alto nivel de fluoruro, comúnmente entre de 250 a 1500 mg/L (Lacson *et al.*, 2020). Mientras que en el agua subterránea se han visto concentraciones de hasta 30 mg/L especialmente en Estados Unidos de América, África y Asia (Mohapatra *et al.*, 2009).

En México se encuentra en el agua subterránea de las zonas áridas y semiáridas de los estados del norte como Chihuahua, Sonora, Baja California, Tamaulipas, Nuevo León, Durango, y Zacatecas (Piñón *et al.*, 2013), se estima que en el estado de Zacatecas al menos el 22% de la población está expuesta a estos iones (López *et al.*, 2019). En la tabla 1.1 se enuncian las concentraciones promedio de iones fluoruro en México.

Tabla 1.1 Concentraciones promedio de iones fluoruro en localidades de la República Mexicana (Corral, 2019)

Localidad	Fluoruros (mg/L)
Aguascalientes, Aguascalientes	2.6
Tijuana, Baja California Norte	3.0
Chihuahua, Chihuahua	2.8
Salamanca, Guanajuato	1.98
San Luis Potosí, San Luis Potosí	3.5
Hermosillo, Sonora	7.8
Teocaltiche, Jalisco	7.6
Sonora	8.9
Zacatecas	2.4

La creciente demanda de agua potable ha resultado en el incremento del uso del agua subterránea, se estima que más del 50% de la población mundial satisface su necesidad con aguas subterráneas (López *et al.*, 2019). En México, el agua de la Comarca Lagunera representa la principal fuente de agua potable para más de dos millones de personas, sin embargo, el problema de la sobreexplotación del acuífero está provocando el aumento de las concentraciones de arsénico y fluoruros (López, 2013). En la figura 1.1 se observan las partes del país donde la concentración de fluoruros (azul) y arsénico (rojo) en agua rebasa los límites máximos permisibles establecidos, el tamaño del marcador es proporcional al número de veces que se excede ese límite.

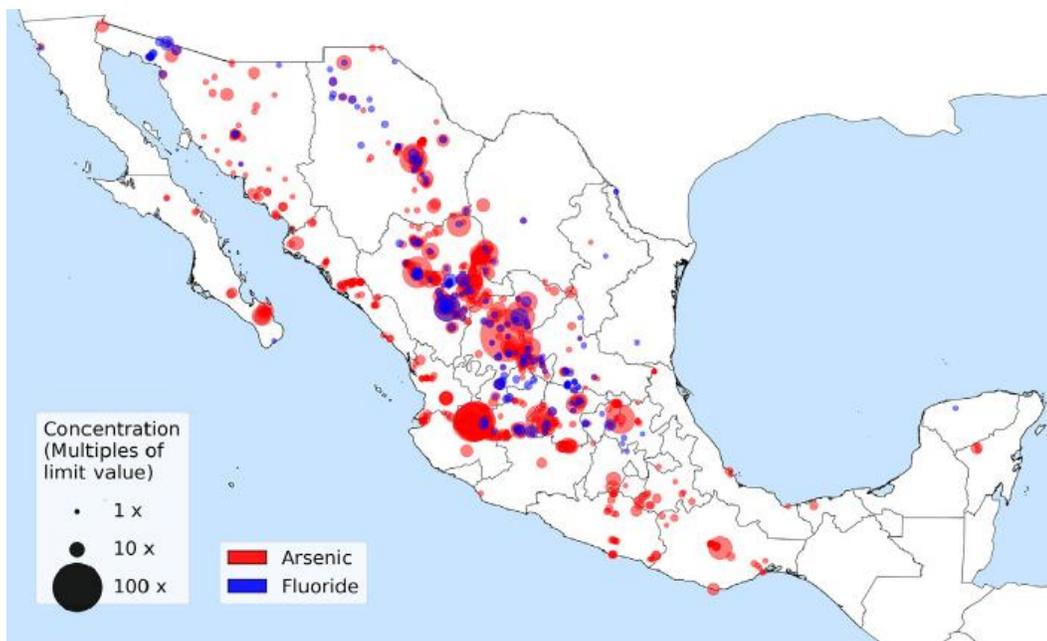


Figura 1.1 Sitios que sobrepasan los límites máximos permisibles de fluoruros (azul) y arsénico (rojo) en México (Alarcón *et al.*, 2019)

1.2.3 Daños a la salud

El flúor entra en el cuerpo a través del agua ingerida y los alimentos consumidos, se absorbe prácticamente la totalidad del flúor presente en el agua y de un 50 a 80% del presente en los alimentos, mientras que el procedente de inhalaciones es esporádico y no representa una cantidad significativa (Barbería *et al.*, 2005), una vez en el interior del cuerpo el tracto gastrointestinal lo absorbe y es distribuido a través del sistema circulatorio, casi el 50% es absorbido por el sistema óseo en huesos y dientes, y el resto es excretado a través de la orina (Nanayakkara *et al.*, 2020), es un elemento necesario en la formación del esmalte dental y en el proceso de mineralización de los huesos. Sin embargo, un consumo excesivo puede provocar diversas enfermedades y desordenes (Corral, 2019).

Distintas zonas rurales que utilizan agua subterránea sin ningún tratamiento previo para eliminar la presencia de este contaminante están en riesgo de adquirir enfermedades como la fluorosis dental y esquelética, fracturas de hueso, cálculos renales y daños en la función tiroidal (Piñón *et al.*, 2013). Casi 25 países en el mundo han sido afectados con fluorosis, especialmente en África, América Latina y Asia (He *et al.*, 2020). Se estima que más de 260 millones de personas en todo el mundo consumen agua potable con un contenido de flúor mayor a 1 mg/L (Mohapatra *et al.*, 2009).

Debido a que el ion fluoruro está cargado negativamente es altamente atraído por los iones cargados positivamente, como el ion calcio, de huesos y dientes, dando lugar a la fluorosis dental y ósea (Teutli, 2011). El mecanismo por el que se produce la fluorosis no ha sido muy estudiado, sin embargo, se atribuye una acción tóxica sobre los ameloblastos, disminuyendo su número y evitando la maduración y mineralización del esmalte (Barbería *et al.*, 2005). En la figura 1.2 se muestran fotografías de afectados por estas enfermedades.



Figura 1. 2 Fluorosis dental (izquierda) y esquelética (derecha) (González *et al.*, 2014)

La acumulación de flúor en los huesos se presenta por exposición crónica a dicho elemento, se deposita principalmente en las articulaciones del cuello, rodillas y pelvis (Teutli, 2014). Esta enfermedad se presenta cuando hay una ingesta de agua con una cantidad del ion fluoruro superior a 3 mg/L, durante ocho o diez años, según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la relación entre la fluorosis y un mayor riesgo de fracturas óseas es producida por una ingesta total del fluoruro mayor a 6 mg/día (Velasco, 2016).

Los primeros síntomas incluyen dolor esporádico, rigidez en la espalda, pinchazos y hormigueo en las extremidades, debilidad muscular, fatiga crónica y depósitos anormales de calcio en los huesos y ligamentos. En la etapa más avanzada en los huesos largos pueden salir protuberancias óseas, las vértebras se pueden fusionar y finalmente, la víctima puede ser imposibilitada. Incluso puede llevar a un cáncer de hueso, osteosarcoma y posteriormente, la columna vertebral, articulaciones, los músculos y el sistema nervioso se dañan (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

La exposición crónica de fluoruro también está asociada a la insuficiencia renal, ya que la excreción renal es uno de los mecanismos más importantes para la regulación de sus niveles en el cuerpo (González, 2015). Los riñones, seguidos por el hígado acumulan más fluoruro que cualquier otro sistema de órganos del cuerpo, los efectos del fluoruro en el hígado humano no han sido muy estudiados, sin embargo, estudios realizados en animales indican que la exposición incrementa los depósitos de grasa en el hígado, y causa necrosis (Malin *et al.*, 2019).

Además, al ser absorbido por el tracto gastrointestinal puede formar ácido fluorhídrico en el estómago lo que provoca irritación y efectos corrosivos, también puede interferir con una serie de enzimas que interrumpen la fosforilación oxidativa, glucólisis, coagulación y neurotransmisión (Bhatnagar *et al.*, 2011).

1.2.4 Normatividad

En materia de agua potable la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la legislación nacional a través de la NOM-127-SSA1-2000 (Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización) coinciden en establecer una concentración de fluoruros de 1.5 mg/L como límite máximo permisible (Corral, 2019).

La norma oficial mexicana NOM-201-SSA1-2015 (Productos y servicios. Agua y hielo para consumo, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias) establece que el límite máximo permisible de fluoruros en agua para uso y consumo humano y para aguas naturales es de 0.7 y 1.5 mg/L, respectivamente (Cruz, 2018). En la tabla 1.2 se presentan los límites máximos permisibles de fluoruro fijadas en diferentes países.

Tabla 1.2. Concentraciones máximas permitidas de fluoruros en diferentes países (López, 2013)

País/ Organización	Concentración F⁻ (mg/L)	País/ Organización	Concentración F⁻ (mg/L)
OMS	1.5	India	1.2
EPA(USA)	4.0	China	1.0
Unión Europea	0.8	Bangladesh	1.0

Tabla 1.2. Concentraciones máximas permitidas de fluoruros en diferentes países (López, 2013) (continuación)

País/ Organización	Concentración F⁻ (mg/L)	País/ Organización	Concentración F⁻ (mg/L)
México	1.5 (Agua potable) 0.7 (agua embotellada)	Japón	0.8
Canadá	1.5	Argentina	1.7
Australia	1.5	Sudáfrica	1.0

1.2.5 Remoción de iones fluoruro

La existencia de iones fluoruro en agua de uso y consumo humano con concentraciones superiores a los límites permisibles ha dado origen al desarrollo y aplicación de diversas tecnologías para su eliminación (Vázquez, 2016). Con el objetivo de reducir la concentración de este contaminante a valores aceptables con el fin de garantizar la protección a la salud humana (Corral, 2019).

La concentración de fluoruro en agua se puede reducir usando los métodos siguientes: precipitación y coagulación química, intercambio iónico, adsorción, ósmosis inversa y electrodiálisis (Cruz, 2018).

Para seleccionar un método de remoción adecuado, se deben considerar los siguientes criterios (Koteswara y Mallikarjun, 2012):

- Capacidad de eliminación de los iones fluoruro.
- Diseño simple.
- Disponibilidad de los materiales y productos químicos requeridos.
- Aceptabilidad del método por parte de los usuarios con respecto al costo.

Algunas de las tecnologías disponibles para remover fluoruro, como osmosis inversa, alúmina activada e intercambio iónico, presentan desventajas como altos costos de

instalación y operación, además de la necesidad de personal altamente capacitado. Los procesos de coagulación, adsorción y filtración surgen como alternativas con menores desventajas (González *et al.*, 2014). Debido a factores como la situación socioeconómica de países como México el empleo de métodos que representen altos costos de operación, instalación o mantenimiento resulta poco factible (Cabral, 2019). En la tabla 1.3 se presentan los diferentes métodos de remoción, así como sus ventajas y desventajas.

Tabla 1.3 Ventajas, desventajas y descripción de los diferentes métodos de remoción

Método	Estado de desarrollo	Ventajas	Desventajas	Fuente
Adsorción	Es un proceso de separación en el que se pone en contacto un fluido con un sólido que atrae uno o más componentes del fluido.	Efectiva a bajas concentraciones. Diseño simple y flexible. Fácil operación.	Puede implicar costos elevados dependiendo del tipo de adsorbente que se emplee.	Solís, 2013
Intercambio iónico	Consiste en hacer pasar agua a través de una columna que contiene resinas intercambiadoras de cationes y posteriormente por otra que tiene aniones	Operación de acuerdo con la demanda.	Las resinas no son selectivas y remueven todo tipo de aniones presentes.	Teutli, 2011
Ósmosis inversa	Es una técnica que permite la retención y concentración de las sustancias de pequeño tamaño a través del paso de agua por una membrana semipermeable.	Produce agua con un alto grado de pureza. No requiere de agentes químicos.	Alto costo. Requiere grandes cantidades de energía. Problemas con la disposición de residuos.	González <i>et al.</i> , 2014

Tabla 1.3 Ventajas, desventajas y descripción de los diferentes métodos de remoción (continuación)

Método	Estado de desarrollo	Ventajas	Desventajas	Fuente
Electrodialisis	Permite, bajo influencia de un campo eléctrico, extraer sustancias orgánicas e inorgánicas ionizadas a través de membranas selectivas.	La vida útil de las membranas es mayor que en la ósmosis inversa. Se requiere poco pretratamiento en la corriente de alimentación.	Tiene una menor eliminación de microorganismos y contaminantes orgánicos respecto a la ósmosis inversa.	Cruz, 2018
Precipitación	Consiste en la precipitación o coprecipitación de iones empleando los reactivos adecuados.	Costo medio. Técnica ampliamente utilizada.	Baja eficiencia en concentraciones por debajo de 5 mg/L. Generación de grandes volúmenes de lodos y problemas derivados de su disposición final.	Corral, 2019

1.2.6 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial caracterizado por el aumento de la concentración de un determinado compuesto en la interface. El compuesto que se concentra se denomina adsorbato, mientras que el material sobre el que se produce la acumulación se denomina adsorbente. Este proceso puede ocurrir en una interface gas-sólido, líquido-líquido o gas-líquido (Danilo, 2013). La separación ocurre debido a que las diferencias de peso molecular o polaridad dan lugar a que algunas moléculas se adhieran más fuertemente a la superficie que otras (Flores, 2015). El proceso de adsorción en fase líquida se debe a las interacciones entre los solutos y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente (Cabral, 2019).

Teóricamente la adsorción de fluoruro sobre las partículas sólidas, normalmente se lleva a cabo en los siguientes pasos:

- La difusión o el transporte de iones fluoruro hacia la superficie y el interior del material sólido poroso, desde el seno del líquido, a través de la capa límite que rodea la partícula adsorbente;
- Adsorción de iones fluoruro en las superficies y en los microporos de las partículas;
- Los iones fluoruro adsorbidos probablemente se intercambian con elementos estructurales de las partículas adsorbentes, en función de la química de los sólidos, o de los iones fluoruros adsorbidos se transfieren a las superficies internas de los materiales porosos (difusión intrapartícula).

La evaluación de un adsorbente requiere considerar: la capacidad de adsorción, pH, tiempo para la remoción, la factibilidad de regeneración, la capacidad del medio en presencia de otros aniones y cationes, y finalmente el costo del proceso. Las características fisicoquímicas del agente adsorbente, las características del adsorbato y las características de la fase líquida pueden afectar la capacidad y velocidad de adsorción (Rivera, 2011).

Elegir el material adsorbente para la eliminación de cualquier contaminante implica una serie de criterios de los cuales depende el éxito del tratamiento, entre los principales se tiene el costo del medio, el fácil manejo y operación, la capacidad de adsorción y la posibilidad de regeneración (Vázquez, 2016).

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos con estructura amorfa o microcristalina, se utilizan sólidos altamente porosos con áreas internas muy grandes por unidad de volumen (Solís, 2013). Para conocer si un material determinado puede ser usado como sorbente de iones, es necesario conocer las condiciones óptimas para conseguir la máxima extracción, por lo tanto, se deben estudiar los principales parámetros que afectan a la sorción en el sistema adsorbato/adsorbente (Teutli, 2014). Entre los adsorbentes que han sido probados en la remoción de fluoruros se pueden mencionar los inorgánicos como gel sílice, alúmina activada y zeolitas tipo tamiz molecular, también están los materiales carbonosos como el carbón activado, tamices moleculares y nanotubos de carbono (Cabral, 2019).

1.2.7 Isotermas de adsorción

Cuando la concentración residual permanece sin cambios con el tiempo se dice que se ha llegado al equilibrio de adsorción (Flores, 2015), en el análisis de los procesos de adsorción los datos de equilibrio se expresan normalmente como isotermas de adsorción y describen el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie a una temperatura controlada (Pamila, 2019). Las isotermas grafican la variación en la cantidad de soluto adsorbido, en el medio adsorbente, al variar la concentración en equilibrio de soluto en el medio, a temperatura constante (Ruíz, 2017). Existen 5 tipos de isotermas de adsorción, en la tabla 1.4 se describen los tipos de isotermas.

Tabla 1.4. Descripción de los tipos de isothermas (Reyes, 2017)

Tipo	Descripción	Aplicación	Gráfico
I	El adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa.	Es la forma de la isoterma de Langmuir y se usa para sólidos microporosos.	
II	El adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa, el proceso continúa en adsorción en multicapas.	Es el proceso más común aplicando la ecuación BET (Brunaver, Emmett y Teller).	
III	El adsorbato tiene la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, por lo que una vez que se ha adsorbido una molécula esta actúa también como sitio para que otra molécula se adsorba.	Puede ajustarse bastante bien a la ecuación BET	
IV	Consiste en formar una monocapa, para luego iniciar la formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima P_0 .	Se presenta histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción.	

Tabla 1.4. Descripción de los tipos de isothermas (Reyes, 2017) (Continuación).

Tipo	Descripción	Aplicación	Gráfico
V	Se conforma una multicapa hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo.	Se emplea un adsorbente rugoso y un adsorbato que interactúa débilmente con el adsorbente.	

Langmuir desarrolló una isoterma de equilibrio teórico que relaciona la cantidad de gas adsorbido sobre una superficie a la presión del gas. Esta isoterma asume que el sólido tiene una capacidad limitada de adsorción, que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos, energéticamente equivalentes y que distan uno de otro lo suficiente para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes.

Por otra parte, el modelo de Freundlich puede ser aplicado a una adsorción no ideal en superficies heterogéneas, así como adsorción de varias capas, es decir, asume que la concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente incrementa conforme la concentración inicial del adsorbato en solución aumenta también (Arcos, 2012). En la tabla 1.5 se presentan los modelos matemáticos empleados por Langmuir y Freundlich.

Tabla 1.5. Isotermas de adsorción (Vázquez, 2016)

Isoterma	Ecuación general	Ecuación linealizada	Nomenclatura
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{c_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b}$	<p>q_e es la cantidad absorbida por unidad de masa del adsorbente (mg/g)</p> <p>c_e es la concentración al equilibrio del adsorbato en fase líquida (mg/L)</p> <p>$Q_m = \text{mg/g}$</p> <p>$b = \text{L/mg}$</p>
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$	<p>q_e es la cantidad absorbida por unidad de masa del adsorbente (mg/g)</p> <p>c_e es la concentración al equilibrio del adsorbato en fase líquida (mg/L)</p> <p>$k_F = (\text{mg/g}) (\text{L/mg})$</p> <p>$n = \text{constante de Freundlich}$</p>

1.2.8 Cinéticas de adsorción

Es la velocidad con la que se lleva a cabo el proceso de adsorción, para lo cual se requiere determinar los niveles de concentración del contaminante en la solución antes y después del tiempo de contacto. Se representan graficando en el eje Y la

concentración del soluto en la superficie del adsorbente y en el eje X el tiempo transcurrido (Pamila, 2019).

Para interpretar los procesos involucrados en los procesos de adsorción existen varios modelos matemáticos como el modelo de pseudo primer orden o de Lagergren, el modelo de segundo orden o de Elovich y el modelo de pseudo segundo orden o de Ho y Mckay (Reyes, 2017).

El modelo de pseudo primer orden está basado en la capacidad de adsorción del sólido y supone que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción en la matriz del adsorbente, tanto en este modelo como en el de pseudo segundo orden, se asume que la diferencia de concentraciones de adsorbato presentes en la solución y en la superficie, es la fuerza responsable de que ocurra un proceso de adsorción, a continuación, se muestra la ecuación de pseudo primer orden.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - qt)$$

Donde qt (mg/g) es la cantidad adsorbida en un tiempo t , q_{eq} (mg/g) es la cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio y k_1 (min⁻¹) es la constante de velocidad de adsorción.

Por otra parte, el modelo de pseudo segundo orden asume el mecanismo de adsorción como la etapa limitante, este modelo se basa en la capacidad de adsorción de equilibrio del sólido y se asocia a un mecanismo en donde la adsorción ocurre en más de un sitio activo, este modelo se representa por la ecuación desarrollada por Ho y Mckay, mostrada a continuación (Ruiz, 2018).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - qt)^2$$

Donde k_2 es la constante cinética (g/mgmin) y q_{eq} (mg/g) es la cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio.

El modelo de segundo orden fue diseñado para describir la cinética de procesos de quimisorción sobre superficies sólidas, demostrando resultados satisfactorios en

procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente. Este modelo describe una serie de mecanismos de activación y desactivación de las superficies catalíticas que involucran la difusión en el seno de la disolución y la difusión en la superficie del adsorbato, a continuación, se muestra la ecuación linealizada de este modelo (Reyes, 2017).

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$$

Donde q_t es la cantidad de adsorbato absorbido a un tiempo t , a es la constante de desorción (mg/g) y b es la constante de desorción en (g/mg).

1.2.9 Zeolitas

El término zeolita fue acuñado para designar a una familia de minerales que presentaban propiedades como el intercambio de cationes o la desorción reversible del agua. Debido a esta última propiedad se le dio el nombre de zeolitas, el cual deriva de dos palabras griegas, “zeo”, que ebulle y “litros”: piedra (Rojas, 2012).

La zeolita es un material compuesto por una serie de tetraedros de aluminio, silicio y oxígeno, en la figura 1.3 se muestra un tetraedro, se halla en una variedad de regiones del mundo donde la actividad volcánica prehistórica ocurrió cerca del agua (Veliz, 2007).

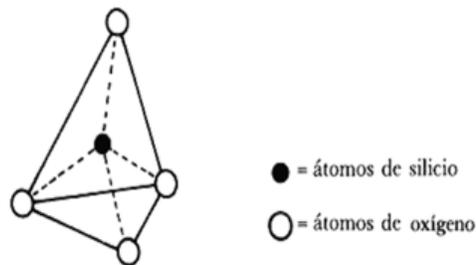


Figura 1.3 Unidad estructural primaria (Jiménez, 2004).

Se definen como una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en una estructura aniónica rígida, con canales y cavidades bien definidos y de tamaños cercanos a las dimensiones de muchas moléculas (Sánchez, 2018). La fórmula general de la zeolita es (Jiménez, 2004):



Donde M es un catión de valencia n, x es el número de átomos de aluminio, y es el número de átomos de silicio, w es el número de moléculas de agua y $2(x+y)$ es el número de átomos de oxígeno.

Según Jiménez (2004), las zeolitas presentan las siguientes propiedades:

- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad y gran volumen cuando se deshidrata.
- Estabilidad.
- Intercambio catiónico.
- Canales moleculares uniformes.
- Adsorbentes.
- Catalíticas.

El uso de este material en la adsorción ha demostrado buenos resultados en la remoción de contaminantes orgánicos y metales pesados, la desventaja es que después de cierto uso es necesario someter el material a tratamientos de activación para regenerar sus características (Cabral, 2019). Las propiedades fisicoquímicas de una zeolita pueden modificarse mediante la sustitución de alguno o todos los cationes presentes en la zeolita. (Martínez, 2015). Esto es posible debido a que cuando en el tetraedro el elemento central es Al^{3+} se produce una carga negativa que es contrarrestada con cationes intercambiables como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ (Dinari & Eslami, 2020). Las zeolitas ofrecen una elevada superficie específica y capacidad de adsorción, debido a la presencia de canales y cavidades en el interior de la estructura, estos canales son de tamaño uniforme debido a la

estructura cristalina, permitiendo el acceso únicamente a las moléculas de tamaño inferior al del poro, por lo que se consideran tamices moleculares (Rojas, 2012). Cuando poseen un alto contenido de silicio poseen alta resistencia térmica y estabilidad frente a la acción de los ácidos, por lo que se pueden utilizar en la adsorción de gases. Las zeolitas con bajos contenidos de silicio son química y térmicamente menos estables, pero tienen mayor capacidad de adsorción (Montiel *et al.*, 2012). La hidratación y deshidratación de estos minerales no cambian su estructura por lo que pueden llenarse de líquidos o gases en ciclos repetidos (Martínez, 2015).

Hasta la fecha se han identificado más de 30 especies de zeolitas, pero solamente las siete siguientes se encuentran en la cantidades suficientes y pureza requerida para ser explotadas comercialmente: chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierita, filipsita, mordenita y analcima (Veliz, 2007). Los depósitos más estudiados y posiblemente de mayor importancia en México son los de Sonora y Oaxaca. Existen otros depósitos en los estados de Guanajuato, San Luis Potosí, Tlaxcala, Veracruz, Guerrero, Michoacán y Puebla (Jiménez, 2004). En la tabla 1.6 se muestra la distribución de hallazgos de zeolitas en diferentes estados de México.

Tabla 1.6 Distribución de zeolitas en la República Mexicana (Jiménez, 2004)

Tipo de zeolita	Estados de la República Mexicana
Analcima	Baja California norte, Hidalgo, Jalisco
Clinoptilolita	Chihuahua, Guanajuato, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Oaxaca, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Tlaxcala, Veracruz.
Chabazita	Baja California Norte, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Oaxaca
Escolecita	Baja California Norte, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Zacatecas

Tabla 1.6 Distribución de zeolitas en la República Mexicana (Jiménez, 2004)
(continuación)

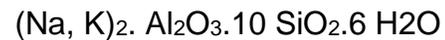
Tipo de zeolita	Estados de la República Mexicana
Gismondina	Zacatecas
Estilbita	Chihuahua, Edo. De México, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, San Luis Potosí, Sinaloa, Sonora, Zacatecas
Erionita	Sonora
Gmelinita	Jalisco
Heulandita	Baja California Sur, Guerrero, Jalisco, Oaxaca
Harmotoma	Chihuahua, Edo. De México, Michoacán, Sonora
Lomontita	Chihuahua, Guanajuato, Hidalgo, Sonora
Mesolita	Baja California Norte y Sur, Guanajuato, Jalisco, Michoacán, Morelos, Sinaloa
Mordenita	Chihuahua, Guanajuato, Michoacán, Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí, Sonora
Natrolita	Baja California Norte y Sur, Chihuahua, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Morelos, San Luis Potosí, Sinaloa, Zacatecas
Tomsonita	Chihuahua
Taumasita	Michoacán, Zacatecas
Wairakita	Michoacán

1.2.9.1 Clinoptilolita

La clinoptilolita es la más abundante de las zeolitas naturales, es muy porosa y se encuentra en suelos ácidos débiles y alcalinos fuertes, su patrón de difracción es idéntico al de la heulandita, su enriquecimiento de silicio y las cantidades de

cationes monovalentes y divalentes son en gran medida la causa de su resistencia térmica (Rivera, 2003). Es reconocida por su bajo costo y por ser un adsorbente de alta disponibilidad en el mundo (Saucedo, 2017).

Caracterizada por canales abiertos de 8 (4.6x 3.6 y 4.7x 2.8 Å) y 10 miembros (7.5x 3.1 Å) de anillos tetraédricos, es abreviada por la asociación internacional de zeolitas como CLI (Dávila, 2018). La fórmula de la celda unitaria de la clinoptilolita y su expresión en proporción de óxidos es la siguiente (Morante, 2004):



Su estructura porosa presenta tres canales huecos: un canal formado por anillos contiguos de ocho miembros de acceso libre de 0.26 x 0.47 nm, y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 0.3 x 0.46 nm y un canal de 10 miembros con acceso de 0.3 x 0.76 nm (Montes *et al.*, 2015). En la figura 1.4 se presenta la estructura de la clinoptilolita.

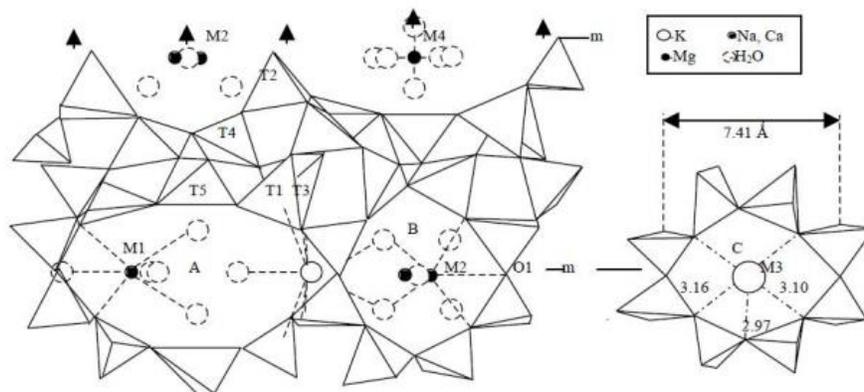


Figura 1.4 Estructura de la clinoptilolita (Montes *et al.*, 2015)

La composición química de la clinoptilolita es aproximadamente 64.4% SiO₂, 12.2% Al₂O₃, 1.13% Fe₂O₃, 0.54% Na₂O, 3.07% K₂O, 2.6% CaO, 0.5% MgO (Dimas, 2020). La clinoptilolita puede absorber iones tales como: Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺,

Cr³⁺, etc. Por lo tanto, se utiliza principalmente para la inmovilización de diversos residuos, por ejemplo, metales pesados (Dávila, 2018).

1.2.9.2 Zeolitas modificadas

Basándose en las propiedades de intercambio catiónico las zeolitas son adecuadas para la remoción de metales, sin embargo, no resultan tan eficientes en la remoción de especies aniónicas (Velázquez *et al.*, 2017). Actualmente, la eliminación de aniones utilizando zeolitas se puede lograr con zeolitas modificadas (Wang y Peng, 2010). Se proponen tres métodos para la modificación de zeolitas, incluyendo la modificación del esqueleto elemental, la modificación de elementos no esqueléticos y la modificación de la superficie (Sun *et al.*, 2011).

La capacidad de intercambio catiónico total (CICT) se refiere a la capacidad de intercambio de las rocas zeolíticas, expresada como la cantidad total de cationes intercambiables en una cantidad específica de material y es un valor constante e independiente de cualquier tratamiento (Torres, 2005), es la propiedad más importante de las zeolitas naturales, debido a que es muy útil para la modificación de las zeolitas y para diferentes aplicaciones industriales y ambientales (Díaz, 2006).

Las zeolitas naturales pueden ser modificadas por surfactantes catiónicos o mediante un acondicionamiento que se lleva a cabo cuando una zeolita se trata con un catión específico en solución, por ejemplo, Na⁺, con lo que se obtiene el incremento del contenido de este catión en la zeolita. El material resultante recibe el nombre de homoiónico por que la mayoría de los cationes se han intercambiado por un ion específico, de tal forma que no se pierde su capacidad de sorber cationes (Pinedo, 2010). Por lo tanto, el objetivo del pretratamiento es el intercambio de ciertos iones de la estructura del material por aquellos que más fácilmente se remueven, previo a cualquier aplicación (Díaz, 2006).

Los surfactantes catiónicos o tensoactivos (sustancias que poseen un extremo hidrófilo y un extremo hidrófobo, por lo que también se les conoce como sustancias anfílicas) utilizados para la modificación de zeolitas por lo general son sales cuaternarias de amonio (Torres, 2005), entre las que se encuentran: hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), octadeciltrimetilamonio (ODTMA), N-cetilpiridinio (CPD) tetrametilamonio (TMA), cetiltrimetilamonio (CTMA), octadecildimetilbencilamonio (ODMBA), benziltetradecilamonio (BDTDA), etc. (Dávila, 2018). Los cationes presentes en la superficie de la zeolita pueden ser reemplazados por estos compuestos al hacer un intercambio cuantitativo e irreversible (Cortés *et al.*, 2010).

El uso de estos surfactantes cambia las propiedades de adsorción y superficiales de la zeolita debido a una interacción electrostática y la formación de un revestimiento orgánico en la superficie, la parte catiónica de las moléculas del surfactante reemplazan los cationes inorgánicos presentes en la superficie de la zeolita como sodio, calcio, entre otros (Hosseinifard *et al.*, 2020), como se observa en la figura 1.5 el anión fluoruro (de color verde) se ve atraído a los cationes del surfactante.

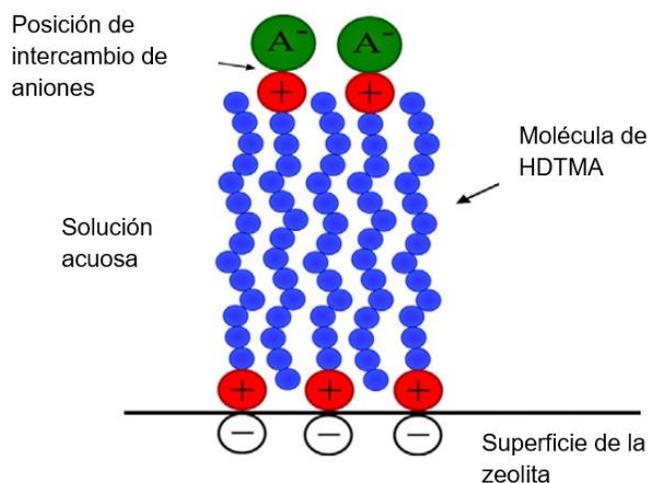


Figura 1.5 Modificación de una zeolita natural (Barczyk *et al.*, 2014).

La cantidad sorbida de surfactante por las rocas zeolíticas en el proceso de acondicionamiento está en función de la concentración inicial de surfactante en la solución y el tiempo de sorción. Una de las propiedades importantes de las zeolitas modificadas con surfactantes catiónicos es la capacidad de remover contaminantes orgánicos y reducir la migración de estos al subsuelo y al agua subterránea (Torres, 2005).

Debido a que las zeolitas poseen una estructura tridimensional rígida en la que los cationes de los surfactantes como el HDTMA son demasiado grandes, para penetrar al interior de la estructura zeolítica, sólo se lleva a cabo el intercambio catiónico externo (CICE), dejando en el interior la capacidad de intercambio catiónico sin cambios, siendo accesible para los pequeños iones (Torres, 2005). La zeolita modificada podrá entonces adsorber compuestos orgánicos apolares, cationes y aniones inorgánicos (Cortés *et al.*, 2010). De acuerdo con la literatura, la sorción máxima del catión HDTMA oscila entre 58 y 266 mmol/ kg de zeolita (Dávila, 2018).

2. METODOLOGÍA

En la figura 2.1 se presenta el diagrama con la metodología general para la “Remoción de iones fluoruro de soluciones acuosas y agua de consumo humano por una zeolita natural modificada con un surfactante”.

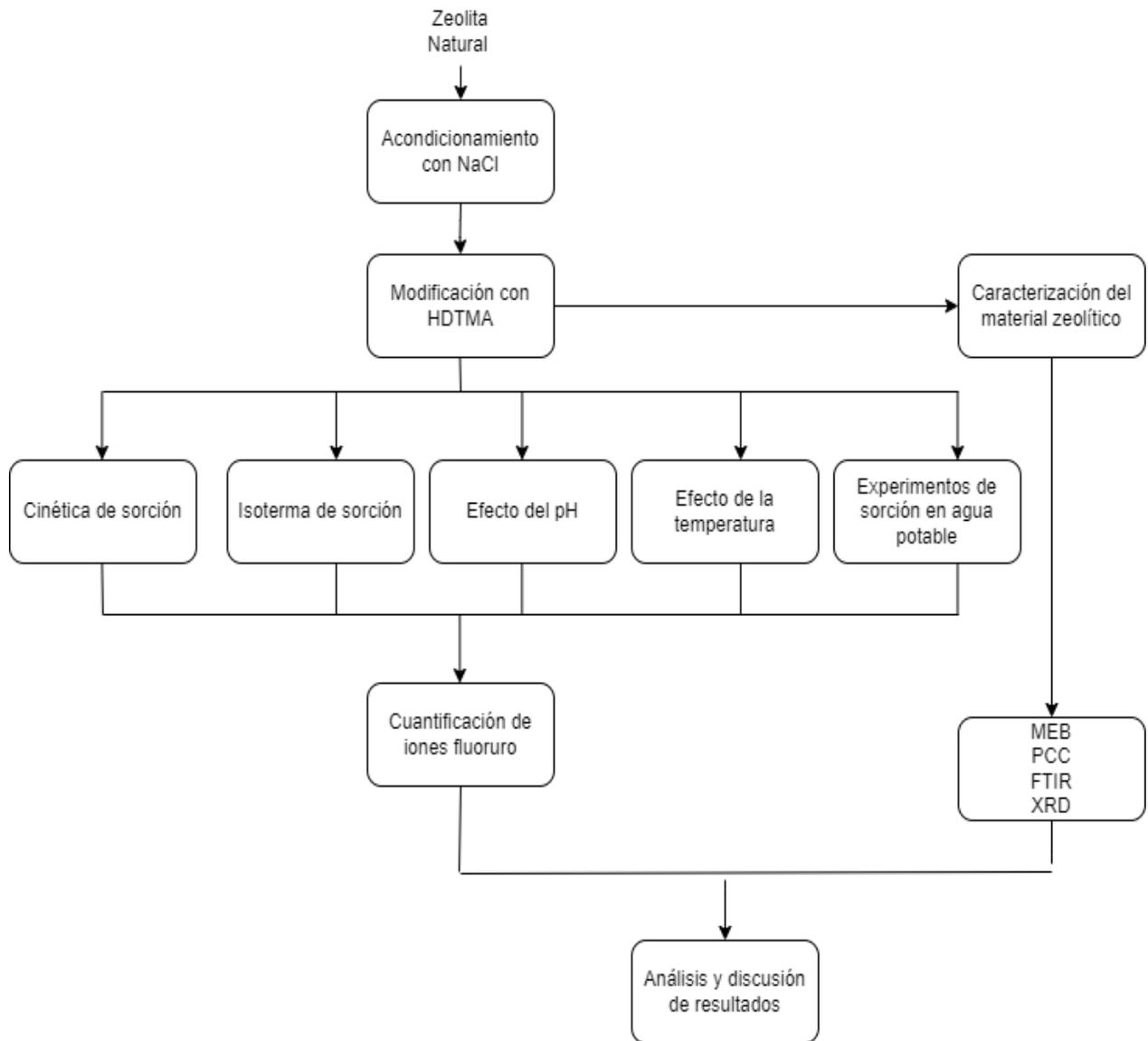


Figura 2.1 Metodología para la remoción de iones fluoruro

2.1 Zeolita natural

El material zeolítico empleado fue una clinoptilolita proveniente del estado de Oaxaca, México, se le sometió a un proceso de pretratamiento en el que se lavó con agua para eliminar la mayor cantidad de material soluble e impurezas, posteriormente se secó durante 24 horas para finalmente ser triturada y tamizada hasta que se obtuvo un tamaño de partícula de 0.6 mm (malla 30). En la figura 2.2 se muestra la zeolita natural y la zeolita triturada y tamizada.

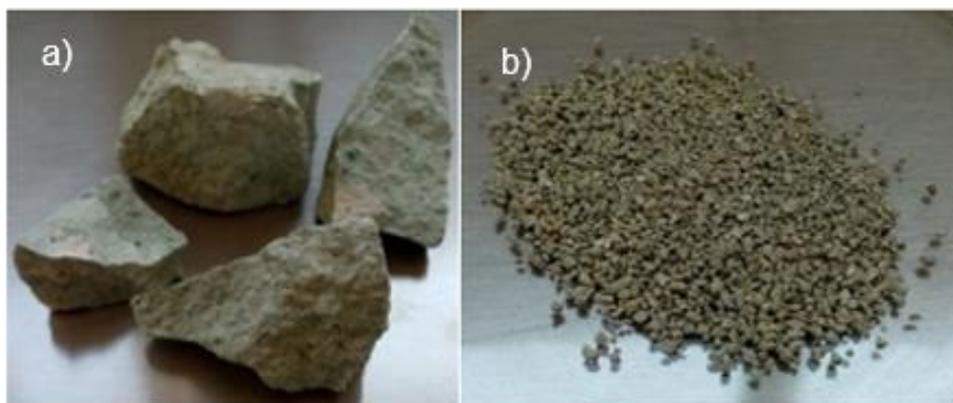


Figura 2.2 a) Zeolita natural y b) zeolita molida y tamizada

2.2 Acondicionamiento de la clinoptilolita con cloruro de sodio

Una vez tamizada se tomaron 50 g de la zeolita natural y se pusieron en contacto con 500 mL de una solución de cloruro de sodio 2 M, para favorecer el intercambio de iones Na^+ . La solución y la suspensión se mantuvieron en contacto a temperatura ambiente durante 96 h, pasado este tiempo el sobrenadante se drenó y la zeolita obtenida fue lavada con agua destilada, en la figura 2.3 se muestra la solución en contacto con la zeolita.

Se tomó una muestra de 10 mL del agua del lavado y se le adicionaron unas gotas de nitrato de plata (AgNO_3) al 1%, el procedimiento se repitió mientras se observó la presencia de un precipitado blanco característico del cloruro de plata (AgCl), los lavados continuaron con el fin de eliminar los iones cloruro presentes en la zeolita. Una vez que se verificó la ausencia del precipitado, se dejó secar a temperatura ambiente y se identificó como zeolita sódica (ZS).

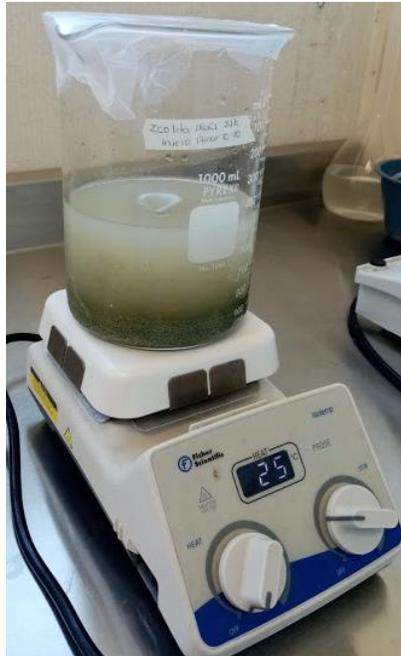


Figura 2.3 Homogeneización de los cationes intercambiables de la zeolita

2.3 Modificación de la zeolita sódica con HDTMA

Después del acondicionamiento se modificó la zeolita con el surfactante HDTMA, se pusieron en contacto 49 g de la zeolita sódica (ZS) con una solución de 250 mL de 60 mmol/L del surfactante durante 120 horas y a 30 °C. Al finalizar el tiempo de contacto se llevó a cabo un lavado con agua destilada a 30°C para eliminar el exceso del surfactante, la zeolita modificada se identificó como ZM, en la figura 2.4 se muestra el procedimiento empleado en la modificación.



Figura 2.4 Modificación del material zeolítico con el surfactante

2.4 Caracterización del material zeolítico

Con el fin de obtener más información sobre la naturaleza física de las superficies, las estructuras y de la naturaleza química del material zeolítico se realizó una caracterización empleando microscopia electrónica de barrido, el punto de carga cero y finalmente la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

2.4.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6610LV, para observar la morfología de las estructuras de la zeolita natural (ZN) y la zeolita modificada con HDTMA (ZM), el equipo se empleó al alto vacío con un voltaje aproximado de 20 KV y se realizó un baño de oro durante 40 segundos a las muestras, después se

colocaron en la cámara de vacío del instrumento y las micrografías fueron tomadas con una ampliación de 10,000x, 5,000x y 3,000x, posteriormente se realizó un microanálisis elemental por espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) en la figura 2.5 se observan las muestras colocadas dentro de la cámara de alto vacío del equipo.



Figura 2.5 Microscopio electrónico de barrido empleado en la caracterización del material

2.4.2 Punto de carga cero (PCC)

Se determinó el punto de carga cero para conocer la afinidad de las zeolitas por los iones fluoruro en el intervalo más adecuado de pH lo que permitirá alcanzar una remoción eficiente de los iones fluoruro.

Se colocaron 10 mL agua destilada en varios vasos de precipitado y se ajustó el pH de las soluciones entre dos y once, mediante la adición de soluciones de HCl o NaOH 0.1 M, según sea el caso, a estas soluciones se añadió una muestra de 100 mg zeolita y transcurridas 24 horas se midió el pH final de la solución, utilizando un potenciómetro Hanna instruments modelo HI 2221. Con los valores obtenidos se graficó $\text{pH}_{\text{inicial}}$ vs ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) y en la gráfica el punto de intersección que

corresponde a $\Delta\text{pH} = 0$ representó el valor de PCC, en la figura 2.6 se observa una de las soluciones en agitación con la zeolita.



Figura 2.6 Solución ajustada a pH 2 para la obtención del PCC

2.4.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier para obtener los espectros de los materiales zeolíticos. El equipo se trabajó en modo de análisis de transmitancia en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} , se colocó la muestra en el diamante para fijarlo, posteriormente se llevó a cabo el análisis. En la figura 2.7 se muestra el equipo utilizado para llevar a cabo este análisis.

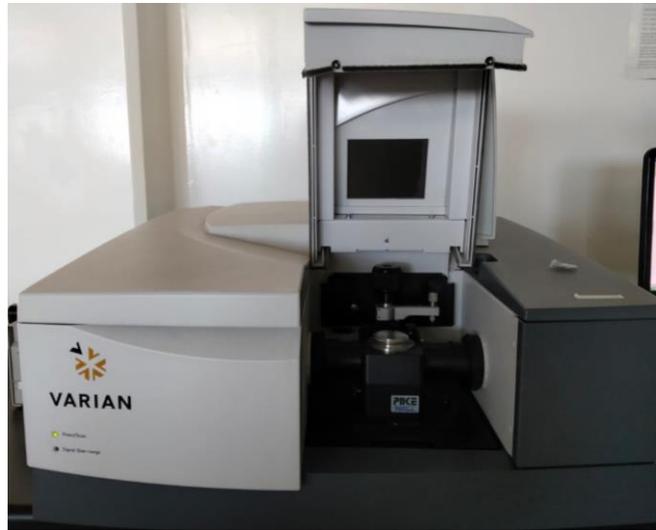


Figura 2.7 Equipo empleado para la espectroscopia de infrarrojo

2.4.4 Difracción de rayos X (XRD)

La zeolita sódica y la modificada se analizaron mediante difracción de rayos X utilizando el difractograma D8 Advance Bruker bajo un rango de 5-75 2θ , paso de 0.03 y un voltaje de 35 kV, para identificar las fases minerales en las rocas zeolíticas, los patrones de difracción fueron comparados con los presentes en las tarjetas Joint Comite of Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.5 Efecto del pH

Se colocaron muestras de 100 mg de zeolita en contacto con 10 mL de solución con concentración de 10 mg/L de iones fluoruro que se ajustaron a valores de pH entre 3 y 10. El tiempo de contacto fue hasta que se alcanzó el equilibrio con agitación constante y a 20° C, una vez transcurrido ese tiempo se filtraron las soluciones y se determinaron las concentraciones finales de iones fluoruro en la fase líquida.

2.6 Efecto de la temperatura

Para estudiar el efecto de la temperatura se realizaron isotermas de sorción a 20, 30, 40 y 50°C, para cada prueba se pusieron en contacto 100 mg de zeolita modificada con 10 mL de soluciones de iones fluoruro con concentraciones de 2 a 20 mg/L a un pH de 6 y 100 rpm.

2.7 Cinética de sorción

Para determinar el tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción se realizaron cinéticas de sorción, colocando en contacto 100 mg de material zeolítico modificado con 10 mL de una solución con concentración 10 mg/L de iones fluoruro. Se mantuvieron en agitación durante diferentes tiempos de contacto comprendidos entre 0.25 y 72 horas a 20°C. Una vez concluido cada tiempo las muestras se separaron por decantación y en las fases líquidas se analizaron las concentraciones de iones fluoruro.

2.8 Isotherma de sorción

Una muestra de 100 mg de material zeolítico se puso en contacto con 10 mL de solución de iones fluoruro con concentraciones de 2 a 20 mg/L. Las mezclas se mantuvieron en agitación hasta que se alcanzó el equilibrio a 20 °C, al finalizar el tiempo se filtraron y la fase líquida fue analizada para determinar la concentración de iones fluoruro. Es importante mencionar que todos los datos obtenidos fueron tratados con modelos de la literatura para determinar los parámetros fisicoquímicos.

2.9 Experimentos de adsorción en agua potable

La muestra de agua de estudio fue recolectada de la red de agua potable del estado de Zacatecas, México. Se transportó en un envase de polietileno de 5L a 4°C como lo indica la norma NOM-014-SSA1-1993. La muestra presentó un pH de 7.88 y una conductividad eléctrica de 1532 $\mu\text{mhos/cm}$. Se tomaron muestras de 10 mL de agua con un pH ajustado a 6 y se pusieron en contacto durante nueve horas con una muestra de zeolita de entre 10 y 130 mg.

2.10 Cuantificación de iones fluoruro

Para determinar la concentración de los iones se empleó un electrodo selectivo de iones F^- , se realizó una curva de calibración a partir de una solución estándar de 100 mg/L y a partir de esta se realizaron diluciones para obtener la curva, las diluciones se trataron con una solución TISAB II como buffer para ajustar la fuerza iónica.

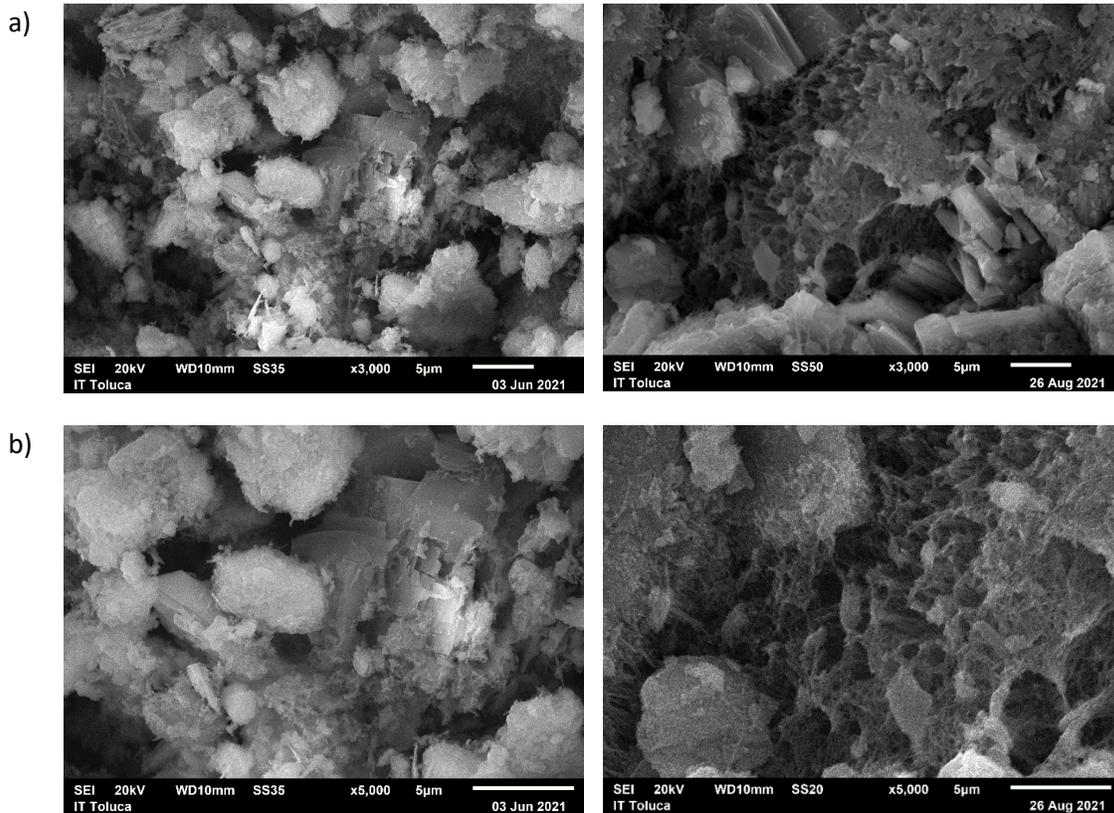
2.11 Análisis y discusión de resultados

Todos los datos obtenidos en la experimentación fueron recabados y tratados mediante un análisis estadístico empleando el software OriginLab para obtener una correcta interpretación a los datos obtenidos.

3. RESULTADOS

3.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la figura 8.1, se presentan las micrográficas obtenidas de la clinoptilolita natural, en ellas se pueden observar algunas partículas en forma de láminas y sarcófagos de diferentes tamaños, una morfología que coincide con lo reportado en la literatura (Montes *et al.*, 2015).



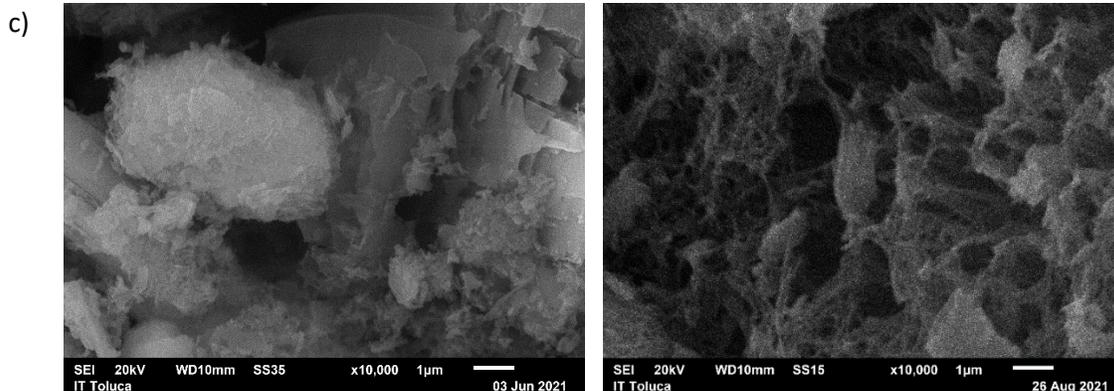


Figura 3.1 Micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido de la zeolita natural (izquierda) y la zeolita modificada (derecha) con una ampliación de a) 3,000x, b) 5,000x y c)10,000x

Ya que el análisis se realizó en un microscopio con detector de energía dispersiva también fue posible determinar la composición química de las muestras, en la tabla 3.1 se observan los resultados cuantitativos del porcentaje en peso de cada elemento presente.

Tabla 3.1 Composición elemental de la clinoptilolita natural y modificada

Elemento	% Peso	
	Zeolita natural	Zeolita modificada
O	54.44 ± 1.6139	50.76 ± 1.1126
Na	1.70 ± 0.1900	4.08 ± 0.1044
Al	6.31 ± 0.5742	6.28 ± 0.3593
Si	33.55 ± 1.6681	32.10 ± 0.6458
C	4.00 ± 0.06225	6.78 ± 0.3124

La relación Si/Al de la muestra de zeolita natural es de 5.31 y para la zeolita modificada es de 5.11, valores que están ligeramente debajo del valor de 5.5 reportado en la literatura para zeolitas de tipo clinoptilolita (Hernández *et al.*, 2020). En la tabla 3.1 se observan, los porcentajes mayores corresponden a los elementos oxígeno, silicio y aluminio, los cuales son el componente principal de los tetraedros que conforman la estructura de la zeolita. Además, se observa un aumento en el elemento carbono, lo que indica que las cadenas de carbono del surfactante se adhirieron a la zeolita.

El aumento de carbono y la ligera diferencia entre las relaciones Si/Al de las muestras indica que la modificación se llevó a cabo de manera exitosa y que además fue un proceso superficial que no afectó la estructura interna del material.

3.2 Punto de carga cero (PCC)

El valor de punto de carga cero determinado para el material zeolítico modificado fue de 7.06, en la tabla 3.2 se muestran los datos obtenidos durante las pruebas realizadas, se muestra la cantidad de zeolita agregada a cada vaso, el pH inicial al que fue ajustado dicha muestra, el pH final que se obtuvo una vez transcurridas las 24 horas y finalmente se muestra el Δ pH calculado.

Tabla 3.2 Valores de pH obtenidos para la determinación del punto de carga cero

Muestra	pH inicial	pH final	ΔpH (final-inicial)
1	2.15	2.98	0.83
2	3.03	6.41	3.38
3	4.05	6.34	2.29
4	5.11	6.91	1.8
5	6.09	7.07	0.98
6	7.7	7.25	-0.45
7	7.97	7.36	-0.61
8	9.12	7.85	-1.27
9	10.15	7.33	-2.82
10	11.09	8.69	-2.4

En la figura 3.2 se observa la gráfica realizada para la obtención del punto de carga cero, en esta figura se presentan todos los puntos obtenidos en la medición del pH al ser graficados contra la diferencia del pH final menos el pH inicial.

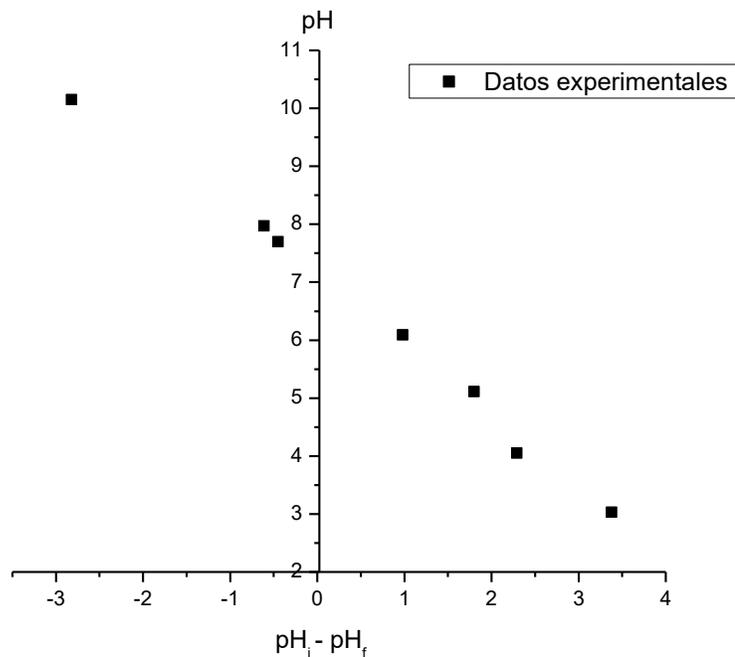


Figura 3.2 pH vs. ΔpH para la determinación del punto de carga cero.

Lo que se indica en la figura 3.2 es que el punto en el que se intercepta al eje Y la carga de la superficie positiva es igual a la negativa, es decir que la carga superficial neta es igual a cero, por lo tanto, la carga superficial será negativa a un pH mayor al punto de carga cero y será positiva a un pH menor al punto de carga cero, lo que resulta útil para la remoción de aniones como los iones fluoruro que presenta una carga negativa (Markovic *et al.*, 2017).

3.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Este análisis permite identificar los grupos funcionales presentes en la muestra, a continuación, se presenta la figura 3.3 en la que se puede observar el espectro obtenido para la zeolita natural y la zeolita modificada, donde existen bandas en 3838 y 3730 cm^{-1} , relacionadas con la vibración de estiramiento del enlace O-H

(Hosseini-fard, 2020), también se puede observar una banda en 3618 cm^{-1} , relacionada con el enlace Si-OH-Al (Dávila, 2018), la banda observada en 1684 cm^{-1} es asignada a la vibración de flexión del enlace H-O-H debido a agua (Dimas, 2020), por último, la banda observada en 982 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace Si-O presente en la unidad estructural primaria del tetraedro SiO_4 (Hosseini-fard, 2020). Por otra parte, en el espectro para la zeolita modificada se observa un pico en 1240 cm^{-1} relacionado al enlace Al-O de la unidad estructural primaria de la zeolita y también se observa la aparición de dos picos más, en 2927 y 1485 cm^{-1} , la primera de estas, relacionada con las vibraciones de estiramiento del CH_2 de los compuestos alifáticos en el surfactante HDTMA y la segunda corresponde a las vibraciones de estiramiento C-H (Hosseini-fard, 2020), ambos picos pueden confirmar la presencia del surfactante en la zeolita, lo que coincide con los resultados obtenidos en la microscopia electrónica de barrido, confirmando la modificación.

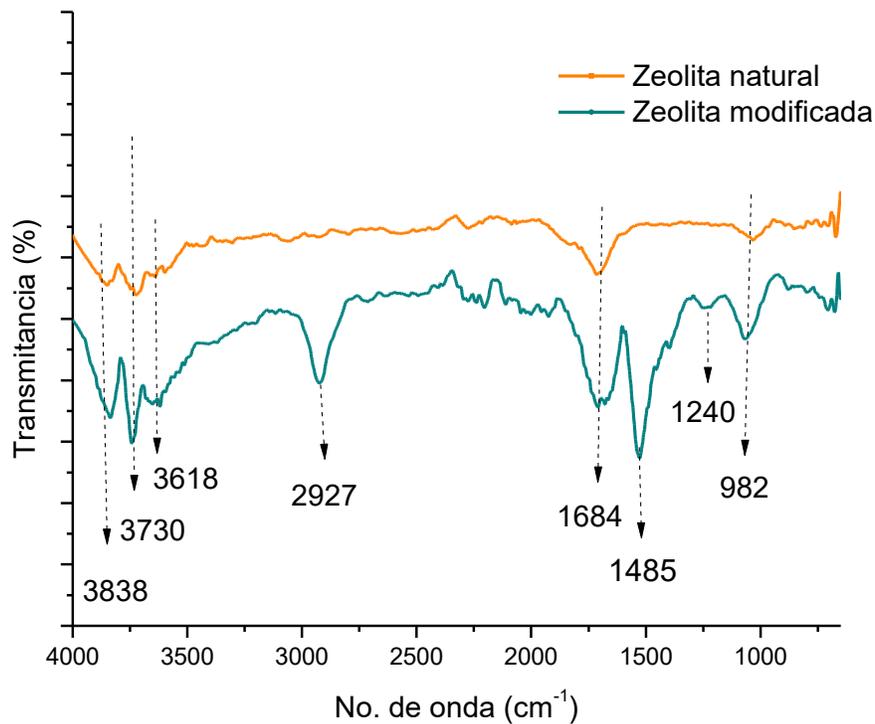


Figura 3.3 Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier correspondiente a la zeolita natural y modificada

3.4 Difracción de rayos X (XRD)

Los componentes de la zeolita modificada y sódica se obtuvieron al comparar los difractogramas obtenidos con los patrones de difracción presentes en las tarjetas JCPDS, en la figura 3.4 se muestra el difractograma obtenido para la zeolita sódica.

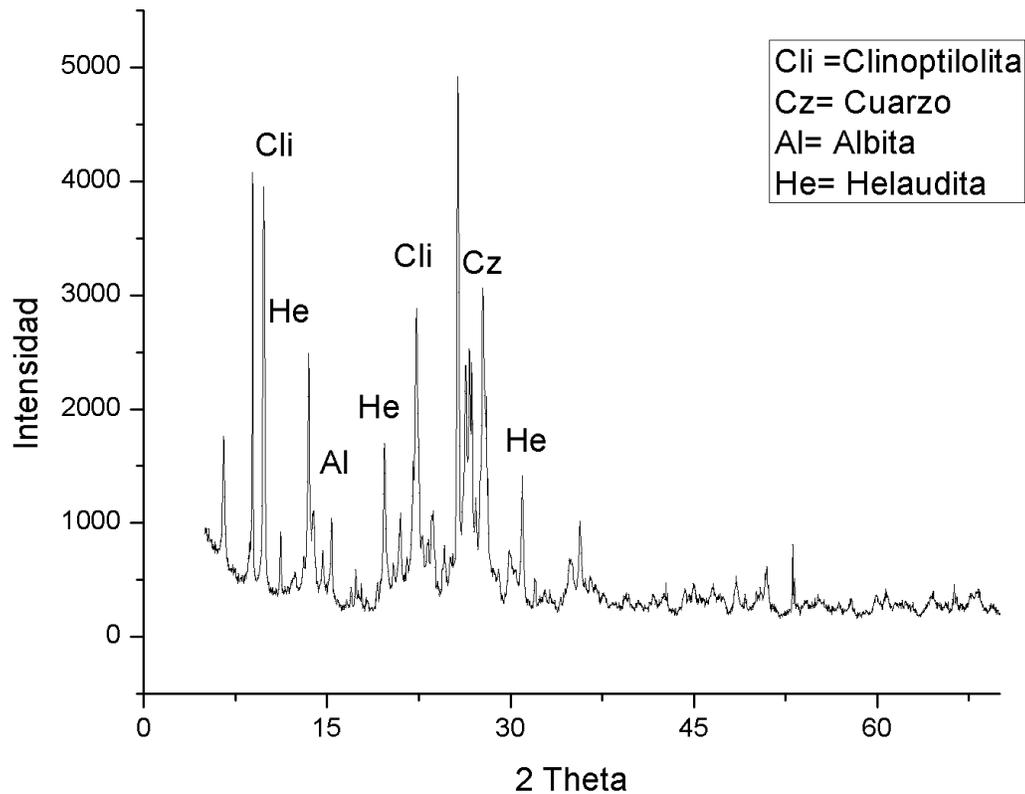


Figura 3.4 Difractograma de la zeolita sódica

En la figura 3.4 se presentan picos correspondientes al patrón de difracción de una clinoptilolita cuyos picos principales se ubican en 9.8° (0 2 0) y 11.1° (2 0 0) de acuerdo a la tarjeta PDF 44-1398 (Saadat & Nezamzadeh-Ejhieh, 2016), al igual que los picos correspondientes al cuarzo presentes principalmente en 20.83° (1 0 0) y 26.644° (1 0 1) de acuerdo al archivo PDF 05-0490 (Nezamzadeh-Ejhieh & Tavakoli-Ghinani, 2014), a la albita con picos característicos en 13.76° (0 2 0) y 13.92° (0 0 1) correspondientes a la tarjeta PDF 10-0393 y finalmente, se presentan picos característicos de la helaudita, presentes en 7.45° (1 1 0) y 9.91° (0 2 0) de la tarjeta PDF 75-1712.

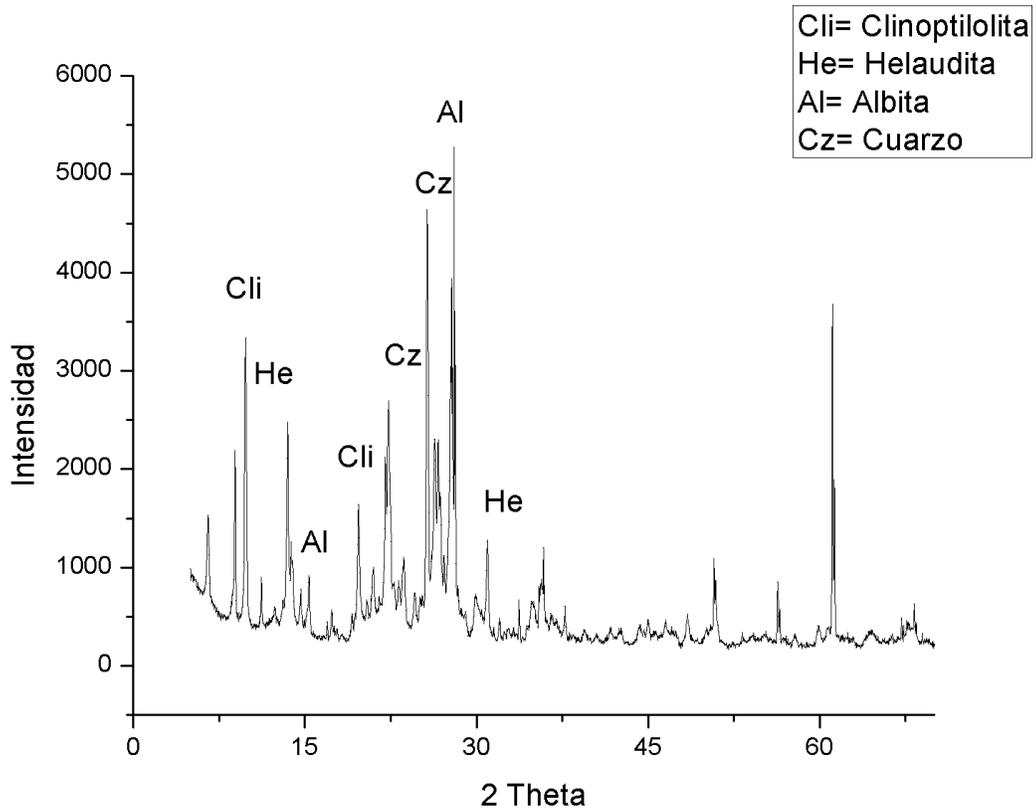


Figura 3.5 Difractograma de la zeolita modificada

Para la figura 3.5 al igual que en la figura anterior, se observan picos que coinciden con el patrón de difracción de la clinoptilolita, al cuarzo, a la albita y a la helaudita. Los componentes principales encontrados en las zeolitas modificada y sódica se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Componentes principales de los materiales zeolíticos

Componente	Tarjeta JCPDS	Formula química
Clinoptilolita-Ca	39-1383	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7) \text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita-Cs	44-1398	$\text{Cs}_{5.5}\text{K}_{0.4}(\text{Al}_7\text{Si}_{29}) \text{O}_{72} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Cuarzo	05-0490	SiO_2
Cuarzo	65-0466	SiO_2
Albita	19-1184	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Albita	10-0393	$\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_8$
Helaudita	13-0196	$\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Helaudita	75-1712	$(\text{Na} \cdot 26\text{K}_{0.89}\text{Ca}_{3.37}\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.03})$ $\text{Al}_{9.48}\text{Si}_{26.61}\text{O}_{72}(\text{H}_2\text{O})_{24.84}\text{H}_{1.03}$

3.5 Efecto del pH

La tabla 3.4, presenta los datos obtenidos al estudiar el efecto del pH en la remoción de iones fluoruro, se presenta el pH inicial de la solución y la capacidad de adsorción en el equilibrio.

Tabla 3.4 Condiciones experimentales para la determinación del efecto del pH en la remoción de iones fluoruro

pH inicial	Concentración residual (mg/L)		Remoción (mg/L)		q _e (mg/g)		q _e promedio (mg/g)
	A	B	A	B	A	B	
3.01	8.29	8.12	1.71	1.88	0.172	0.188	0.1803
4	4.52	4.44	5.48	5.56	0.548	0.5504	0.5492
4.96	4.44	4.28	5.56	5.72	0.556	0.572	0.564
6.01	4.2	4.2	5.8	5.8	0.5858	0.5918	0.5888
7.02	6.32	6.4	3.68	3.6	0.3643	0.3636	0.3639
8.12	7.55	7.06	2.45	2.94	0.2425	0.2969	0.2697
9.03	8.45	8.61	1.55	1.39	0.1504	0.1404	0.145
10.05	8.94	8.7	1.06	1.3	0.106	0.13	0.118
10.98	9.35	9.51	0.65	0.49	0.064	0.0494	0.0569

La figura 3.6 presenta el resultado de graficar el pH contra la capacidad de adsorción, como se observa la mayor remoción se obtiene en un pH entre 4 y 6 de acuerdo con el punto de carga 0, por debajo de un pH 7.06 la carga de la superficie

será positiva, lo que favorece la remoción del fluoruro y por encima de ese punto la carga superficial será negativa, lo que dificulta la remoción.

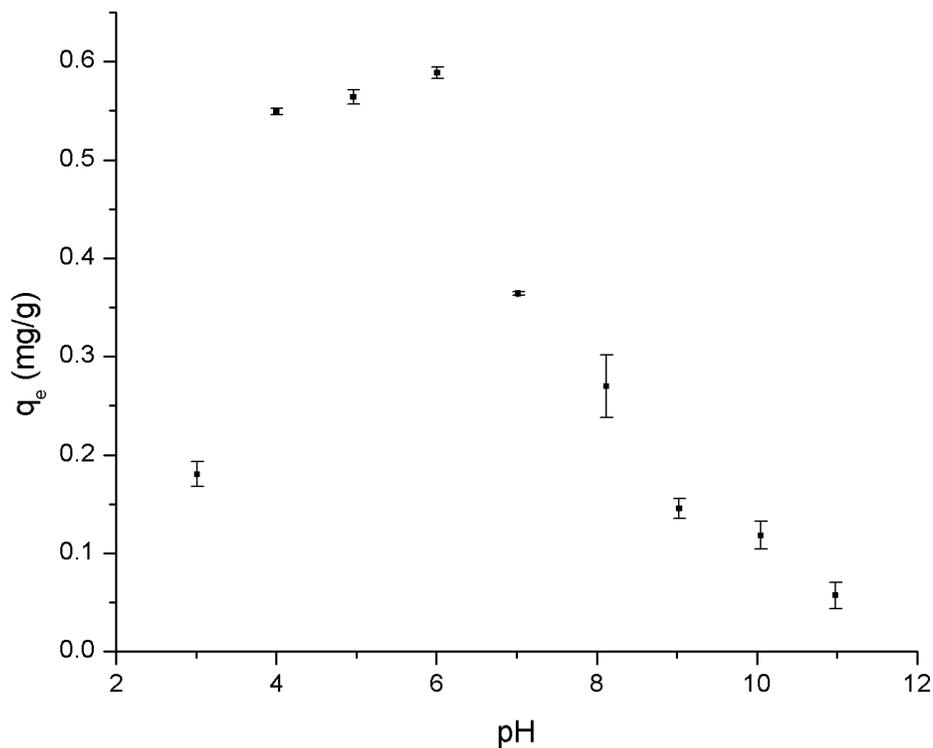


Figura 3.6 Efecto del pH en la remoción de iones fluoruro de la solución

3.6 Efecto de la temperatura

A continuación, se presentan los resultados obtenidos al estudiar la remoción de los iones fluoruro de la solución a 30°C, la tabla 3.5 presenta la concentración inicial, la concentración residual, la remoción lograda y la capacidad de adsorción al equilibrio obtenida.

Tabla 3.5 Condiciones experimentales para la determinación de la remoción de fluoruros a 30°C

Concentración inicial (mg/L)	Concentración residual (mg/L)		Concentración residual promedio (mg/L)	Remoción (mg/L)	q _e (mg/g)
	A	B			
2	0.3	0.5	0.4	1.6	0.16
4	1.1	1.3	1.2	2.8	0.28
6	2.1	2.2	2.15	3.85	0.385
8	3.2	3.1	3.15	4.85	0.485
10	4.36	4.2	4.28	5.72	0.572
12	5.4	5.2	5.3	6.7	0.67
14	6.4	6.3	6.35	7.65	0.765
16	7.8	7.6	7.7	8.3	0.83
18	9.1	9.2	9.15	8.85	0.885
20	10.9	11.2	11.05	8.95	0.895

Los datos presentados en la tabla 3.5, fueron ajustados a los modelos, como se observa en la figura 3.7, de acuerdo con las gráficas, el modelo con mejor ajuste es nuevamente el de Langmuir, manteniendo la tendencia de los resultados obtenidos a 20°C.

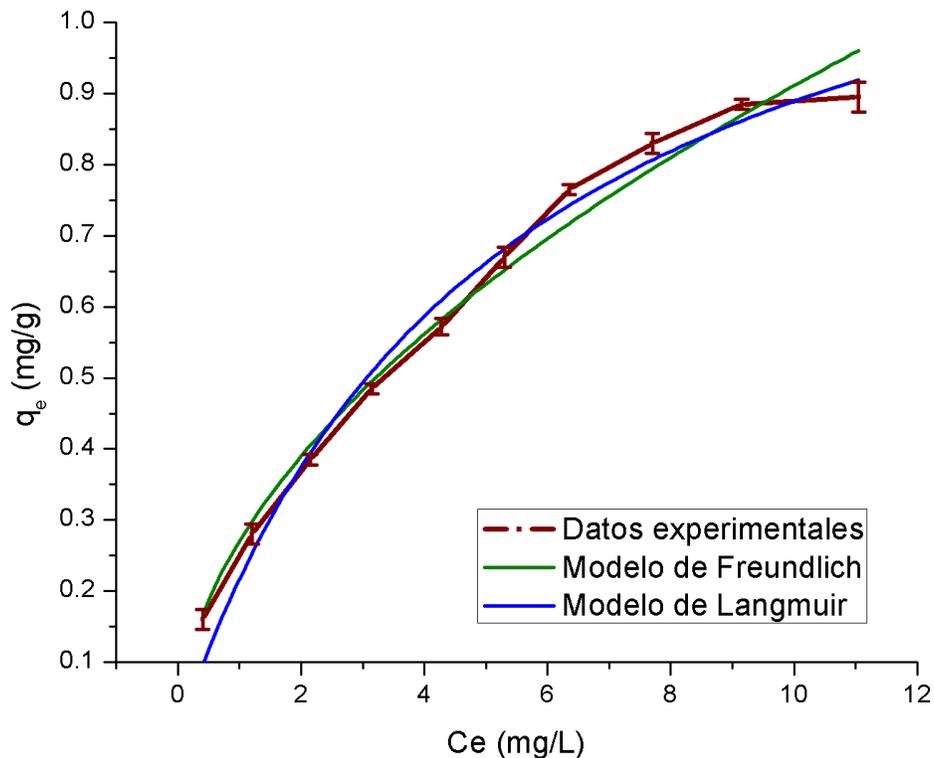


Figura 3.7 Ajuste de los datos experimentales a los modelos de Langmuir (azul) y Freundlich (verde) a 30°C.

En la figura 3.7 se muestra que el comportamiento se describe como una multicapa ya que no se presenta una formación de una meseta, lo que indicaría la formación de una monocapa en la superficie del material zeolítico, algo que se confirma al observar los parámetros presentados en la tabla 3.6, el coeficiente de correlación entre ambos modelos es muy similar, sin embargo al observar las barras de error presentes en la figura se denota que no se ha formado una meseta, por el contrario aún existe un incremento, lo que indicaría que el modelo que más describe el proceso es el de Freundlich.

Tabla 3.6 Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 30°C

Modelo	Parámetro	
Langmuir	q_m (mg/g)	1.3543
	b (L/mg)	0.1911
	R^2	0.983
Freundlich	K (mg/g)	0.2703
	n	1.8949
	R^2	0.9825

A continuación, se enuncian los resultados obtenidos al estudiar la remoción de los iones de la solución a 40°C, la tabla 3.7 que presenta la concentración inicial, la concentración residual, la remoción lograda y la capacidad de adsorción al equilibrio obtenida.

Tabla 3.7 Condiciones experimentales para la determinación de la remoción de fluoruros a 40°C

Concentración inicial (mg/L)	Concentración residual (mg/L)		Concentración residual promedio (mg/L)	Remoción (mg/L)	q_e (mg/g)
	A	B			
2	0.5	0.3	0.4	1.6	0.16
4	1	1.2	1.1	2.9	0.29
6	1.9	2.1	2	4	0.4
8	3.2	3.15	3.15	4.85	0.485
10	4.36	4.28	4.28	5.72	0.572
12	5.2	5.1	5.15	6.85	0.685
14	6.3	6.1	6.2	7.8	0.78

Tabla 3.7 Condiciones experimentales para la determinación de la remoción de fluoruros a 40°C (continuación)

Concentración inicial (mg/L)	Concentración residual (mg/L)		Concentración residual promedio (mg/L)	Remoción (mg/L)	q _e (mg/g)
	A	B			
16	7.7	7.4	7.55	8.45	0.845
18	9.1	9	9.05	8.95	0.895
20	11.1	11	11.05	8.95	0.895

En la figura 3.8 se presentan las gráficas obtenidas después de que los datos fueron ajustados a los modelos, como se observa el modelo de mayor ajuste también es el modelo de Langmuir, sin embargo, se observa una variación mínima en las barras de error, además se presenta una q_e a 10 mg/L similar a la obtenida a 30°C.

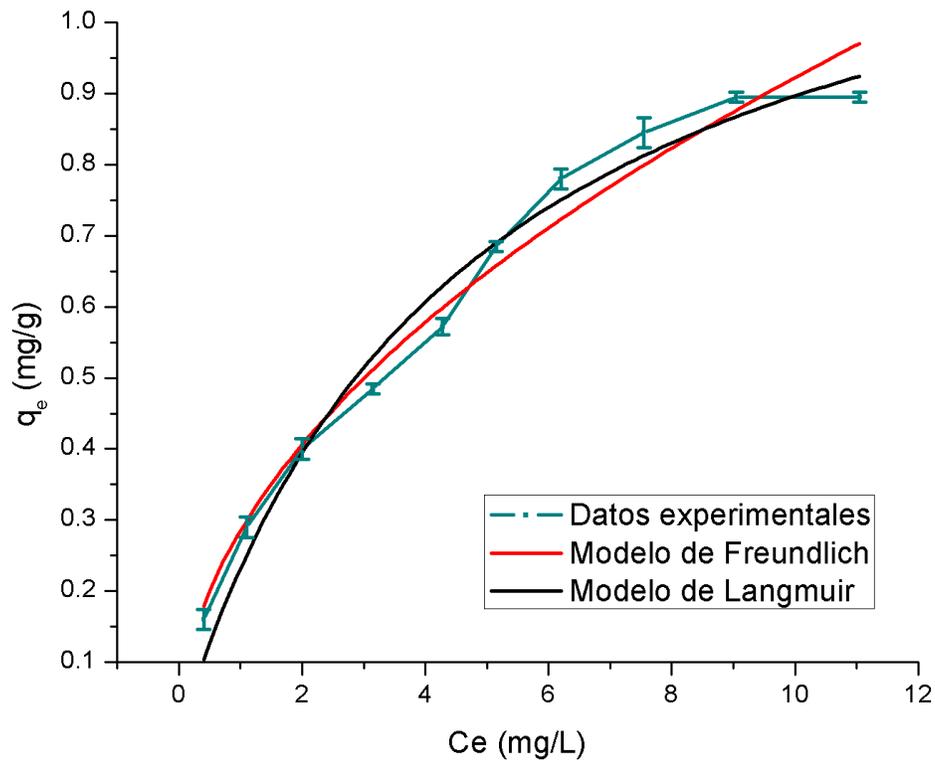


Figura 3.8 Ajuste de los datos experimentales a los modelos de Langmuir (negro) y Freundlich (rojo) a 40°C.

En la tabla 3.8 se muestran los parámetros obtenidos al ajustar a los modelos, siendo el modelo de Langmuir, el que tiene mejor ajuste, lo que indica que el mecanismo de adsorción se lleva a cabo mediante la formación de una monocapa.

Tabla 3.8 Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 40°C

Modelo	Parámetro	
Langmuir	q_m (mg/g)	1.3150
	b (L/mg)	0.2143
	R^2	0.9753
Freundlich	K (mg/g)	0.2853
	n	1.9625
	R^2	0.9744

Los siguientes resultados corresponden a los obtenidos en la remoción de iones a 50°C, la tabla 3.9 presenta la concentración inicial, la concentración residual, la remoción lograda y la capacidad de adsorción al equilibrio obtenida.

Tabla 3.9 Condiciones experimentales para la de la remoción de fluoruros a 50°C

Concentración inicial (mg/L)	Concentración residual (mg/L)		Concentración residual promedio (mg/L)	Remoción (mg/L)	q_e (mg/g)
	A	B			
2	0.6	0.4	0.5	1.5	0.15
4	1.1	1.3	1.2	2.8	0.28
6	1.9	1.8	1.85	4.15	0.415
8	3.2	3.1	3.15	4.85	0.485
10	4.28	4.2	4.24	5.76	0.576
12	5.2	5.4	5.3	6.7	0.67
14	6.3	6.5	6.4	7.6	0.76

16	7.8	7.8	7.8	8.2	0.82
18	9.3	9.2	9.25	8.75	0.875
20	10.7	11.1	10.9	9.1	0.91

Al igual que los datos anteriores estos fueron ajustados a los modelos, la figura 3.9 muestra los modelos de Langmuir y Freundlich comparados con los datos experimentales obtenidos, cabe destacar que a diferencia de las dos isothermas anteriores esta presenta un ligero crecimiento siendo que la q_e a 10 mg/L es de 0.576, lo que la convierte en la mayor q_e obtenida.

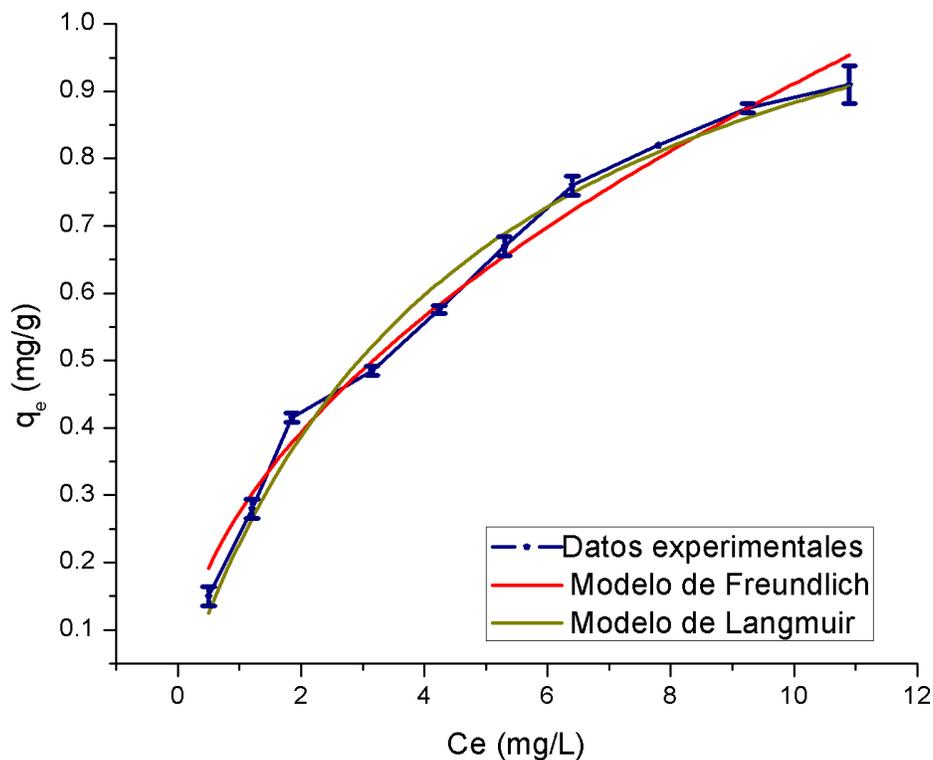


Figura 3.9 Ajuste de los datos experimentales a los modelos de Langmuir (verde) y Freundlich (rojo) a 50°C.

En la tabla 3.10 presenta los parámetros obtenidos, cabe destacar que esta es la isoterma con mayor coeficiente de correlación, aunque son similares entre sí, en esta ocasión nuevamente las barras de error denotan un cambio importante, lo que descartaría la formación de una meseta y por tanto de un ajuste al modelo de Langmuir.

Tabla 3.10 Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción a 50°C

Modelo	Parámetro	
Langmuir	q_m (mg/g)	1.2966
	b (L/mg)	0.21351
	R^2	0.98721
Freundlich	K (mg/g)	0.27456
	n	1.9192
	R^2	0.9856

La figura 3.10 presenta las isotermas a diferente temperatura, como se observa la que tiene una menor remoción es la de 20°C y aunque la q_e es mayor a 50°C en la figura se puede apreciar que la tendencia de dicha isoterma queda por debajo de la de 40°C, sin embargo, al observar el coeficiente de correlación de cada isoterma se puede apreciar que el mejor ajuste lo tiene la isoterma a 50°C, es decir, existe un menor rango de error en este ajuste.

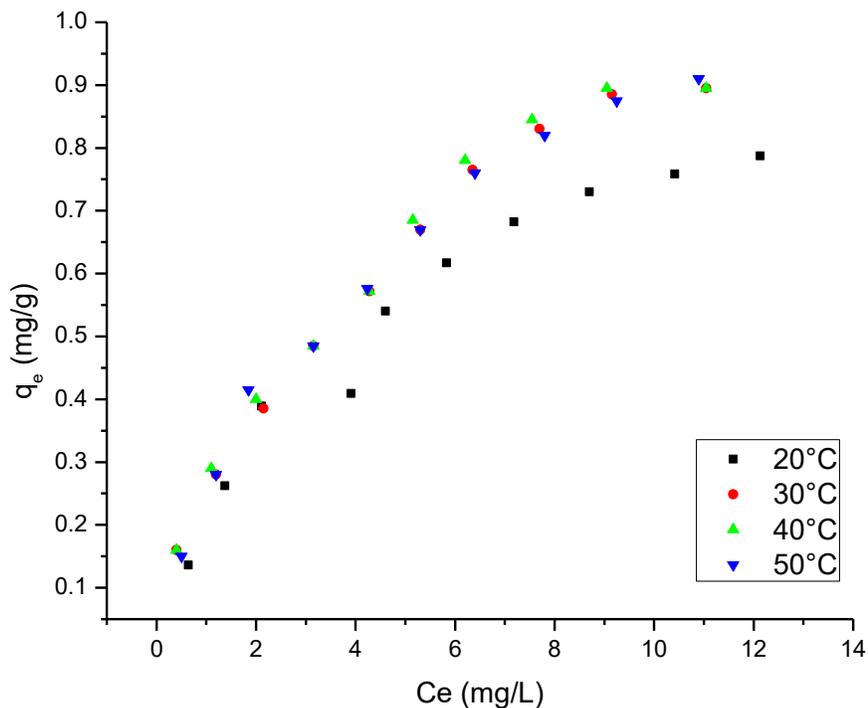


Figura 3.10 Isothermas de adsorción de iones fluoruro por el material zeolítico modificado a diferentes temperaturas.

3.7 Cinética de sorción

Antes de realizar cada experimento de sorción se realizó una curva de calibración ya que los resultados se obtuvieron empleando un electrodo selectivo que emite los resultados en milivoltios, utilizando una solución de 100 mg/L de iones fluoruro y realizando diluciones para obtener soluciones con una concentración de 0.5, 1, 2, 4 y 6 mg/L se obtuvo la gráfica de la figura 3.11.

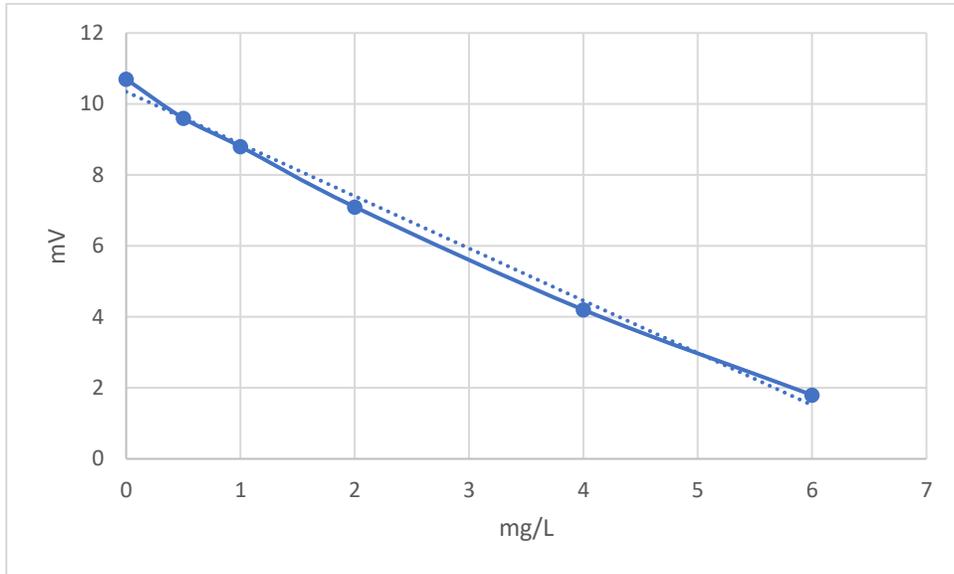


Figura 3.11 Curva de calibración

La figura 3.11 presenta la curva de calibración, los valores obtenidos en milivoltios fueron estimados en miligramos por litro mediante el uso de la interpolación lineal.

A continuación, se presenta la tabla 3.11 en la que se muestra un resumen de los datos obtenidos durante esta etapa, se presenta el tiempo de contacto, la masa de zeolita, la concentración inicial de la solución, las concentraciones residuales en miligramos por litro, la remoción obtenida y el promedio de la capacidad de adsorción en el tiempo (q_t).

Tabla 3.11 Condiciones experimentales para la determinación de las cinéticas de sorción

Tiempo (h)	Masa zeolita (g)		Concentración inicial (mg/L)		Concentración residual (mg/L)		Remoción (mg/L)		Capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g)		Promedio de la capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g)
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
0.25	0.099	0.1	10	10	9.92	10	0.08	0	0.0080	0	0.0040
0.5	0.1	0.101	10	10	9.02	9.02	0.98	0.98	0.098	0.0970	0.0975
0.75	0.1	0.1	10	10	8.78	8.86	1.22	1.14	0.122	0.114	0.118
1	0.099	0.098	10	10	8.2	8.2	1.8	1.8	0.1818	0.1836	0.1827
3	0.101	0.099	10	10	6.16	6.24	3.84	3.76	0.3801	0.3797	0.3799
6	0.101	0.099	10	10	5.42	5.36	4.58	4.64	0.4534	0.4686	0.4610
9	0.103	0.099	10	10	4.36	4.21	5.64	5.79	0.5475	0.5848	0.5662
12	0.1	0.1	10	10	4.36	4.27	5.64	5.73	0.564	0.573	0.5685
24	0.101	0.099	10	10	4.23	4.21	5.77	5.79	0.5712	0.5848	0.5780
48	0.101	0.101	10	10	4.28	4.27	5.72	5.73	0.5663	0.5673	0.5668
72	0.1	0.101	10	10	4.28	4.27	5.72	5.73	0.572	0.5673	0.5696

Con los datos anteriores se obtuvo la gráfica mostrada en la figura 3.12, en la que se observa que el tiempo al equilibrio es de nueve horas con una capacidad de adsorción al equilibrio experimental ($q_{e_{exp}}$) de 0.5662 mg/g. Los datos obtenidos en la tabla anterior fueron graficados en el programa OriginLab con el fin de ajustar los datos a los modelos cinéticos y realizar una comparación del ajuste de los datos a dichos modelos. En la figura 3.12 se observa la gráfica del modelo de pseudo primer orden, el modelo de pseudo segundo orden y el modelo de Elovich.

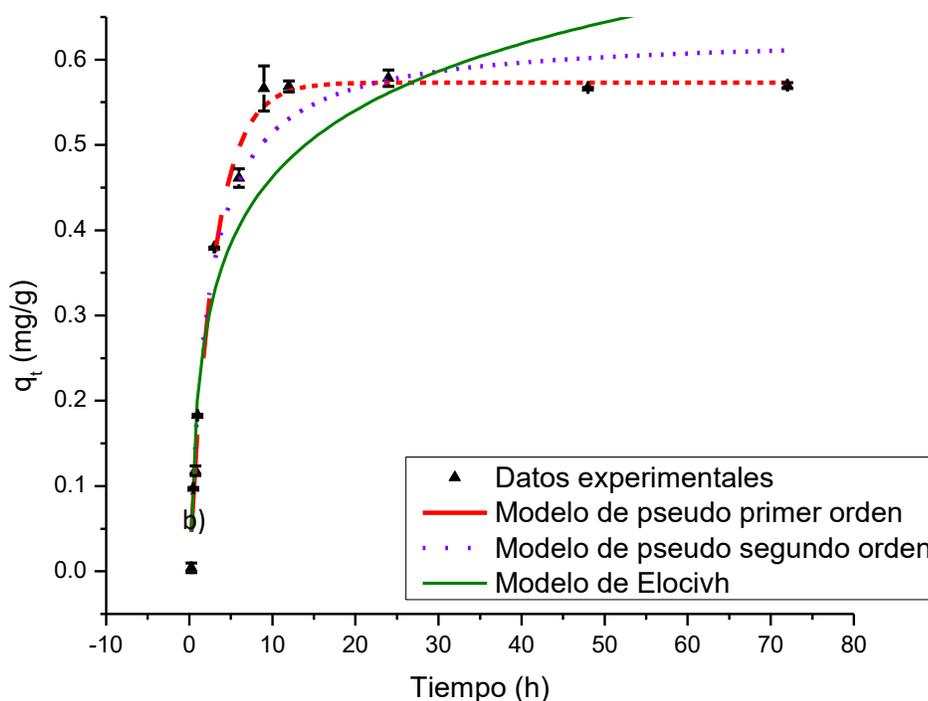


Figura 3.12 Ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y Elovich

La figura 3.12 muestra que los datos experimentales tienen un mayor ajuste al modelo de pseudo primer orden, en la tabla 3.12 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos y el coeficiente de correlación de cada modelo.

Tabla 3.12 Parámetros cinéticos obtenidos para la remoción de fluoruros

Modelo cinético	Parámetro	
Pseudo primer orden	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	0.5662
	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	0.57314
	K_1 (min^{-1})	0.3368
	R^2	0.99052
Pseudo segundo orden	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	0.5662
	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	0.63009
	K_2 (g/mg·h)	0.11128
	R^2	0.9695
Elovich	α (mg/g·h)	53.3810
	β (mg/g)	0.11281
	R^2	0.8894

Con los datos mostrados en la tabla 3.5 se deduce que tanto la q_e experimental como la q_e calculada para el modelo de pseudo primer orden son similares, esto aunado al coeficiente de correlación obtenido de 0.9905 muestran la cinética del proceso de adsorción se realizó a través de la formación de una monocapa en la superficie del material zeolítico modificado con el surfactante HDTMA esto debido a la suposición que hace este modelo donde a cada ion le corresponde un sitio de sorción del material adsorbente (Arcos, 2012).

3.8 Isotherma de sorción

En la tabla 3.13 se presentan los datos obtenidos durante estas pruebas experimentales, se muestra la concentración inicial, la concentración residual, la remoción lograda y la capacidad de adsorción al equilibrio obtenida.

Tabla 3.13 Condiciones experimentales para la determinación de las isotermas de sorción

Concentración inicial (mg/L)	Concentración residual (mg/L)		Concentración residual promedio (mg/L)	Remoción (mg/L)	q _e (mg/g)
	A	B			
2	0.6	0.6818	0.6409	1.3591	0.1359
4	1.5	1.2545	1.3777	2.6227	0.2622
6	2.23	1.99	2.11	3.89	0.389
8	4.11	3.709	3.9095	4.090	0.4090
10	4.5	4.7	4.6	5.4	0.54
12	5.42	6.24	5.83	6.17	0.617
14	7.14	7.22	7.18	6.82	0.682
16	8.53	8.53	8.7	7.3	0.73
18	10.25	10.58	10.415	7.585	0.7585
20	12.05	12.21	12.13	7.87	0.787

Los datos obtenidos y presentados en la tabla 3.13 fueron tratados con el programa OriginLab para ajustarlos a los modelos de Freundlich y Langmuir. La figura 3.13 presenta los datos experimentales ajustados a dichos modelos.

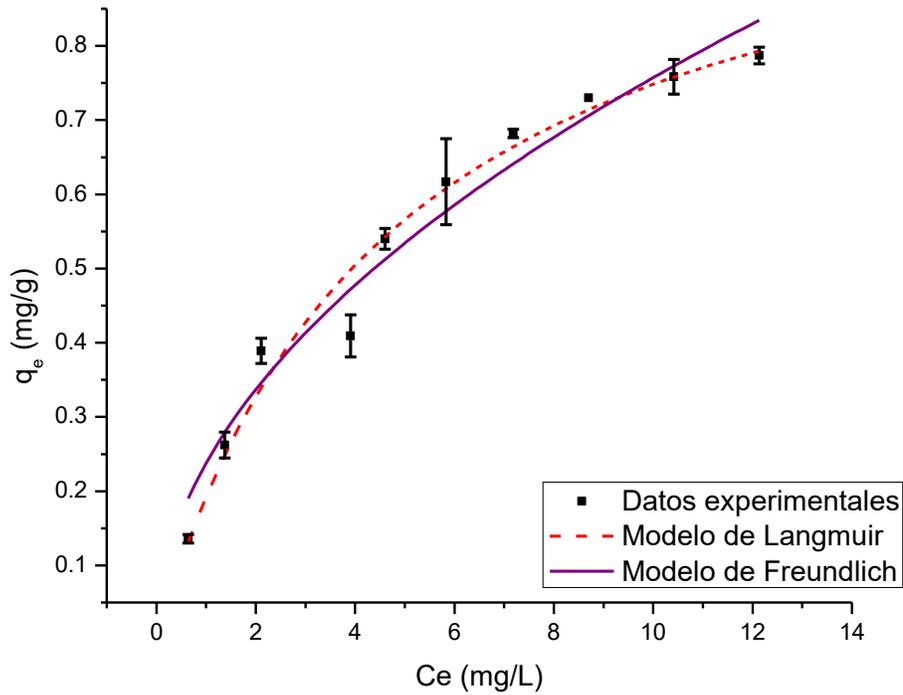


Figura 3.13 Ajuste de los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich

Como se observa en la tabla 3.14, los datos experimentales tuvieron un mejor ajuste al modelo de Langmuir, sin embargo, el modelo considera la presencia de una meseta que no se observa en la tendencia de los resultados por lo que el modelo considerado es Freundlich.

Tabla 3.14 Parámetros obtenidos en la isoterma de sorción

Modelo	Parámetro	
Langmuir	q_m (mg/g)	1.1033
	b (L/mg)	0.2105
	R^2	0.9716
Freundlich	K (mg/g)	0.2377
	n	1.9877
	R^2	0.9579

3.9 Experimentos de adsorción en agua potable

La zeolita modificada fue probada en una muestra de agua potable proveniente del estado de Zacatecas, la muestra presentó un pH de 7.88 y presentó una concentración inicial de 5.46 mg/L obtenida mediante la preparación de una curva de calibración.

La tabla 3.15 muestra la cantidad de zeolita agregada a cada muestra de agua natural y la remoción obtenida tras 9 horas de contacto, así como la q_e calculada para cada muestra.

Tabla 3.15 Parámetros obtenidos en la remoción de iones fluoruro de agua natural

Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)		Remoción obtenida (mg/L)	Masa de zeolita (mg)	Capacidad de remoción al equilibrio (mg/g)
	A	B			
5.46	5.3	5.1	0.26	10	0.26
5.46	4.7	4.4	0.91	30	0.3033
5.46	2.9	3.1	2.46	70	0.3514
5.46	2.3	2.15	3.23	90	0.3594
5.46	1.9	1.8	3.61	100	0.361
5.46	1.4	1.6	3.96	110	0.36
5.46	0.8	0.7	4.71	130	0.3623

La figura 3.14 presenta los resultados obtenidos en la experimentación, se graficó la capacidad de sorción al equilibrio contra la cantidad de zeolita agregada y como se observa, a mayor cantidad de zeolita existe una mayor remoción, esto debido a que existen más sitios activos que atraen iones, también se puede notar que después de la dosificación de 90 mg de zeolita ya no existe una diferencia considerable al continuar aumentando la cantidad de adsorbente.

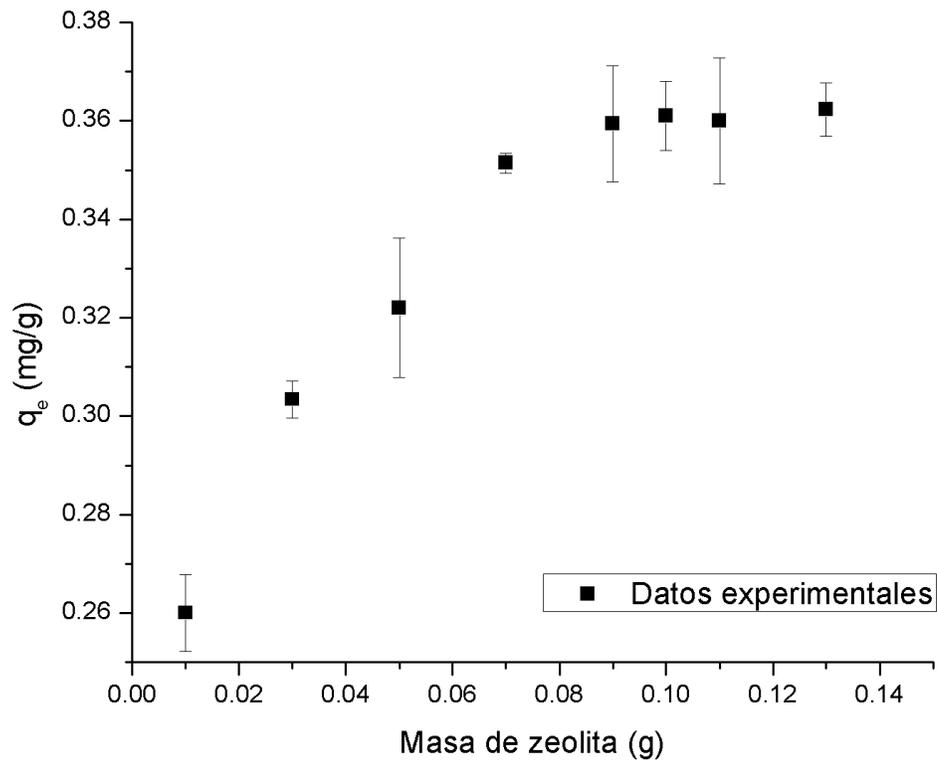


Figura 3.14 Efecto de la cantidad de zeolita en la capacidad de adsorción de iones presentes en agua natural

CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización por medio de microscopía electrónica de barrido y se determinó que la relación Si/Al de la muestra es de 5.31 para la zeolita natural y de 5.11 para la zeolita modificada. Además, fue posible detectar un aumento en el porcentaje en peso de carbono presente en ambas muestras, estos resultados indican que la modificación se llevó a cabo y que fue un proceso superficial.

El gráfico de punto de carga cero demuestra el punto donde la carga neta superficial es neutra, debido a que las cargas superficiales negativas y positivas son iguales, se encuentra a un pH de 7.06.

Siguiendo las suposiciones del modelo cinético de pseudo primer orden el ajuste a este modelo indica que la remoción del ion fluoruro se lleva a cabo mediante fisisorción.

El ajuste de los datos experimentales al modelo de Freundlich indica que el proceso de adsorción se realizó a través de la formación de una multicapa en la superficie del material zeolítico modificado.

El pH óptimo para la remoción de los iones fluoruros es entre 4 y 6 siendo la remoción es de 55.5 a 57.8% respectivamente a estas condiciones.

Al evaluar el efecto de la temperatura se encontró que la adsorción es similar entre los 20 y 50°C y que el modelo de Freundlich es el modelo que mejor se ajusta con un coeficiente de correlación de 0.9579, 0.9825, 0.9844 y 0.9856 para 20, 30, 40 y 50°C respectivamente.

Al evaluar el efecto de la cantidad de adsorbente en agua natural se concluye que a mayor cantidad de adsorbente existe una mayor remoción y que el mayor porcentaje de remoción alcanzado fue de 86.2% con una cantidad de 130 mg de zeolita concluyendo que el material modificado ofrece una alternativa en la remoción de iones fluoruro de agua natural.

REFERENCIAS

Aguilar, F. (2018). Problemática de la calidad del agua que abastece a la zona conurbada Zacatecas-Guadalupe. *Observatorio del desarrollo, temas críticos*, 7 No. 21, 86-90.

Alarcón, M., Martín, D., Gutiérrez, M., Reynoso, L., Martín, A., Olmos, M., Bundschuh, J. (2019). Co-occurrence, posible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the total environment*, 698.

Arcos, A. (2012). Síntesis y caracterización de un criogel a partir de quitosano y su estudio como adsorbente de iones Cu (II) en solución acuosa. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Toluca, México.

Arévalo, C. y Azuero, E. (2019). Modificación de zeolitas Y por tratamiento hidrotérmico. Tesis de licenciatura. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales, Colombia.

Barbería, E., Cárdenas, D., Suárez, M., Maroto, M. (2005). Fluoruros tópicos: Revisión sobre su toxicidad. *Estomatol Herediana*, 15, 86-92.

Bhatnagar, A., Kumar, E., Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from drinking water- A review. *Chemical engineering journal*, 171, 811-840.

Cabral, S. (2019). ZIF-67 como medio adsorbente de fluoruros en solución acuosa. Tesis de maestría. Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Corral, N. (2019). Adsorbentes modificados con óxidos de hierro y aluminio para la remoción de iones fluoruro de soluciones acuosas y agua de consumo humano. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Corral, N., Vilchis, A., Gutierrez, E., Solache, M. (2018). The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three mineral structures and their characterization. *Journal of fluorine chemistry*.

Cortés, R., Martínez, V., Solache, M., García, I. (2010). Evaluation of natural and surfactant-modified zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions. *Separation science and technology*, 39.

Cruz, S. (2018). Uso de carbonizados de huesos de peces pleco para la remoción de fluoruros en soluciones acuosas. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

Danilo, P. (2013). Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas. Tesis doctoral. Universidad Nacional del Litoral, Argentina.

Dávila, A. (2018). Identificación y cuantificación de fármacos por HPLC presentes en aguas residuales provenientes de un hospital y evaluación de su remoción con una clinoptilolita modificada con HDTMA. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Diaz, M. (2006). Órgano-minerales mexicanos (zeolíticos y arcillosos) como adsorbentes de fenol, contaminante del agua. Tesis doctoral. Centro de investigación en Materiales Avanzados, S.C., México.

Dimas, G., Martinez, A., Perez, A., Rivas, E., Montez, A., Flores, G., Sandoval, L., Suarez, S., De Haro, D. (2020). Removal of chromate anions and immobilization using surfactant-modified zeolites. *Journal of water process engineering*.

Dinari, S. y Eslami, F. (2020). Effect of clinoptilolite natural zeolite particles on the destabilization of the oil-in-water emulsion. *Colloid and interface science communications*, 37.

Flores, A. (2015). Estudios de equilibrio de adsorción de fluoruros sobre compositos a base de quitosano. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

González, A., Ingallinella, A., Pacini, V., Fernández, R., Sanguinetti, G., Quevedo, H. (2014). Remoción de arsénico (As) y fluoruros (F-) en aguas subterráneas mediante coagulación, adsorción y doble filtración. Cuadernos del Curiam, 20.

González, C. (2015). Estudio de marcadores de función renal en población expuesta a fluoruros, metales y plaguicidas en el estado de Aguascalientes. (Tesis de maestría) Universidad Autónoma de Aguascalientes, México.

He, J., Yang, Y., Wu, Z., Kong, L., Liu, J. (2020). Review of fluoride from water environment by adsorption. Journal of environment chemical engineering, 20.

Hernández, M., Paniagua, L., Torres, M. (2020) Caracterización de clinoptilolita para adsorción de CO₂. Revista internacional de desarrollo regional sustentable. (5) 592-599.

Hosseini-fard, S., Aroon, M., Dahrazma, B. (2020). Application of PVDF/HDTMA-modified clinoptilolite nanocomposite membranes in removal of reactive dye from aqueous solution. Separation and purification technology, 251.

Huizar, R., Carrillo., J., Juárez., F. (2015). Fluoruro en el agua subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México. Investigaciones geográficas, boletín, núm. 90 Instituto de geografía de México, 40-58.

Jiménez, M. (2004). Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Koteswara, R. y Mallikarjun, M. (2012). Effective low-cost adsorbents for removal of fluoride from water: a review. International Journal of Science and Research, 3, 358.

Lacson, F., Lu, M., Huang, Y. (2020). Fluoride-containing water: A global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management- An overview. *Journal of cleaner production*, 280.

Legese, S., Unni, B., Redi, M., Diaz, I., Tessema, M. (2017). Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants. *Environmental chemical engineering*.

López, M. (2013). Adsorción de arsénico y fluoruros en nanopartículas y su posterior separación del agua tratada. Tesis doctoral. Centro de investigación en materiales avanzados, S.C, México.

López, M., Alarcón, M., Irigoyen, J., Torres, L., Reynoso, L. (2019). Simultaneous removal of fluoride and arsenic from well water by electrocoagulation. *Science of total environment*, 678, 181-187.

Malin, A., Lesseur, C., Busgang, S., Curtin, P., Wright, R., Sanders, A. (2019). Fluoride exposure and kidney and liver function among adolescents in the United States: NHANES, 2013-2016. *Environment International*, 132.

Markovic, M., Dakovic, A., Rottinghaus, G., Kragovic, M. (2017) Adsorption of the mycotoxin zearalenone by clinoptilolite and phillipsite zeolites treated with cetylpyridinium surfactant. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*.

Martínez, J. (2015). Obtención de zeolitas utilizando líquidos iónicos como agentes directores de estructura. Tesis doctoral. Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla, España.

Meenakshi y Maheshwari, R. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 456-463.

Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B., Dion E., Giles, B., Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of environmental management*, 91, p. 67- 77.

Montes, A., Fuentes, N., Perera, O., Castruita, G., García, S., García, M. (2015). Clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales* 28 (I) 5-11.

Montiel, A., Balcázar, M., Fernández, V., Morales, J., Varela, J. (2012). Eliminación de flúor en agua potable utilizando zeolita natural (clinoptilolita). *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*. 15 (2), 10-14.

Morante, F. (2004). Las zeolitas de la costa de Ecuador (Guayaquil): Geología, caracterización y aplicaciones. Tesis de licenciatura. Universidad Politécnica de Madrid, España.

Nabbou, N., Belhachemi, M., Boumelik, M., Merzougui, T., Lahcene, D., Harek, Y., Zorpas, A. (2018). Removal of fluoride from groundwater using natural clay (kaolinite): Optimization of adsorption conditions. *Comptes rendus chimie*, 22, 105-112.

Naghash, A. & Nezamzadeh- Ejhieh, A. (2015). Comparison of the efficiency of modified clinoptilolite with HDTMA and HDP surfactants for the removal of phosphate in aqueous solutions. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 31, 185- 191.

Nanayakkara, S., Senevirathna, S., Harada, K., Chandrajith, R., Nanayakkara, N., Koizumi, A. (2020). The influence of fluoride on chronic kidney disease of uncertain aetiology (CKDu) in Sri Lanka. *Chemosphere*, 257.

Pamila, I. (2019). Remoción de arsénico y flúor del agua subterránea de Chihuahua mediante hidrogeles de quitosano sintetizados con radiación gamma. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Chihuahua, México.

Pinedo, S. (2010). Remoción del colorante azul 1 de soluciones acuosas utilizando zeolita férrica. Tesis de licenciatura. Instituto Tecnológico de Toluca, México.

Piñón, M., Payán, G. Pérez, A. (2013). Eliminación de flúor en agua potable. Flúor y arsénico en agua de consumo humano: retos y perspectivas. Centro de investigación en materiales avanzados, 58-60. ISBN: 978-607-8272-11-2.

Rahmani, S. & Rezaei, M. (2020). Toxicity of fluoride on isolated rat liver mitochondria. Journal of fluoride Chemistry.

Reyes, S. (2017). Evaluación de la capacidad de sorción de un material pirolizado en un sistema binario de verde malaquita-amarillo 5 en solución acuosa. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Rivera, A. (2003). Caracterización de materiales de origen zeolítico con potencial aplicación farmacéutica. Tesis doctoral. Universidad de La Habana, Cuba.

Rivera, M. y Martín, A. (2011). Análisis técnico y económico de tecnologías para remoción de fluoruros. (Proyecto interno) Coordinación de tratamiento y calidad del agua, subcoordinación de potabilización. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México.

Rodríguez, I. (2019). Síntesis y caracterización de hidrogeles y xerogeles para la remoción de bromuros y fluoruros de soluciones acuosas. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

Rojas, A. (2012). Dirección de estructuras en la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, España.

Ruiz, L. (2018). Determinación de la cinética de adsorción de cloruros en vertimientos del sector agrícola cultivos energéticos, sobre carbón activado comercial. Tesis de licenciatura. Fundación Universidad de América, Colombia.

Ruiz, R. (2017). Remoción de flúor en agua mediante adsorción en suelos residuales. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

Sampedro, J. (2018). Remoción de flúor en agua con zeolitas naturales mexicanas. Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Sánchez, L. (2018). Empleo de zeolitas en procesos de adsorción y separación de hidrocarburos de cadena corta. Tesis doctoral. Instituto de Tecnología Química, España.

Sánchez, V., Quiroz, J., Leyva, R., Cota, O., Leyva, J., García, D., Ramírez, R., Cruz, M. (2019). Adsorción de trihalometanos en solución acuosa utilizando zeolita natural modificada. *Revista de ciencias biológicas y de la salud*. (21) 123-128.

Saucedo, B., De Haro, D., González, L., Reynel, H., Rivera, J. (2017). Fluoride adsorption from aqueous solution using a protonated clinoptilolite and its modeling with artificial neural network- based equations. *Journal of fluorine chemistry*, 204, 98-106.

Savari, A., Hashemi, S., Arfaeinia, H., Dobaradaran, S., Froutan, R., Mahvi, A., Fouladvand, M., Sorial, G., Farjadfard, S., Ramavandi, B. (2020). Physicochemical characteristics and mechanism of fluoride removal using powdered zeolite-zirconium in modes of pulsed continuous sonification and stirring. *Advanced Powder Technology*.

Solís, J. (2013). Adsorción de colorante amarillo 5 tartracina en compuestos tipo hidrotalcita Mg/Al y Mg/Al/F. Tesis de licenciatura. Instituto Politécnico Nacional, México.

Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X., Xu, J. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III). *Desalination*, 277, 121- 121.

Teutli, 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.

Teutli, A. (2014). Estudio comparativo de adsorbentes para la remoción de iones fluoruro del agua de uso y consumo en México. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Tiwari, K., Krishan, G., Prasad, G., Mondal, N., Bhardwaj, V. (2020). Evaluation of fluoride contamination in groundwater in a semi-arid region, Dausa District, Rajasthan, India. Groundwater for sustainable development.

Torres, J. (2005). Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azoicos como contaminantes del agua. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Vázquez, G. (2016). Sorción simultanea de iones fluoruros y arsénico (V) en un material de origen natural modificado con hierro y aluminio. Tesis doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Velasco, A. (2016). Asociación entre fluorosis dental y densidad mineral ósea en personas adultas de Hermosillo, Sonora. Tesis de maestría. Centro de investigación en alimentación y desarrollo, A.C, México.

Velázquez, G., Olgún, M., Solache, M., Fall, C. (2017). Journal of fluorine chemistry, 202, 41-53.

Veliz, M. (2007). Preparación de zeolitas sintéticas modificadas orgánicamente para la remoción de nitritos y nitratos en agua. Tesis de licenciatura. Universidad Central de Venezuela, Venezuela.

Wang, S. y Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chemical engineering journal, 156, 11-24.