



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ADSORBENTES MODIFICADOS CON ÓXIDOS DE
HIERRO Y ALUMINIO PARA LA REMOCIÓN DE IONES
FLUORURO DE SOLUCIONES ACUOSAS Y AGUA DE
CONSUMO HUMANO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA

M. en C. NORMA GISELA CORRAL CAPULIN

DIRIGIDA POR:

**DR. MARCOS JOSÉ SOLACHE RÍOS
DRA. EDITH ERIELIA GUTIÉRREZ SEGURA
DR. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NÉSTOR**



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO ENERO DE 2019

El presente trabajo se desarrolló en las instalaciones del Departamento de Química de la Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), como parte del proyecto CB-505 y del proyecto CONACyT 254665, así como en el Laboratorio de Ciencias Ambientales de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México y en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, con el apoyo de la beca CONACyT No. 415136.

El proyecto de investigación con título “Adsorbentes modificados con óxidos de hierro y aluminio para la remoción de iones fluoruro de soluciones acuosas y agua de consumo humano”, fue registrado ante la Secretaria de Investigación y Estudios Avanzados con el número DCAAM116. El proyecto se inscribe en la línea de investigación de Prevención, Control y Efectos de la Contaminación del Área de Calidad Ambiental del Programa de Posgrado en Ciencias Ambientales de la Universidad Autónoma del Estado de México.

RESUMEN

En el presente trabajo se emplearon 3 geomateriales para evaluar la adsorción de iones F^- en soluciones acuosas y agua de consumo humano en sistemas por lotes y de flujo continuo. Los materiales empleados fueron: clinoptilolita (C), montmorillonita (M) y pumita (P), los minerales fueron modificados con iones Fe^{3+} y Al^{3+} y calentados a temperaturas de 200, 500 y 800 °C, con el objeto de mejorar sus propiedades texturales y afinidad hacia los iones F^- . Con base en lo anterior, 39 modificaciones fueron obtenidas, las cuales se caracterizaron por: termogravimetría (TG) y calorimetría de barrido diferencial (DSC), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de energía de rayos X (EDS), área específica por el método BET y se determinaron los puntos de carga cero (pcc). Posteriormente, experimentos de adsorción en un sistema por lotes fueron llevados a cabo con el fin de obtener las capacidades de remoción de cada material y evaluar la lixiviación de iones Fe^{3+} y Al^{3+} a partir de los materiales modificados. Con base en estas pruebas preliminares se seleccionaron los materiales con los mejores rendimientos y menores índices de lixiviación. Los materiales seleccionados fueron: C-Fe, C-Fe 200, C-Al 200, M, M-Fe 200 y P-Al 200, sobre los cuales se realizaron pruebas de adsorción en sistema batch en función de las variables tiempo, pH inicial y concentración inicial del adsorbato. Los resultados experimentales obtuvieron un buen ajuste al modelo de pseudo-segundo orden el cual asume una interacción de tipo química entre adsorbato y adsorbente. En el caso de las isotermas, los materiales C-Fe y M-Fe 200 se ajustaron adecuadamente al modelo lineal en el que la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la concentración inicial de iones F^- . El sistema C-Fe 200 fue adecuadamente descrito por el isoterma de Freundlich, modelo que sugiere una adsorción en multicapas, mientras que los materiales C-Al 200, M y P-Al 200 presentaron una mejor correlación al modelo de Sips, que hace referencia a una adsorción de tipo química sobre superficies heterogéneas. Las capacidades de remoción de los materiales evaluadas presentaron el siguiente orden decreciente: $M > C-Al\ 200 > C-Fe > C-Fe\ 200 \approx M-Fe\ 200$.

Se colectaron 5 muestras de agua natural en las los municipios de Chihuahua, Ojocaliente zona 1, Ojocaliente zona 2, San Luis Potosí y Santa María del Río, en las cuales se encontraron concentraciones de iones F^- de 2.02, 3.37, 3.54, 1.95 y 1.44 mg/L, respectivamente y sobre las cuales se realizaron pruebas de cinéticas e isotermas de adsorción en un sistema por lotes, empleando como materiales adsorbentes a C-Fe, M y M-Fe 200, materiales que presentaron una mayor estabilidad y capacidad de adsorción. En forma general se observó que los adsorbentes presentaron un decremento considerable en su capacidad de remoción con respecto a las pruebas en soluciones acuosas, debido a

una menor concentración del adsorbato en solución y a la competencia de las especies F^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- por los sitios activos de los adsorbentes.

Se realizaron pruebas de adsorción en un sistema continuo variando las velocidades de flujo volumétrico en la alimentación y el radio interno de la columna, empleando 20 g de C-Fe, como material de empaque. Los resultados obtenidos indicaron que el flujo tiene un efecto considerable en el tiempo de retención y eficiencia de la columna, los datos experimentales presentaron un buen ajuste al modelo de dosis-respuesta.

ABSTRACT

In the present work three different modified and natural materials were studied for fluoride removal from aqueous solutions. The materials employed were: clinoptilolite (C), montmorillonite (M) and pumice (P), the minerals were modified with Fe^{3+} and Al^{3+} and heated at temperatures of 200, 500 and 800 °C. They were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), specific surface area by Branauer Emmett and Teller method (BET) and points of zero charge (pzc) were determined. Adsorption experiments were carried out in batch system to obtain the adsorption capacity of each material and evaluate the leaching of iron and aluminum during adsorption processes. Based on the previous experiments, the materials C-Fe, C-Fe 200, C-Al 200, M, M-Fe 200 and P-Al 200 were selected considering their efficiencies and the level of leaching of Fe^{3+} and Al^{3+} .

Adsorption experiments were carried out in batch systems using C-Fe, C-Fe 200, C-Al 200, M, M-Fe 200 y P-Al 200 as adsorbents, considering the effect of contact time, initial concentration of fluoride and initial pH. Experimental data were well adjusted to pseudo-second order kinetic model that assumes chemical interaction between adsorbent and adsorbate. Fluoride adsorption on C-Fe and M-Fe 200 were well described by a linear isotherm equation where the adsorption capacity increases as the initial fluoride concentration increases. The adsorption of fluoride by C-Fe 200 was described by Freundlich model that suggests a multilayer adsorption and the isotherms of C-Fe 200, M and M-Fe 200 were well fitted to Sips model indicating a heterogeneous surface of the materials. The adsorption capacities of the adsorbents followed the order: $\text{M} > \text{C-Al 200} > \text{P-Al 200} > \text{C-Fe} > \text{C-Fe 200} \approx \text{M-Fe 200}$ and the possible mechanism of fluoride adsorption was also discussed.

The collection of 5 samples of natural water was carried out in the localities of Chihuahua, Ojocaliente zone 1, Ojocaliente zone 2, San Luis Potosí and Santa María del Río, fluoride concentrations were 2.02, 3.37, 3.54. 1.95 and 1.44 mg / L, respectively. Batch removal tests were carried out using as adsorbent materials C-Fe, M and M-Fe 200. In general, it was observed that the materials showed a considerable decrease on their removal capacities in comparison with fluoride solutions, experimental data were well adjusted to the pseudo-second order model and the Sips isotherm model.

Adsorption experiments were performed in a continuous system by varying the volumetric flow rates and the internal radius of the column, 20 g of C-Fe were used as packing material, the results indicated

that the flow has a considerable effect on the retention time and efficiency of the column, the experimental data presented a good fit to the dose-response model.

ACRÓNIMOS

C	Clinoptilolita
C-200	Clinoptilolita tratada a 200 °C
C-500	Clinoptilolita tratada a 500 °C
C-800	Clinoptilolita tratada a 800 °C
C-Fe	Clinoptilolita modifica con Fe ³⁺
C-Fe 200	Clinoptilolita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 200 °C
C-Fe 500	Clinoptilolita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 500 °C
C-Fe 800	Clinoptilolita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 800 °C
C-Al 200	Clinoptilolita modifica con Al ³⁺ y tratada a 200 °C
C-Al 500	Clinoptilolita modifica con Al ³⁺ y tratada a 500 °C
C-Al 800	Clinoptilolita modifica con Al ³⁺ y tratada a 800 °C
M	Montmorillonita
M-200	Montmorillonita tratada a 200 °C
M-500	Montmorillonita tratada a 500 °C
M-800	Montmorillonita tratada a 800 °C
M-Fe	Montmorillonita modifica con Fe ³⁺
M-Fe 200	Montmorillonita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 200 °C
M-Fe 500	Montmorillonita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 500 °C
M-Fe 800	Montmorillonita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 800 °C
M-Al 200	Montmorillonita modifica con Al ³⁺ y tratada a 200 °C
M-Al 500	Montmorillonita modifica con Al ³⁺ y tratada a 500 °C
M-Al 800	Montmorillonita modifica con Al ³⁺ y tratada a 800 °C
P	Pumita
P-200	Pumita tratada a 200 °C
P-500	Pumita tratada a 500 °C
P-800	Pumita tratada a 800 °C
P-Fe	Pumita modifica con Fe ³⁺
P-Fe 200	Pumita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 200 °C
P-Fe 500	Pumita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 500 °C
P-Fe 800	Pumita modifica con Fe ³⁺ y tratada a 800 °C
P-Al	Pumita modifica con Al ³⁺

P-Al 200	Pumita modifica con Al^{3+} y tratada a 200 °C
P-Al 500	Pumita modifica con Al^{3+} y tratada a 500 °C
P-Al 800	Pumita modifica con Al^{3+} y tratada a 800 °C
TGA	Análisis termogravimétricos
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopia electronica de barrido
BET	Brunauer Emmet and Teller
pcc	Punto de carga cero
F^-	Iones fluoruro
q	Capacidad de remoción(mg/g)
q_t	Capacidad de remoción en el tiempo t (mg/g)
q_e	Capacidad de remoción en el equilibrio (mg/g)
C_e	Concentración de los iones F^- en la solución en el equilibrio (mg/L)
R^2	Coefficiente de determinación

DEDICATORIAS

A mis padres Sixto y Junita por brindarme su apoyo y amor de forma incondicional ante cualquier desición y situación que se me presenta en la vida.

A mi hermano Jorge, el angelito que me cuida desde el cielo y que sin duda alguna es uno de los principales motores de mi vida, que me motiva a disfrutar cada momento de mi existencia y a ser mejor persona.

A Rigo mi esposo, mi mejor amigo y compañero de vida porque siempre me motiva a dar lo mejor de mí.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Marcos José Solache Ríos por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, por todo el conocimiento que me compartió y sobretodo por el apoyo y compromiso que dedicó a la realización y culminación de este proyecto.

A la Dra. Edith Eriela Gutiérrez Segura por su atención, observaciones y consejos brindados durante la realización de esta tesis.

Al Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor por sus conocimientos y acertados consejos que sin duda alguna permitieron el enriquecimiento del trabajo realizado. Por exigirme un mayor esfuerzo y motivarme.

A las Dras. Patricia Balderas Hernández y Miriam Jeniffer Jiménez Cedillo por su valiosa colaboración en el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Joaquín Pérez Pariente por todas las facilidades otorgadas para la realización de la estancia en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica en Madrid, España.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado.

Índice

RESUMEN.....	IV
ABSTRACT	VI
ACRÓNIMOS	VIII
ÍNDICE DE TABLAS	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XVI
INTRODUCCIÓN.....	1
1 ANTECEDENTES	1
1.1 Cantidad y disponibilidad de los recursos hídricos	1
1.1.1 Situación del agua en México	2
1.2 Presencia de iones fluoruro en agua.....	3
1.2.1 Flúor	4
1.2.2 Toxicología.....	5
1.2.3 Legislación	6
1.2.4 Métodos de remoción de iones fluoruro.....	7
1.3 Procesos de adsorción.....	8
1.3.1 Materiales adsorbentes.....	9
1.3.2 Zeolitas	9
1.3.3 Arcillas	12
1.3.4 Pumita	14
1.4 Modelos cinéticos de adsorción.....	14
1.4.1 Modelo cinético de Lagergren	14
1.4.2 Modelo cinético de Ho.....	15
1.4.3 Modelo de difusión intrapartícula	15
1.5 Isotermas de adsorción.....	16
1.5.1 Isoterma de Langmuir	16
1.5.2 Isoterma de Freundlich	17
1.5.3 Isoterma Sips (Langmuir-Freundlich).....	17
1.6 Sistemas de adsorción en flujo continuo.....	18
1.6.1 Modelo de Thomas	19
1.6.2 Modelo de dosis-respuesta.....	20
1.7 Técnicas de caracterización.....	21
1.7.1 Difracción de Rayos X.....	21
1.7.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	22

1.7.3 Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)	22
1.7.4 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	23
1.7.5 Área específica (Método BET)	24
1.7.6 Punto de carga cero.....	24
1.8 Estado del arte.....	24
2.1 JUSTIFICACIÓN.....	29
2.2 HIPÓTESIS	30
2.3 OBJETIVOS.....	31
2.3.1 Objetivo general.....	31
2.3.2 Objetivos específicos.....	31
3. METODOLOGÍA.....	33
3.1 Materiale.....	34
3.1.1 Modificación de los geomateriales	34
3.1.2 Tratamiento térmico	35
3.2 Caracterización.....	35
3.2.1 Termogravimetría (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC)	35
3.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	35
3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	36
3.2.4 Área específica por el Método BET.....	36
3.2.5 Punto de carga cero.....	36
3.3 Pruebas de adsorción en sistema batch.....	36
3.3.1 Cinéticas de adsorción	37
3.3.2 Efecto del pH inicial	37
3.3.3 Isotermas de adsorción	37
3.4 Muestras de agua natural.....	38
3.4.1 Pruebas de adsorción en muestras de agua natural.....	38
3.5 Experimentos de adsorción en sistemas de flujo continuo.....	39
4. RESULTADOS	42
4.1 Resultados publicados.....	42
4.2 Artículo enviado.....	55
4.3 Resultados no publicados.....	81
4.2.1 Cinéticas de adsorción en sistema batch sobre materiales modificados con Al ³⁺	81
4.2.2 Isotermas de adsorción en sistema batch sobre materiales modificados con Al ³⁺	83
4.4 Muestras de agua natural.....	85
4.1 Cinéticas de adsorción en muestras de agua natural	86

4.2.2 Isotermas de adsorción en muestras de agua natural en función de la masa de adsorbente	92
4.5 Experimentos de adsorción en sistemas de flujo continuo.....	96
5. DISCUSIÓN GENERAL	102
6.1 CONCLUSIONES.....	106
6.2 SUGERENCIAS.....	108
7. REFERENCIAS	109

ÍNDICE DE TABLAS

	pag.
Tabla 1.1	Distribución del agua..... 1
Tabla 1.2	Concentraciones promedio de iones fluoruro en localidades de la República Mexicana..... 4
Tabla 1.3	Métodos de remoción de iones fluoruro del agua..... 7
Tabla 4.1	Ajuste a modelos cinéticos para los sistemas C-Al 200 y P-Al 200..... 82
Tabla 4.2	Ajuste a modelos cinéticos para los sistemas C-Al 200 y P-Al 200..... 84
Tabla 4.3	Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua..... 85
Tabla 4.4	Ajuste a modelos cinéticos en muestras de agua natural sobre C-Fe..... 87
Tabla 4.5	Ajuste al modelo cinético de difusión intrapartícula en muestras de agua natural sobre C-Fe..... 88
Tabla 4.6	Ajuste a modelos cinéticos en muestras de agua natural sobre M 89
Tabla 4.7	Ajuste a modelos cinéticos en muestras de agua natural sobre M-Fe 200..... 91
Tabla 4.8	Ajuste al modelo cinético de difusión intrapartícula en muestras de agua natural sobre M-Fe 200..... 92
Tabla 4.9	Ajuste a los modelos de isotermas de adsorción en función de la masa en muestras de agua natural..... 95
Tabla 4.10	Ajuste a los modelos de sistemas de flujo continuo columna de 25 mm..... 97
Tabla 4.11	Ajuste a los modelos de sistemas de flujo continuo columna de 8 mm..... 99

ÍNDICE DE FIGURAS

		pág.
Figura 1.1	Acuíferos sobreexplotados hasta el año 2009 (CONAGUA, 2011).....	2
Figura 1.2	Estructura cristalina de la zeolita (Wang y Peng, 2010).....	10
Figura 1.3	Esquema de la disposición de los cationes y aniones en las láminas.....	13
Figura 1.4	Estructura cristalina de la montmorillonita.....	13
Figura 1.5	Regiones del espectro electromagnético (Douglas <i>et al.</i> , 2001).....	21
Figura 3.1	Diagrama de flujo del proyecto.....	33
Figura 3.2	Sistema de flujo continuo.....	39
Figura 3.3	Vistas transversal y longitudinal de la columna de 25 mm de diámetro.....	40
Figura 3.4	Vistas transversal y longitudinal de la columna de 8mm de diámetro.....	40
Figura 4.1	Cinéticas de adsorción de iones F ⁻ sobre C-Al 200 y P-Al 200.....	81
Figura 4.2	Isotermas de adsorción de iones F ⁻ sobre C-Al 200 y P-Al 200.....	83
Figura 4.3	Clasificación de las isotermas en sistema sólido-líquido (Giles <i>et al.</i> , 1960).....	84
Figura 4.4	Cinéticas de adsorción de iones F ⁻ en muestras de agua natural sobre C-Fe.....	87
Figura 4.5	Ajuste al modelo de difusión intrapartícula en muestras de agua natural sobre C-Fe.....	88
Figura 4.6	Cinéticas de adsorción de iones F ⁻ en muestras de agua natural sobre M.....	89
Figura 4.7	Cinéticas de adsorción de iones F ⁻ en muestras de agua natural sobre M-Fe 200.....	90
Figura 4.8	Ajuste al modelo de difusión intrapartícula en muestras de agua natural sobre M-Fe 200.....	90
Figura 4.9	Isotermas de adsorción de iones F ⁻ en muestras de agua natural sobre C-Fe.....	93
Figura 4.10	Isotermas de adsorción de iones F ⁻ en muestras de agua natural sobre M.....	93
Figura 4.11	Isotermas de adsorción de iones F ⁻ en muestras de agua natural sobre M-Fe 200.....	94
Figura 4.12	Curvas de ruptura para la columna de 25 mm	96
Figura 4.13	Ajuste a los modelos de Thomas y Dosis-respuesta de las columnas de 25 mm..	98
Figura 4.14	Curvas de ruptura para la columna de 8 mm.....	99
Figura 4.15	Ajuste a los modelos de Thomas y Dosis-respuesta de las columnas de 8 mm...	100

INTRODUCCIÓN

El alto índice de contaminación de aguas superficiales como ríos y lagos ha provocado que en la actualidad la principal fuente de abastecimiento de agua potable la constituyan los mantos acuíferos. El problema con el agua subterránea es que está constituida por un número significativo de especies químicas inorgánicas, las cuales son transportadas desde el suelo hasta los mantos acuíferos por la filtración del agua de lluvia y por los diversos procesos geoquímicos que ocurren en la naturaleza. Dentro de los constituyentes más abundantes se encuentra el ion fluoruro, debido a que este elemento está presente en suelos y rocas formando minerales. No obstante, a pesar de que el flúor es considerado como un micronutriente esencial para el mantenimiento de huesos y dientes a concentraciones que superan el límite máximo permisible de 1.5 mg/L (WHO, 2003), puede llegar a provocar diversas enfermedades y desordenes, tales como la fluorosis dental, problema de salud pública que afecta principalmente a las personas que radican en la zona norte y en el altiplano central de la República Mexicana y que se define como una anomalía de las piezas dentales caracterizada por una hipomaduración del esmalte producida por la ingestión crónica o excesiva del ion fluoruro durante el periodo de formación del diente.

Por lo anterior, con el propósito de abastecer a la población de un recurso hídrico en la cantidad y con la calidad necesaria para satisfacer sus necesidades, se han desarrollado diversos métodos que permiten remover este constituyente del agua, entre los que destaca la adsorción, método que ha demostrado ser altamente eficiente, económico, de fácil operación y amigable con el medio ambiente. La eficiencia de un proceso de adsorción depende de la selección del material adsorbente, la cual estará en función de sus características fisicoquímicas como: estabilidad química y mecánica, afinidad por el adsorbato, selectividad, porosidad y área específica, bajo este contexto en las últimas décadas se han desarrollado una gran variedad de materiales que han permitido lograr una mejora continua en los rendimientos de la operación, entre los que destacan los denominados geomateriales, los cuales han cobrado un especial interés por su bajo costo y alta eficiencia, especialmente cuando son utilizados en su forma modificada. Estas modificaciones permiten obtener materiales de mayor área específica y capacidad de adsorción debido a la formación de nuevos sitios activos, así como una mayor estabilidad (Vinati *et al.*, 2015). Bajo esta línea de investigación la impregnación de los geomateriales con iones metálicos ha demostrado ser un método que permite modificar las propiedades texturales de los materiales originales, de tal manera que, estos presenten una mayor afinidad hacia especies de naturaleza aniónica como los iones fluoruro. Con base en lo anterior, en el presente trabajo se emplearon como

adsorbentes: una zeolita del tipo clinoptilolita, una arcilla del tipo montmorillonita y pumita, materiales que fueron modificados química y térmicamente con Fe^{3+} y Al^{3+} , a las temperaturas de 200, 500 y 800 °C, con el propósito de investigar sus propiedades texturales, afinidades y capacidades de adsorción.

Finalmente, con el propósito de divulgar la información obtenida en el proyecto, el presente trabajo se ha dividido en los siguientes capítulos:

Capítulo 1, presenta de forma general la base teórica del proyecto como son: conceptos generales de contaminación natural del agua, propiedades e impacto ambiental de los iones fluoruro, métodos de remoción, adsorción, modelos empíricos de cinéticas e isothermas de adsorción, técnicas de caracterización y estudio del arte.

Capítulo 2 incluye justificación, hipótesis y los objetivos incluidos en el documento de protocolo y los cuales fueron desarrollados durante la investigación.

Capítulo 3 describe la metodología empleada en el trabajo de investigación, así como las técnicas analíticas empleadas para determinar los mecanismos que intervienen en el proceso de adsorción.

Capítulo 4 presenta los resultados obtenidos durante la parte experimental del proyecto, parte de ellos publicados en el artículo: The influence of chemical and thermal treatments on the flourine removal from water by three mineral structures and their characterization en la revista indexada Journal of Fluorine Chemistry. El segundo artículo lleva por título: Comparison of the removal behavoir of fluoride by two natural iron modified materials enviado para su publicación a la revista Applied Clay Science. Posteriormente, se analizan y discuten los resultados que hasta el momento no han sido publicados.

Capítulo 5 discute de forma general los aspectos más sobresalientes del proyecto de investigación.

Capítulo 6 incluye las conclusiones obtenidas del trabajo, así como sugerencias que permitirán enriquecer el desarrollo de ivestigaciones basadas en los procesos de adosrción.

En la parte final del documento se presenta la sección de referencias en la que se enenumeran los textos científicos empleados en la redacción de esta tesis.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1 ANTECEDENTES

1.1 Cantidad y disponibilidad de los recursos hídricos

El agua es un compuesto esencial para el desarrollo de la vida en nuestro planeta, además de ser el más abundante, ya que se calcula que en la Tierra existen aproximadamente 1 385 000 000 km³ de agua, de los cuales el 97.3 % es salada, el 2.08 % se encuentra congelada en los polos y sólo una pequeña parte está efectivamente disponible para satisfacer las necesidades humanas (Jiménez, 2005).

Tabla 1.1 Distribución del agua

Tipo de agua	Agua (Total) (%)	Agua dulce (%)	Agua dulce líquida (%)
Salada	97.3		
Dulce	2.7	100.00	
Hielo (glaciares)	2.08	77.20	
Líquida	0.62	22.80	100.00
Agua subterránea		22.40	98.25
Lagos y pantanos		0.35	1.54
Ríos y corrientes		0.01	0.04
Atmosfera		0.04	0.17

(Jiménez, 2005)

La renovación del recurso se realiza a través del ciclo hidrológico. Por precipitación cae 28 % del agua en la tierra y el 72 % en el mar. Del agua que cae en la tierra 7 % se percola en los acuíferos, 8 % va al mar por escurrimientos y el 13 % restante, regresa a la atmosfera por evaporación (de los cuerpos de agua superficiales) y evapotranspiración (de la cubierta vegetal). De tal manera que sólo el 7 % del agua de lluvia se recupera en los diversos cuerpos hidrológicos para su empleo. De acuerdo con la información anterior y con los datos reportados en la Tabla 1.1, la cantidad de agua disponible para consumo humano es mínima, hecho que aunado con una inadecuada administración ha causado que más de 748 millones de personas alrededor del mundo no tengan acceso a un recurso hídrico de calidad para satisfacer sus necesidades más elementales (Jadhav *et al.*, 2015).

1.1.1 Situación del agua en México

La República Mexicana recibe anualmente 1 489 km³ de agua en forma de precipitación, del total se estima que el 73.1 % se evapotranspira y regresa a la atmósfera, el 22.1 % escurre por ríos y arroyos y el 4.8 % restante se infiltra a través del subsuelo hasta los acuíferos. Con base en los trabajos realizados por organizaciones gubernamentales como el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) y la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), se han identificado 1 471 cuencas hidrográficas en el país, mientras en lo que se refiere a las aguas subterráneas, el país está dividido en 653 acuíferos (CONAGUA, 2011). De acuerdo con los balances hídricos elaborados por la CONAGUA la República Mexicana cuenta con el recurso necesario para satisfacer la demanda de la población actual. Sin embargo, las condiciones climáticas, la geología, tipo de suelo y cubierta vegetal provocan que la distribución y abundancia del recurso sea muy irregular concentrándose principalmente en el sur del país, en las cuencas de los ríos Grijalva-Usumacinta, Papaloapan, Pánuco y Balsas, mientras que en el norte y altiplano central, (regiones que representan más de la mitad del territorio nacional) se registra apenas el 20 % del total de la precipitación anual y es allí donde se encuentran las dos terceras partes de la población, la mayor parte de la industria y las zonas agrícolas. Estos factores, por sí mismos imponen variaciones especiales y temporales en la abundancia del recurso aunado a los altos índices de contaminación de las aguas superficiales como ríos y lagos. Por lo que en estas zonas la principal fuente de abastecimiento de agua potable la constituyen los mantos acuíferos. Bajo este contexto, en la Figura 1.1 se muestran de forma general los acuíferos sobreexplotados del país, sumando hasta el 2009 la cantidad de 100.

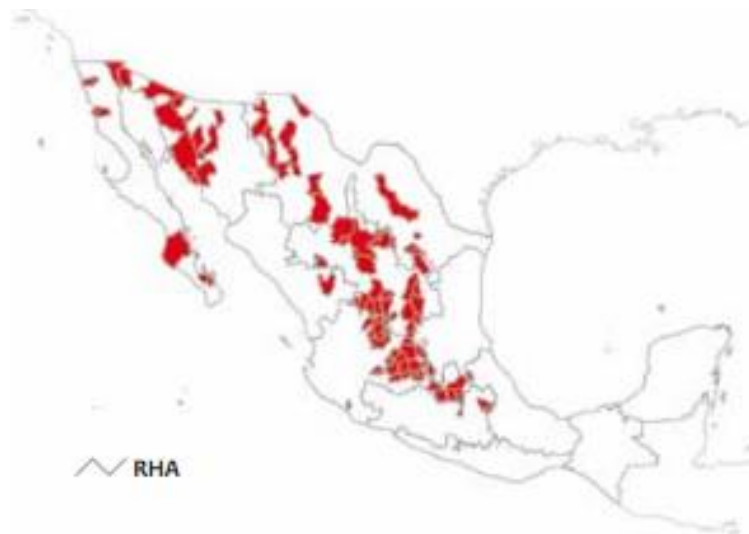


Figura 1.1 Acuíferos sobreexplotados hasta el año 2009 (CONAGUA, 2011).

1.2 Presencia de iones fluoruro en agua

El agua subterránea es rica en constituyentes de tipo inorgánico, cuya variedad y concentración es posible debido a su elevado poder disolvente y a sus propiedades de combinación. Esta incorporación de sustancias al agua comienza incluso antes de que se una al sistema de flujo subterráneo propio de cada acuífero, debido al arrastre de sustancias como gases, aerosoles, polvos y sales diversas, presentes en la atmósfera. Una vez infiltrada el agua puede sufrir modificaciones drásticas en su composición como consecuencia de un conjunto de interacciones físicas, químicas y biológicas complejas con el medio. A pesar de la gran variabilidad de los elementos presentes y de sus concentraciones, los constituyentes del agua subterránea han sido agrupados en función de su disponibilidad y concentración, en:

- Constituyentes mayoritarios o fundamentales

Aniones: $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_4^{2-})$, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-

Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Otros: CO_2 , O_2 , SiO_4H_4 , SiO_2

- Constituyentes minoritarios o secundarios

Aniones: F^- , S^{2-} , SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_3^-

Cationes: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Zn^{2+}

- Constituyentes traza: Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , etc.

Debe tenerse en consideración que bajo condiciones particulares un constituyente minoritario puede alcanzar rangos de concentración que permiten incluirlo dentro de los mayoritarios, como en el caso del ion fluoruro, que puede estar presente de forma endémica en el agua de uso y consumo humano, principalmente en áreas mineras donde se extraen compuestos ricos en flúor, hecho que constituye un problema de salud pública y ambiental a nivel mundial, debido a la presencia de este elemento en concentraciones superiores al límite máximo permisible establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS), esta situación es de observancia en más de 25 países, entre los que destacan: Argentina, Brasil, Canadá, China, España, Estados Unidos, Holanda, India, Italia, México, Sri Lanka y Etiopía (Velázquez-Peña, 2014).

El origen de los iones fluoruro en el agua subterránea de México se debe principalmente a la desmineralización de la fluorita (CaF_2), mineral que se encuentra a lo largo del denominado “Cinturón de Fluorita”, y que afecta principalmente a los Estados que se encuentran en el Norte y Altiplano Central de la República Mexicana, como: Chihuahua, Zacatecas, Durango, Baja California Norte, San Luis Potosí, Guanajuato, Querétaro y Aguascalientes. Debido a la alta disponibilidad de este elemento en el agua de uso y consumo humano, gran parte de la población mexicana se encuentra expuesta a padecer alguna de las enfermedades asociadas al ion fluoruro, en el año 1999 se reportó que en México existían 5 millones de personas afectadas por los iones fluoruro debido al consumo de agua subterránea de acuerdo a un estudio realizado por el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) (Velázquez-Peña, 2014). Así mismo, numerosos estudios demuestran que en muchas de estas entidades federativas las concentraciones de fluoruros exceden el límite máximo permisible de 1.5 mg/L estipulado por la NOM-127-SSA1-SEMARNAT-1994, tal y como puede observarse en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Concentraciones promedio de iones fluoruro en localidades de la República Mexicana.

Localidad	Fluoruros (mg/L)	Fuente
Aguascalientes, Aguascalientes	2.6	Victorica <i>et al.</i> , 2002
Tijuana, Baja California Norte	3.0	Victorica <i>et al.</i> , 2002
Chihuahua, Chihuahua	2.8	Victorica <i>et al.</i> , 2002
Salamanca, Guanajuato	1.98	Victorica <i>et al.</i> , 2002
San Luis Potosí, San Luis Potosí	3.5	Victorica <i>et al.</i> , 2002
Hermosillo, Sonora	7.8	Montiel-Cota <i>et al.</i> , 2013
Teocaltiche, Jalisco	7.6	Montiel-Cota <i>et al.</i> , 2013
Sonora	8.9	Valenzuela <i>et al.</i> , 2010
Zacatecas	2.4	García, 2009

1.2.1 Flúor

El flúor es un elemento químico que de forma natural se encuentra distribuido en la corteza terrestre asociado a minerales como: fluorita CaF_2 , fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, criolita Na_3AlF_6 y biotita $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$, pertenece al grupo de los halógenos en la tabla periódica de los elementos y posee el número atómico 9, a temperatura ambiente suele ser un gas de color amarillo pálido y de olor

penetrante. Es el elemento más electronegativo y reactivo de todos los elementos. Se combina con metales para producir fluoruros tales como el fluoruro de sodio y el fluoruro de calcio, ambos sólidos de color blanco. El fluoruro de sodio se disuelve fácilmente en agua, pero no así el fluoruro de calcio. El flúor se presenta en el agua como ion libre mostrando el estado de oxidación -1 (F^-) al que se denomina fluoruro y que es considerado como uno de los principales componentes del agua subterránea en varias partes del mundo, ya que al ser un elemento altamente distribuido en el medio geológico puede ser incorporado a los mantos freáticos por la lenta disolución que provoca el agua que se infiltra a través de rocas ricas en minerales y compuestos fluorados (Kumar *et al.*, 2009; Bhatnagar *et al.*, 2011). Además de los ambientes geológicos los efluentes industriales son los responsables de incorporar grandes cantidades de fluoruros al medio ambiente, entre estas industrias se encuentran aquellas dedicadas a la manufactura de vidrio y cerámica, a la producción de semiconductores, acero, procesos de electroplateado, centrales eléctricas, plantas dedicadas a la extracción de berilio, fabricación de ladrillos, fundidoras de aluminio y en la producción de fertilizantes (Bhatnagar *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2011).

1.2.2 Toxicología

El flúor es un oligoelemento necesario en la formación del esmalte dental y en el proceso de mineralización de los huesos, útil en la prevención de caries particularmente entre los niños menores de ocho años (Sivasankar *et al.*, 2012). Sin embargo, una ingesta diaria de flúor mayor a 1 mg (ingesta diaria recomendada por la OMS), puede llegar a provocar diversas enfermedades y desordenes, entre los que destacan: la fluorosis dental y esquelética, daños neurológicos, problemas reproductivos y renales (Sun *et al.*, 2011; Jarquín-Yñezá *et al.*, 2018), ya que el flúor al igual que otros elementos traza presentes en el agua, como los metales pesados, tiene la capacidad de bioacumularse en el organismo.

La principal fuente de exposición a los iones fluoruro es a través del agua potable, por lo que una vez ingerido una pequeña parte es detenida por fluidos bucales y puede ser incorporada a la estructura dentaria por acción tópica, mientras que la fracción no retenida pasa a través del tubo digestivo y es absorbida rápidamente por difusión simple a través del tracto intestinal y a su vez a la corriente sanguínea. La tasa de absorción está influenciada por la acidez gástrica, la cantidad de agua ingerida, la concentración de iones fluoruro y de factores como la edad y el estado de salud. El mecanismo de absorción inicia cuando el ion fluoruro entra en el medio ácido del estómago y es convertido en ácido fluorhídrico (HF), que es una molécula neutra que pasa rápidamente a través de las membranas biológicas. El fluoruro que no es absorbido en el estómago, será retenido en el intestino delgado, que

posee una alta capacidad de absorción debido a su mayor área específica. Después de ingresar al organismo, la mitad de los iones fluoruro abandonan el cuerpo rápidamente (aproximadamente en 24 horas) a través de la orina, mientras que los iones fluoruro que permanecen en él son almacenados en huesos y dientes, debido a su afinidad por los tejidos calcificados (Rivas Gutiérrez y Huerta Vega, 2005). En los dientes el flúor se incorpora a la estructura mineralizada incrementando levemente la resistencia a la desmineralización frente a la acción de ácidos orgánicos, ya que solamente de un 8 a un 10 % de los cristales del esmalte están compuestos por fluorapatita, mineral poco soluble y resistente a los ácidos (Calderón-Betancourt *et al.*, 2014), sin embargo, cuando se tiene una ingesta crónica de flúor, la proporción de fluorapatita con respecto a la hidroxiapatita (principal componente del esmalte dental) aumenta. El incremento en la cantidad de fluorapatita disponible genera un aumento en su porosidad, provocando que los dientes se vuelvan frágiles y por tanto susceptibles al ataque químico, dando origen a un padecimiento denominado fluorosis dental.

La fluorosis dental es un padecimiento que se caracteriza por la hipermineralización del diente, el cual se identifica inicialmente por la aparición de manchas blancas (moteado del diente), que progresan a castaño y finalmente a dientes jaspeados. El esmalte a su vez tiende a destruirse, promoviendo la formación de caries, lesiones o cavidades (Hidalgo-Gato Fuentes *et al.*, 2007).

1.2.3 Legislación

En materia de agua potable la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la legislación mexicana a través de la NOM-127-SSA1-1994 coinciden en establecer una concentración de fluoruros de 1.5 mg/L como límite máximo permisible. Por lo que el flúor no representa un problema de salud si se tienen concentraciones por debajo de este valor, aunque algunos estudios indican que a partir de 1 mg/L, puede llegar a provocar fluorosis dental (Jiménez, 2005). No obstante, la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (EPA) establece un límite máximo permisible significativamente mayor con respecto a la legislación mexicana con una concentración de 4 mg/L. Por otra parte, hasta ahora la legislación mexicana no ha impuesto límites máximos permisibles de fluoruros en la descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996) y a los sistemas de alcantarillado (NOM-002-SEMARNAT-1996), lo que sin duda alguna representa un riesgo potencial para la población expuesta al no mantener un control en la cantidad de fluoruros incorporados al medio a través de las actividades humanas. Con base en lo anterior y con el propósito de cumplir con la actual legislación en materia de agua para consumo humano es necesario

instalar procesos de tratamiento que permitan remover el contenido de iones fluoruro en agua potable, de tal manera que se garantice la protección al ambiente y por lo tanto la protección a la salud humana.

1.2.4 Métodos de remoción de iones fluoruro

Tabla 1.3 Métodos de remoción de iones fluoruro del agua.

MÉTODOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Precipitación	<ul style="list-style-type: none"> • Es una de las técnicas más ampliamente utilizadas • Costo medio 	<ul style="list-style-type: none"> • Presenta una baja eficiencia a concentraciones por debajo de 5 mg/L. • Gran cantidad de químicos requeridos. • Altos costos por los químicos, el almacenamiento y tratamiento de residuos. • Generación de grandes volúmenes de lodos y problemas derivados de su disposición final. • Neutralización del agua tratada.
Osmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Produce agua con alta grado de pureza • No requiere de agentes químicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto costo • Requiere de grandes cantidades de energía • Algunas membranas son sensibles a los cambios de pH • Problemas derivados con la disposición de los residuos.
Electrodialísis	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente remoción • No requiere químicos • No hay producción de residuos 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere de gran inversión • Alto costo operacional • Problemas de polarización
Adsorción	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica más utilizada • Efectiva a bajas concentraciones fluoruros. • Diseño simple y flexible • Fácil operación • Alta eficiencia • No se producen residuos 	<ul style="list-style-type: none"> • Puede implicar costos elevados (especialmente con resinas de intercambio iónico), sin embargo, esta situación puede revertirse empleando adsorbentes de bajo costo.

El objetivo de la remoción de iones fluoruro del agua contaminada es reducir su concentración a valores aceptables a fin de garantizar la protección a la salud humana, por lo que en la actualidad se han desarrollado un número significativo de métodos fisicoquímicos para realizar esta labor, entre los cuales se incluyen: intercambio iónico, filtración por membranas, ósmosis inversa, precipitación química, diálisis y electrodiálisis (Vasconcelos *et al.*, 2009; Tekin *et al.*, 2011; Kleinübing *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2014). Con base en lo anterior y de acuerdo con Mohapatra *et al.* (2009), las técnicas de desfluoridación pueden ser clasificadas en: técnicas de membrana, precipitación y adsorción, cuyas características son descritas en la Tabla 1.3 (Loganathan *et al.*, 2013). Sin embargo, todos ellos presentan algunas limitaciones técnicas, económicas o de eficiencia, especialmente cuando las concentraciones en solución son menores de 100 mg/L. De tal manera que en años recientes el proceso de adsorción ha adquirido gran relevancia, al ser un método altamente eficiente a bajas concentraciones, selectivo, de fácil operación y bajo costo (Maiti *et al.*, 2011).

1.3 Procesos de adsorción

Los procesos de adsorción implican el contacto de sólidos con líquidos o gases y la transferencia de masa en dirección del fluido al sólido, explotando la capacidad de ciertos materiales (adsorbentes) para hacer que sustancias específicas de una solución (adsorbatos) se concentren en su superficie de manera reversible o irreversible. En años recientes, los mecanismos de adsorción han desempeñado un importante papel en diversos campos de las ciencias naturales y en un significativo número de procesos, como; separación de mezclas, procesos catalíticos industriales y en la purificación de aire, agua potable y aguas residuales (Treybal, 1993). De acuerdo con las fuerzas impulsoras que generan la transferencia de masa, los procesos de adsorción pueden ser de dos tipos:

Adsorción física: tiene lugar debido a fuerzas de atracción intermoleculares débiles de Van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente o interacciones de tipo dipolo-dipolo (distorsión eléctrica entre los núcleos con carga positiva y los electrones negativos de la molécula, debido a la distancia que existe entre ellos). La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente en la superficie; a menos que el sólido sea muy poroso y la sustancia entonces penetre en estos intersticios. En la mayoría de los casos es un fenómeno reversible (Aguilar, 1985).

Adsorción química: el adsorbato tiene interacción química con el adsorbente, por lo que queda fuertemente unido con todas las características de un enlace químico; este tipo de adsorción es

irreversible en la mayoría de los casos y predomina a temperaturas más altas que las que caracterizan a la adsorción física (Aguilar, 1985).

1.3.1 Materiales adsorbentes

La adsorción es un fenómeno que se ve afectado por una amplia variedad de parámetros fisicoquímicos entre los cuales destacan las condiciones de proceso como presión y temperatura, las características de la solución: pH, especiación química y concentración del adsorbato, y en mayor grado las características estructurales y superficiales del material adsorbente como: porosidad, cristalinidad, área específica y número de sitios activos (Aguilar, 1985). Por lo anterior, se debe de poner especial atención en la selección del material adsorbente, el cual debe de cumplir con ciertas características como: bajo costo, disponibilidad, porosidad, gran área específica, afinidad por el adsorbato, así como estabilidad química y mecánica, hecho por el cual los procesos de adsorción se han convertido en una de las líneas de investigación más estudiadas a nivel internacional, con el objeto de desarrollar nuevos materiales que no sólo permitan mejorar la eficiencia del proceso, sino también hacerlo más amigable con el medio ambiente al modernizar los sistemas de tratamiento ya existentes. En este sentido se han analizado las propiedades de diversos materiales entre los cuales destacan: carbón activado (Loganathan *et al.*, 2013), alumina activada, bauxita (Malakootian *et al.*, 2014), quitina, quitosano (Miretzky y Fernández Cirelli, 2011), óxidos metálicos (García-Sánchez *et al.*, 2016), pumita (Noori Sepher *et al.*, 2013a), zeolitas (Gómez-Hortigüela *et al.*, 2013) y arcillas modificadas (Kamble *et al.*, 2009). Aunque hasta ahora se han obtenido un gran número de materiales adsorbentes estos no siempre resultan una opción viable, ya que su desarrollo implica complejos y costosos métodos de síntesis, por lo que materiales como las zeolitas, arcillas y otros minerales siguen siendo aplicados exitosamente en los procesos de adsorción, gracias a su disponibilidad, bajo costo, capacidad de intercambio iónico, además de que requieren de pocos procesos para su acondicionamiento (Vinati *et al.*, 2015) y es así como en la presente investigación fueron considerados como objeto de estudio a fin evaluar sus capacidades de adsorción de iones fluoruro en medio acuoso. Con base en lo anterior, se emplearon como adsorbentes: una zeolita del tipo clinoptilolita, una arcilla del tipo montmorillonita y pumita, materiales que presentan una composición química similar pero que difieren en su estructura.

1.3.2 Zeolitas

Las zeolitas se definen como aluminosilicatos de textura porosa, cuya composición química está integrada principalmente por átomos de silicio, aluminio y oxígeno, los cuales forman estructuras

crystalinas integradas por redes tridimensionales de tetraedros de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} que comparten sus vértices (ver Figura 1.2). En el centro de los tetraedros se encuentra un átomo de silicio o aluminio y en los vértices se localizan cuatro átomos de oxígeno. El arreglo tridimensional forma una estructura integrada por canales y cavidades de dimensiones bien definidas, dichas cavidades están usualmente ocupadas por moléculas de agua y por cationes extra-reticulares que comúnmente son intercambiables (Wang y Peng, 2010; Gómez-Hortigüela *et al.*, 2013).

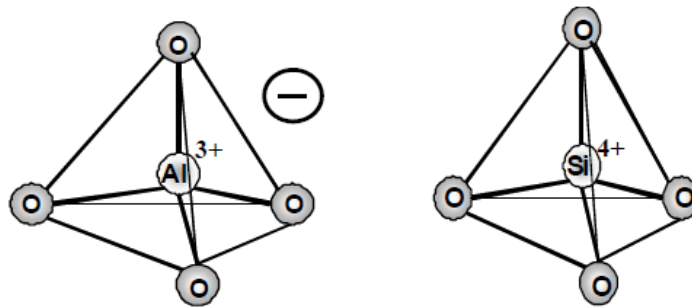


Figura 1.2 Estructura cristalina de una zeolita (Wang y Peng, 2010).

Las zeolitas son un recurso mineral abundante y de bajo costo ya que desde su descubrimiento en una roca volcánica sedimentaria ha sido posible hallar grandes yacimientos de estos minerales alrededor del mundo. En las últimas décadas se han encontrado una amplia variedad de aplicaciones para estos materiales entre los que se incluyen los procesos de adsorción, catálisis, la industria de la construcción, agricultura y en remediación del suelo, esto debido a sus propiedades fisicoquímicas como gran capacidad de intercambio iónico, efecto de tamizado molecular, propiedades catalíticas y de adsorción, entre otras. Con base en lo anterior las aplicaciones de estos materiales han ido en aumento, especialmente en el campo ambiental que involucra el tratamiento de agua potable y aguas residuales, ya que han sido utilizadas exitosamente en la remoción de amonio, metales pesados, especies aniónicas y compuestos orgánicos. Lo anterior es posible debido a que al sustituir isomórficamente el átomo de silicio (Si^{4+}) por aluminio (Al^{3+}) se genera una carga negativa en la superficie que puede ser compensada por cationes monovalentes o divalentes intercambiables como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} (Wang y Peng, 2010) estas especies catiónicas están débilmente enlazadas a la estructura y en ocasiones sólo asociadas a ella por atracciones electrostáticas, por lo tanto, pueden ser intercambiados por otros cationes.

Existe un gran número de zeolitas identificadas en el mundo, entre ellas se puede destacar a la clinoptilolita, mordenita, filipsita, estilbita, analcima y laumontita las cuales son unas de las formas

más comunes, mientras que ofretita, paulingita y barrerita son muy raras (Wang y Peng, 2010). A pesar de la amplia variedad de las zeolitas estas pueden ser definidas a través de la siguiente fórmula general:



Donde:

M: metal (Na, K, Li) y/o (Ca, Mg, Ba, Sr)

n: es la carga del catión

x: número de átomos de aluminio

y: número de átomos de silicio

p: número de moléculas de agua

x/y: 1-6

p/x: 1-4

De la fórmula general de las zeolitas, se puede distinguir que estos materiales constan de tres componentes independientes: la red de aluminosilicatos, cationes intercambiables y agua zeolítica.

1.3.2.1 Clinoptilolita

De entre las zeolitas naturales sobresale la clinoptilolita debido a su abundancia, bajo costo y disponibilidad, pertenece a la familia de la heulandita la cual se caracteriza por su alto contenido de silicio, posee una relación molar de Si/Al en un rango de 4.5 a 5, en su estructura predominan los iones Na^+ y K^+ (Sun *et al.*, 2011) la fórmula química de la clinoptilolita es $(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 21H_2O$. El estudio de la clinoptilolita resulta interesante debido a la existencia de diversos fenómenos que ocurren durante el proceso de adsorción. Los microporos localizados en estos materiales zeolíticos son canales y cavidades cuyas dimensiones varían de acuerdo a la temperatura, constricciones, defectos estructurales, impurezas y porosidad. Debido a su alta capacidad de intercambio iónico, estas zeolitas se usan con éxito en la eliminación de un gran número de cationes disueltos en soluciones acuosas. Dos importantes factores que afectan la capacidad de intercambio iónico son la temperatura y el pH (López-Romero *et al.*, 2010). La clinoptilolita es estable a bajos valores de pH, comparada con otras zeolitas y también presenta una buena estabilidad térmica hasta los 700 °C.

La limitante de emplearse las zeolitas para la remoción de aniones, es que estas poseen una carga superficial negativa en un amplio rango de pH, lo que les proporciona su alta afinidad hacia cationes,

generando una repulsión electrostática hacia los aniones. Sin embargo, se ha demostrado que se puede incrementar la capacidad de adsorción de las zeolitas modificando sus características superficiales mediante cationes metálicos multivalentes tomando ventaja de su alta capacidad de intercambio catiónico. En este sentido, los iones Na^+ presentes en la estructura externa de la zeolita pueden ser intercambiados por iones metálicos como Al^{3+} , La^{3+} o Fe^{3+} . La impregnación con metales permite mejorar la capacidad de remoción debido a que estos elementos tienen la capacidad de donar electrones de valencia permitiendo que los sólidos adquieren una carga parcialmente positiva capaz de atraer hacia ella especies aniónicas como los iones F^- (Vhahangwele *et al.*, 2014). Además, debido a la alta electronegatividad y su pequeño radio iónico, el ion fluoruro es considerado como una base moderadamente fuerte, que representa una alta afinidad hacia los iones multivalentes como Al^{3+} , La^{3+} y Fe^{3+} , por lo tanto los materiales modificados con estos iones pueden remover con alta selectividad a los iones fluoruro, a través de la formación de complejos estables (Bosch *et al.*, 2011).

1.3.3 Arcillas

Las arcillas son una asociación de silicatos de aluminio hidratados de tamaño de partícula fina, originadas por la alteración hidrotermal de rocas ígneas, que describen una textura plástica cuando están húmedas y cuando están secas son duras y quebradizas. Es un mineral que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y es un constituyente importante de la corteza terrestre, las arcillas en estado natural están compuestas por uno o más minerales arcillosos u otros minerales como cuarzo, feldespatos, piroxenas, rutilo, limonita y materia orgánica.

La clasificación de los minerales arcillosos se basa en tres criterios fundamentales: 1) El espesor de la unidad estructural, 2) su composición química y 3) su orden o simetría, que son consecuencia de su origen y de los procesos de metamorfismo posteriores a que estuvieron sometidos. La unidad estructural la forman dos capas de silicato tetraédrico (SiO_4)⁴⁻ y una de aluminio o magnesio octaédrico. Son las láminas de siloxano, gibsitita y brucita respectivamente (ver Figura 1.3), además cuentan con la presencia de otros elementos químicos como: hierro, potasio, sodio y calcio, estos últimos actúan como cationes de compensación; por tal razón la presencia de estos elementos químicos favorece el intercambio con iones metálicos (Osorio *et al.*, 2004). Las principales aplicaciones de las arcillas conocidas hasta el momento se orientan a la industria de los cerámicos, refractarios y en la síntesis de arcillas activadas. Sin embargo, por sus propiedades químicas y estructurales estos materiales poseen una gran aplicación para el tratamiento de aguas debido a sus propiedades de intercambio iónico y adsorción, por lo que han sido empleadas desde hace tiempo en la remoción de

iones fluoruro como en el caso de la bentonita, lignita y la kaolinita (Srimurali *et al.*, 1998), montmorillonita (Tor, 2006) y kaolinitas modificadas mecánica y químicamente (Meenakshi *et al.*, 2008).

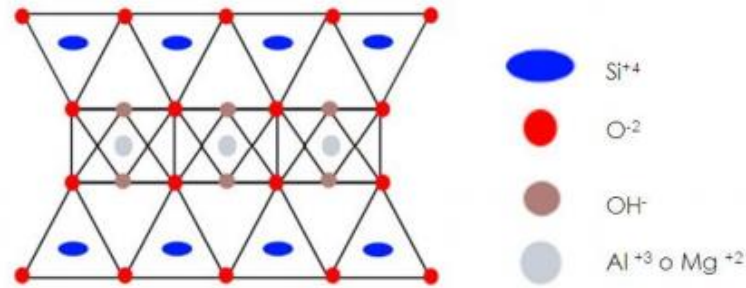


Figura 1.3. Esquema de la disposición de los cationes y aniones en las láminas.

1.3.3.1 Montmorillonita

La montmorillonita es una arcilla abundante en la naturaleza utilizada en el campo ambiental por sus propiedades de intercambio catiónico (Ma *et al.*, 2016), pertenece a la familia de la esmectita. Los miembros de la familia de la esmectita constan de una estructura estratificada integrada por una capa de octaedros unida a los extremos a capas de tetraedros que comparten los átomos de oxígeno que se encuentran en sus vértices. Los sitios octaédricos están ocupados principalmente por iones de Al³⁺ y se encuentran parcialmente sustituidos por cationes de menor valencia como Mg²⁺ o Fe²⁺, por su parte los tetraedros están ocupados por iones de Si⁴⁺ y Al³⁺ (Figura 1.4), provocando una deficiencia de carga en la estructura del material, la cual es compensada con la presencia de iones como Na⁺ y Ca²⁺ localizados en el espacio interlaminar (Martins *et al.*, 2015).

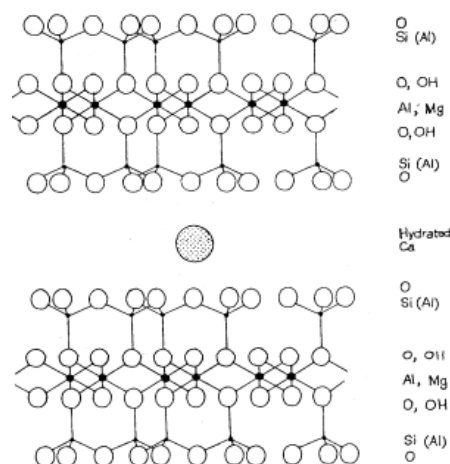


Figura 1.4 Estructura cristalina de la montmorillonita

1.3.4 Pumita

La pumita, comúnmente conocida como piedra pómez, es una roca volcánica ígnea de baja densidad y muy porosa constituida principalmente de dióxido de silicio (SiO_2) (Noori-Sepehr *et al.*, 2013b), en su formación, la lava proyectada al aire sufre una gran descompresión. Como consecuencia de la misma se produce una desgasificación quedando espacios vacíos separados por delgadas paredes responsables de estructura porosa y gran área específica, este material además es reconocido por ser ampliamente distribuido en la corteza terrestre lo que repercute en su bajo costo. Las partículas de pumita se asemejan a una esponja y consta de red de poros de forma irregular, algunos de ellos se encuentran interconectados y abiertos en su estructura externa, mientras que otros se encuentran aislados en su interior (Kitis y Kaplan, 2007).

En la actualidad la pumita natural o modificada ha sido considerada como un material granular efectivo en el tratamiento de agua como en la remoción de calcio y magnesio (Noori-Sepehr *et al.*, 2013a), fluoruros (Malakootian *et al.*, 2011, Noori-Sepehr *et al.*, 2013b) y colorantes (Samarghandi *et al.*, 2012), investigaciones que han demostrado su potencial para ser empleado en el tratamiento de aguas residuales y naturales.

1.4 Modelos cinéticos de adsorción

1.4.1 Modelo cinético de Lagergren

El modelo de pseudo primer orden desarrollado por Lagergren, es una expresión matemática que describe la capacidad de adsorción de un sólido, y se basa en la suposición de que a cada ion se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente y normalmente se indica de la siguiente forma (Ho, 2006; Gerente *et al.*, 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_L(q_e - q_t) \quad (1.2)$$

Donde:

q_t : Cantidad soluto adsorbido en un tiempo t (mg/g).

q_e : Cantidad soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g).

K_L : Constante de velocidad (1/h).

t : Tiempo (h).

Integrando la ecuación 1.1 y aplicando las condiciones de frontera de $t = 0, q_t = 0$ y $t = t, q_t = q_t$, se obtiene la siguiente expresión.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \quad (1.3)$$

1.4.2 Modelo cinético de Ho

El modelo cinético de pseudo segundo orden desarrollado por Ho, generalmente se aplica a sistemas donde los adsorbentes son heterogéneos, en el que el mecanismo de remoción es atribuido a un fenómeno de adsorción química y se expresa a través de la siguiente ecuación (Ho, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.4)$$

Donde:

K_2 : Constante cinética de pseudo segundo orden.

q_t : Cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t (mg/g).

q_e : Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g).

t : Tiempo (h).

Integrando la ecuación (1.5) y aplicando como condiciones de frontera $t = 0, q_t = 0$ y $t = t, q_t = q_t$; la ecuación resultante puede presentarse de la siguiente forma:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (1.5)$$

1.4.3 Modelo de difusión intraparticula

El modelo de difusión intraparticula ha sido empleado en el estudio de la difusión interna durante la adsorción, considerando que este proceso es generalmente controlado por la resistencia de una película externa y/o por la transferencia de masa (Benavente *et al.*, 2011; Largitte y Pasquier, 2016), cuya ecuación se presenta a continuación:

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (1.6)$$

Donde:

q_t : Cantidad de un soluto adsorbido en un tiempo t (mg/g).

k_i : Constante de velocidad de difusión intrapartícula (mg/(g min^{1/2})).

t : Tiempo (min).

1.5 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción da como resultado la remoción de un soluto de una solución y su concentración en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad de soluto remanente en la solución se encuentra en equilibrio dinámico con la cantidad que se concentra en dicha superficie (Aguilar, 1985), es decir, en el punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólido y líquido. A la forma más usual de representar esta distribución se le conoce como isoterma de adsorción.

1.5.1 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es probablemente el modelo mejor conocido y más ampliamente utilizado y se refiere al caso ideal de la adsorción de un gas sobre una superficie sólida homogénea (Ahamad *et al.*, 2018) cuya deducción parte de los siguientes postulados:

- a) Las moléculas se adsorben sobre un número determinado de sitios localizados en posiciones fijas.
- b) Cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula de adsorbato.
- c) Todos los sitios de adsorción son energéticamente equivalentes u homogéneos.
- d) Las moléculas adsorbidas no se desplazan sobre la superficie del adsorbente.
- e) La adsorción termina con la formación de la monocapa.
- f) En condiciones dadas de presión y temperatura se establece el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en la fase gaseosa o líquida.

La forma general de la isoterma de Langmuir se puede escribir de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.7)$$

Donde:

q_e : Concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

C_e : Concentración del adsorbato en la solución en el equilibrio (mg/L).

q_m : Cantidad del adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre el adsorbente o la concentración máxima a remover (mg/g).

K_L : Constante relacionada con la energía o entalpía de adsorción (L/mg).

1.5.2 Isoterma de Freundlich

En 1906 Freundlich presentó una ecuación que describe al proceso de adsorción. Este modelo empírico es aplicado a procesos de adsorción no lineales sobre superficies heterogéneas, además de que se caracteriza por la formación de multicapas de sorbato en torno al sorbente (Ahamad *et al.*, 2018). La forma general del modelo de Freundlich puede escribirse de la siguiente manera:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.8)$$

Donde:

q_e : Concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

C_e : Concentración en el equilibrio del adsorbato en solución (mg/L).

K_F : Constante de Freundlich relativa a la capacidad de adsorción [mg/g (L/mg)^{1/n}].

n : Constante de Freundlich (adimensional).

$1/n$: Coeficiente relacionado con la intensidad de la adsorción.

1.5.3 Isoterma Sips (Langmuir-Freundlich)

El modelo de Sips es de tipo empírico y consiste en una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich. Esta ecuación puede expresarse de la siguiente manera (Jeppu y Clement, 2016; Azizian *et al.*, 2018):

$$q_e = \frac{q_m (K_a C_e)^{1/n}}{1 + (K_a C_e)^{1/n}} \quad (1.9)$$

Donde:

q_e : Concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

q_m : Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/L).

K_a : Constante relativa a la afinidad (L/mg)^{1/n}.

n : es el exponente de Langmuir-Freundlich (adimensional), cuyo recíproco indica la intensidad del proceso de adsorción.

1.6 Sistemas de adsorción en flujo continuo

Los experimentos en flujo continuo consisten en una columna donde el sorbente se deposita en su interior como un lecho, el cual no se mueve, el sorbato en solución pasa a través de la columna constantemente en sentido descendente o ascendente, con lo que se produce una acumulación del contaminante en la superficie de las partículas del lecho al paso del tiempo, hasta que éste se satura y la concentración con la que entra el soluto en la parte inicial del lecho será igual a la concentración a la salida. En una columna empacada el perfil de concentración en la fase líquida y en el sorbente varía en espacio y tiempo (Malkoc y Nuhoglu, 2006). Este comportamiento dinámico se describe mediante las curvas de ruptura (breakthrough), las cuales son gráficas que representan el funcionamiento de las columnas y son expresadas mediante una concentración normalizada definida como el cociente de las concentraciones del efluente y de alimentación de la columna (C_e/C_i), en función del tiempo o volumen del efluente, para una altura de lecho fija; y describen el incremento en la relación de las concentraciones de alimentación y el efluente conforme se va moviendo la zona de transferencia a través de la columna y en la mayoría de los procesos de adsorción muestran una típica forma de “S”, aunque con cierto grado de variación de la pendiente y la posición del punto de ruptura (Vijayaraghavan *et al.*, 2005).

La capacidad de la columna q_c (mg), para una concentración de entrada y velocidad de flujo dados, es igual al área bajo la curva entre los límites apropiados y representa la cantidad total de fluor retenido ($C_{ads}=C_i-C_e$) y puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$q_c = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t} C_{asd} dt \quad (1.10)$$

Donde:

C_{asd} : cantidad total de fluor retenido (mg/L)

Q: es la velocidad de flujo (mL/min)

A: es el área debajo de la curva

t: tiempo (min)

t_{total} : tiempo de operación (min)

t_{sat} : saturación (min)

t_b : tiempo de ruptura (min)

La capacidad de adsorción q , (mg F/g) y la zona de transferencia de masa MTZ (cm), pueden ser determinadas mediante las siguientes expresiones (Han *et al.*, 2006):

$$q = \frac{q_c}{x} \quad (1.11)$$

$$MTZ = L \left(1 - \frac{t_b}{t_{sat}} \right) \quad (1.12)$$

Donde:

x: representa la masa de adsorbente utilizada (g)

L: es la altura del lecho (cm)

t_b : tiempo de ruptura (min)

t_{sat} : tiempo de saturación (min)

En la literatura existen diversos modelos matemáticos que permiten describir adecuadamente el comportamiento de las curvas de ruptura, estas ecuaciones corresponden a modelos semiempíricos; con pocos parámetros y fáciles de resolver, hasta modelos rigurosos que consideran dispersión axial en dirección de flujo, resistencia a la difusión intrapartícula, entre otros (Chu, 2003).

1.6.1 Modelo de Thomas

Este modelo permite calcular la máxima capacidad de adsorción de la columna, así como también el tiempo de saturación (o agotamiento) del material empacado, relaciona la relación (C_e/C_i) con el volumen del efluente o el tiempo de operación, mediante dos parámetros; la constante de velocidad de Thomas (K_{th}), y la concentración de soluto en la fase sólida, q_0 . Este modelo se ha aplicado para un margen de concentraciones en el efluente comprendidas entre el tiempo de ruptura y el tiempo de

saturación de la columna. Su principal limitación es que considera que la adsorción no está limitada por la reacción química, sino que está controlada por la transferencia de materia en la interfase, lo que puede conducir a errores en determinadas condiciones (Aksu y Gönen, 2004). La ecuación que describe este modelo es:

$$\frac{C_e}{C_i} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{K_{th} * q * m}{Q} - K_{th} * C_i * t\right)}} \quad (1.13)$$

Donde:

C_e : concentración en el efluente (mg/L)

C_i : concentración en la alimentación (mg/L)

K_{th} : constante de la velocidad de masa (mL/min·mg)

Q: flujo volumétrico (mL/min)

q: es la capacidad máxima de adsorción (mg/g)

m: masa del adsorbente (g)

t: tiempo (min)

1.6.2 Modelo de dosis-respuesta

Diversos autores indican que este modelo minimiza los errores resultantes del uso de otros modelos como el de Thomas, especialmente a bajos y altos valores de tiempo de operación de la columna (Senthilkumar *et al.*, 2006). La dosis representaría el tiempo o el volumen del líquido que circula por la columna y la respuesta estaría relacionada con la concentración del metal que permanece en disolución (Tenorio, 2006), su ecuación es:

$$\frac{C_e}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i * Q * t}{1000 * q_0 * m}\right)^a} \quad (1.14)$$

Donde:

C_e : concentración en el efluente (mg/L)

C_i : concentración en la alimentación (mg/L)

a: representa la pendiente de la función

Q: flujo volumétrico (mL/min)

q_0 : es la capacidad máxima de adsorción (mg/g)

m: masa del adsorbente (g)

t: tiempo (min)

1.7 Técnicas de caracterización

La aplicación de técnicas analíticas como: difracción de rayos X (DRX) microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y área específica por el método BET, son imprescindibles en la caracterización morfológica, topográfica, estructural y superficial de los materiales adsorbentes, ya que aportan información básica a partir de la cual es posible inferir las interacciones entre las fases adsorbato y adsorbente y de esta manera proponer los mecanismos bajo los cuales se podría estar llevando a cabo el proceso de adsorción (Wan *et al.*, 2011).

1.7.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía y longitud de onda corta, que se extienden dentro del espectro electromagnético entre los rayos gamma y la radiación ultravioleta (Figura 1.5), con una longitud de onda que va de 0.05 a 7.5 nm, mismos que desde el año de 1912 se han consolidado como una de las herramientas de mayor aplicación en la caracterización de materiales a nivel microestructural (Suryanarayana, 1998), ya que mediante el empleo de esta técnica es posible identificar la estructura interna (cristalina o amorfa) de una muestra, así como las diferentes fases cristalinas que la componen.

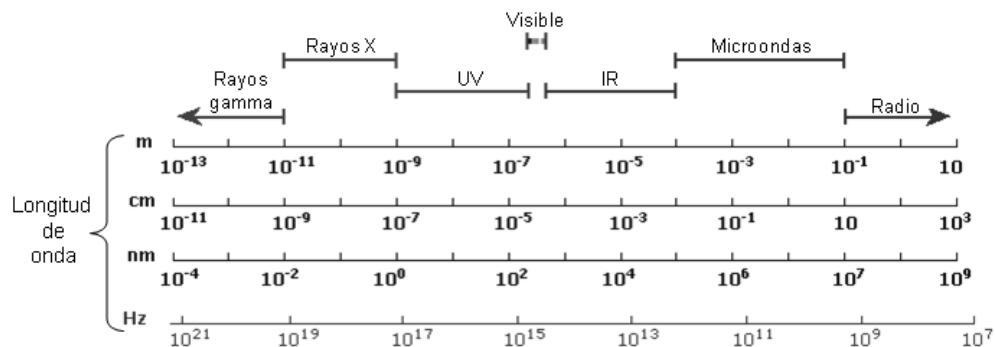


Figura 1.5 Regiones del espectro electromagnético.

(Douglas *et al.*, 2001)

La difracción de rayos X, es una técnica basada en la desaceleración rápida de electrones muy energéticos (del orden 1000 eV) que al chocar con un blanco metálico, produce un espectro continuo de rayos X, que es emitido hacia la muestra, los átomos que componen la estructura de la muestra difractan (dispersan) los rayos hacia un detector; al cambiar el ángulo de incidencia y de detección se origina un patrón de difracción denominado difractograma, el cual se presenta gráficamente como una serie de picos, donde cada pico representa las distancias interplanares de la red cristalina y cuya intensidad permite estimar la proporción de las fases cristalinas presentes en la muestra (Schwertmann y Cornell, 1991). Las distancias interplanares y las intensidades de los picos son comparadas con las de compuestos conocidos, cuyos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) para identificar el compuesto presente y la fase cristalina a la que pertenece.

1.7.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica instrumental de empleo relativamente sencillo, para el estudio de las características morfológicas y topográficas de los materiales a través de la obtención de imágenes (Yacamán y Reyes, 1995). En un microscopio electrónico de barrido la muestra es analizada a través de un rastreo programado de su superficie con un haz de electrones de energía elevada produciendo diversos tipos de señales en las que se incluyen; electrones retrodispersados, secundarios y rayos X (Skoog *et al.*, 2001). Por su parte los detectores son los responsables de convertir las señales que emanan de la superficie en corrientes eléctricas que se emplean para formar una imagen, de tal manera que la imagen obtenida es un mapa de intensidades de los electrones emitidos, siendo los electrones secundarios aquellos que proporcionan imágenes con una mayor resolución (Vázquez y Echeverría, 2000). Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga, sin embargo, la mayor parte de las muestras biológicas y minerales no son conductoras. Por ello, se han desarrollado una gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes MEB de muestras no conductoras que implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada producida por evaporación por bombardeo o por evaporación al vacío.

1.7.3 Espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS)

El análisis EDS se realizó en un microscopio electrónico de barrido, se lleva a cabo con los rayos X que se originan en una muestra sometida a bombardeo electrónico. Esta técnica permite identificar la

distribución de los elementos presentes y establecer su concentración. Cuando un haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes, esto es, la pérdida de electrones internos. En este estado, un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria y rellena el hueco producido por la ionización. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía, se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos, designados como líneas de intensidad variable y que son característicos de los elementos que los emiten (Vázquez y Echeverría, 2000).

1.7.4 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica que permite caracterizar estructuralmente una muestra, mediante análisis del tipo cualitativo o cuantitativo, al hacer posible la identificación de los grupos funcionales que integran al material, por lo que es ampliamente aplicada en los procesos de adsorción al brindar información relevante sobre las interacciones sorbato-sorbente (Lefèvre, 2004), y cuyo fundamento teórico es presentado a continuación:

La región del infrarrojo en el espectro electromagnético abarca la radiación con números de onda comprendidos entre $12\ 800$ y $10\ \text{cm}^{-1}$, región que desde el punto de vista de las aplicaciones se suele dividir en: infrarrojo cercano, medio y lejano, de las cuales, la región de mayor interés para análisis químico es la región de infrarrojo medio que comprende números de onda de 4000 a $200\ \text{cm}^{-1}$ (Rodríguez, 2002; Skoog *et al.*, 2001), sin embargo este tipo de radiación no es lo suficientemente energética para producir transiciones electrónicas, por lo que, los instrumentos basados en esta técnica aprovechan que a cualquier temperatura sobre el cero absoluto todos los enlaces químicos que conforman una molécula se encuentran en constante vibración a una frecuencia específica, de tal manera, que si la frecuencia de la radiación incidente coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de los enlaces de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio de amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de la radiación. La radiación que no es absorbida es transmitida en dirección a un detector y a una computadora que analiza y determina las frecuencias que sí fueron adsorbidas, lo cual da como resultado la producción de un patrón vibracional que caracteriza a la molécula como tal, donde cada trazo, banda o máximo de absorción se asocia a un tipo particular de enlace químico (Rodríguez, 2002).

1.7.5 Área específica (Método BET)

El área específica es una de las características de los materiales que influye en gran medida en los procesos de adsorción, ya que el proceso involucra un fenómeno de superficie, de tal manera que la capacidad de adsorción de un material es directamente proporcional a su área específica (Weber y Walter, 1972). Los métodos más populares para la determinación del área específica y distribución del tamaño de poro de polvos y materiales porosos se basan en un proceso de adsorción, de los cuales la teoría BET es uno de los más aceptables y populares, la cual fue desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller en 1938 (Rouquerol *et al.*, 1999).

1.7.6 Punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero (pcc) es una herramienta útil al establecer el tipo de interacciones que se llevan a cabo entre adsorbato y adsorbente, considerando que la dependencia que ejerce el pH en los procesos de adsorción está asociada no sólo con la distribución de especies en solución, sino que también es responsable de la ionización de los materiales adsorbentes, que ocurre cuando existe una transferencia directa de protones de la superficie del material hacia el medio acuoso o viceversa. Las reacciones de ionización como la protonación y la desprotonación de la superficie están en función del pH de la solución y del pcc, que se refiere al valor de pH en el cual la carga neta de la superficie del material es neutra, de tal manera que las reacciones de protonación predominan bajo condiciones ácidas, mientras que las reacciones de desprotonación son promovidas por soluciones básicas, esto significa que la superficie del material sorbente se cargará positivamente a valores de pH inferiores al pzc y negativamente a valores de pH superiores al pzc (Mamindy *et al.*, 2009; Wan *et al.*, 2011).

1.8 Estado del arte

La mejora continua de los procesos fisicoquímicos es una actividad técnico-científica que permite incrementar la eficiencia de los métodos y hacerlos económicamente viables, es por ello que día con día se desarrollan nuevas tecnologías que permitan alcanzar dichos objetivos, bajo este contexto, la adsorción al ser considerada como una de las mejores alternativas para la remoción de contaminantes del agua no escapa a esta tendencia, ya que en la actualidad se investigan una amplia variedad de materiales adsorbentes que permitan cumplir con la normatividad ambiental vigente, incrementar la rentabilidad de los procesos, así como reducir la cantidad y toxicidad de los residuos generados. Entre

los materiales adsorbentes más estudiados se encuentran: las resinas de intercambio iónico, biosorbentes, carbón activado, óxidos metálicos y minerales como zeolitas y arcillas, siendo éstos últimos los de mayor interés para esta investigación debido a su bajo costo, disponibilidad, porosidad, estructura, alta área específica, resistencia mecánica y química (Sicupira *et al.*, 2009; Rabelo *et al.*, 2012).

Con base en lo anterior, minerales como la clinoptilolita, montmorillonita y la pumita han encontrado un amplio campo de aplicación en el sector ambiental especialmente en la remoción de contaminantes del agua, entre los que se encuentran principalmente los metales pesados hacia los cuales presentan una alta afinidad debido a sus propiedades como intercambiadores catiónicos (Rabelo *et al.*, 2012), sin embargo, en la última década se ha podido observar un aumento en la aplicación de dichos materiales en la remoción de iones fluoruro, tema que ha llamado la atención de varios especialistas en la materia debido a que la disponibilidad de estos constituyentes en el agua se ha ido incrementando a través de diversas fuentes antropogénicas como resultado de las descargas de efluentes de industrias dedicadas a la manufactura de vidrio y cerámica, a la producción de semiconductores, acero, procesos de electroplateado, centrales eléctricas, plantas dedicadas a la extracción de berilio, fabricación de ladrillos, fundidoras de aluminio y en la producción de fertilizantes, además de su aplicación en programas anticaries, sin embargo varios estudios realizados por especialistas en el tema de salud bucal han encontrado que la principal fuente de exposición de iones fluoruro la constituye el agua potable (Beltran-Valladares *et al.*, 2005 y Betancourt-Linares *et al.*, 2013) como resultado de la interacción del agua subterránea con el material geológico provocando en la población expuesta la prevalencia de fluorosis dental, padecimiento derivado de una ingesta excesiva de fluoruro y que poco a poco se ha convertido en un problema de salud mundial que se presenta de manera endémica en áreas donde el contenido de fluoruros en el agua se encuentra por arriba de los límites máximos permisibles estipulados por la OMS y la normatividad local aplicable. Las principales manifestaciones de este padecimiento tienen consecuencias menores, como el moteado del esmalte dental o manchas que van desde un color blanquecino hasta un color café oscuro, dichos efectos dependen del tiempo y dosis de la exposición a los iones fluoruro especialmente durante los períodos de susceptibilidad en el desarrollo del diente (los períodos de mayor susceptibilidad comprenden los primeros 6 años de vida del ser humano). Por lo anterior, puede citarse que la fluorosis dental tiene un efecto cosmético negativo en los individuos que la padecen, pudiendo llegar a afectar sus relaciones sociales e inclusive tener repercusiones psicológicas (Betancourt-Linares *et al.*, 2013), por ello, la importancia de remover este tipo de constituyentes del agua y con ello garantizar el derecho de la población a contar con un recurso

hídrico con la calidad necesaria para satisfacer sus necesidades, tal y como lo establece el artículo 4^{to} de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos.

Con base en lo anterior se han desarrollado un importante número de investigaciones que permiten remover este tipo de contaminantes del agua a través del proceso de adsorción. En este sentido los biomateriales se han estudiado con éxito en la adsorción de iones fluoruro del agua, obteniendo altas capacidades de remoción. Tal es el caso del estudio realizado por Sivasankar *et al.*, (2012) quienes emplearon carbón activado sintetizado a base de cascara de tamarindo con el que lograron obtener una máxima capacidad de adsorción de 66.67 mg/g de iones fluoruro a un pH de 7. Mientras que Huang *et al.*, (2012), obtuvo una máxima capacidad de remoción de 8.10 mg/g al emplear quitosano. Dentro de estas investigaciones es posible destacar que ambos materiales pudieran ser considerados como potencialmente útiles, sin embargo, los biomateriales presentan desventajas, ya que en su mayoría poseen una baja estabilidad química y mecánica, además de que poseen un ciclo de vida menor, comparada con materiales inorgánicos ya que, en el proceso de regeneración, los materiales tienden a degradarse y por lo tanto su capacidad de remoción disminuye considerablemente. Por otra parte, existen biomateriales que no presentan una buena capacidad de adsorción como en el caso del estudio realizado por Tomar *et al.* (2014) que al emplear hojas de limón como material adsorbente obtuvo apenas una máxima capacidad de remoción de 0.070 mg/g y la investigación realizada por Yu *et al.* (2013) quienes al realizar la remoción de iones fluoruro del agua mediante nanocompositos de celulosa e hidroxiapatita lograron obtener una máxima capacidad de adsorción de 4.2 mg/g.

Los adsorbentes naturales modificados son los más estudiados para la remoción de iones fluoruro del agua. Entre los adsorbentes modificados más efectivos para remover iones fluoruro están los que contienen aluminio en su estructura como: la alúmina activada impregnada con hidróxido de magnesio y la arcilla modificada con Al_2O_3 . La modificación con lantano de algunos materiales adsorbentes como el quitosano, la bentonita y algunas resinas ha mejorado las eficiencias de remoción para iones fluoruro. Otro de los elementos químicos que ha mejorado las eficiencias de remoción de los iones fluoruro de algunos materiales como quitosano carboxilado, zeolitas y resinas, es el hierro y sus oxihidróxidos; por otro lado, también el circonio y un material cerámico han sido modificados con óxidos de hierro. La calcinación de los óxidos de hierro presentó una alta eficiencia de 20.4 mg/g, esto muestra la elevada afinidad del hierro por los iones fluoruro. Las zeolitas y las arcillas son materiales que han sido aplicados como adsorbentes para la remoción de iones fluoruro y como referencia se tienen las investigaciones realizadas por Gómez Hortigüela *et al.*, (2013), Zhang *et al.*, (2011) y Sun *et al.*, (2011) quienes estudiaron la capacidad de remoción de fluoruros a través de zeolitas, cada uno de

ellos obteniendo diferentes valores de capacidad de adsorción los cuales abarcan un rango de 0.47 a 2.31 mg/g. En el caso de las arcillas se tiene como referencia la investigación realizada por Karthikeyan *et al.*, (2005), quienes estudiaron la capacidad de remoción de iones fluoruro a través de una arcilla del tipo montmorillonita con la que se obtuvo una capacidad de remoción de 1.485 mg/g. Otro mineral que ha sido empleado en la remoción fluoruro del agua es la pumita con la cual se obtuvo una máxima capacidad de remoción de 0.31 mg/g de acuerdo a los resultados obtenidos por Malakootian *et al.*, (2011). Se puede observar con estos estudios, que los biomateriales poseen mayores capacidades de remoción en comparación con los materiales minerales como: las zeolitas, las arcillas y la pumita, sin embargo estos últimos presentan una mayor estabilidad y una vida útil más prolongada y el hecho de que se obtengan menores capacidades de adsorción se debe a que de manera natural estos minerales poseen propiedades de intercambio iónico, con especial afinidad hacia especies catiónicas, de tal manera que su superficie presenta una carga parcialmente negativa en un amplio rango de pH, lo que representa una desventaja en la remoción de aniones como los fluoruros debido a que existe una repulsión electrostática entre adsorbato y adsorbente. Sin embargo, se ha demostrado que se puede incrementar la capacidad de adsorción de minerales como las zeolitas modificando sus características superficiales mediante cationes metálicos multivalentes, tomando ventaja de su alta capacidad de intercambio catiónico. En este sentido, los iones Na^+ presentes en la estructura externa de dichos minerales, pueden ser intercambiados por Al^{3+} , La^{3+} o Fe^{3+} , dando lugar a sitios activos para la remoción de iones fluoruro (Gómez-Hortigüela *et al.*, 2013). Debido a la alta electronegatividad y a su pequeño radio iónico, el ion fluoruro es considerado como una base moderadamente fuerte, que representa una alta afinidad hacia iones multivalentes como (Al^{3+} , La^{3+} y Fe^{3+}), por lo tanto, los materiales modificados con estos iones pueden remover con alta selectividad a los iones fluoruro, a través de la formación de complejos estables (Bosch *et al.*, 2011). Por lo anterior, en la presente investigación se tiene como propósito llevar a cabo la modificación estructural y superficial de materiales minerales como la clinoptilolita, la montmorillonita y la pumita, mediante la incorporación de iones Fe^{3+} y Al^{3+} a su estructura, además de someterlos a un tratamiento térmico con el que se pretende propiciar la formación de óxidos metálicos con el fin de incrementar su afinidad hacia especies aniónicas y de esta manera obtener materiales potencialmente útiles en la purificación de agua con exceso de iones fluoruro.

CAPÍTULO 2

JUJUSTIFICACIÓN

HIPÓTESIS

OBJETIVOS

2.1 JUSTIFICACIÓN

El consumo prolongado de agua conteniendo fluoruros disueltos en concentraciones superiores a 1.5 mg/L, es un agente causal de diversos desordenes y enfermedades en el ser humano. En México cerca de cinco millones de habitantes se encuentran expuestos a altas concentraciones de iones fluoruro a través del agua para uso y consumo humano. Por mencionar un ejemplo en el estado de Aguascalientes, diversos estudios indican que el 43.7 % de las fuentes de abastecimiento de agua presentan concentraciones de fluoruros superiores al límite máximo permisible estipulado por la legislación mexicana (Trejo-Vázquez, 2002), mientras que en la Ciudad de México y el área metropolitana se ha detectado recientemente un incremento en los casos de fluorosis dental, incluso en zonas donde se considera que el agua potable tiene concentraciones bajas de iones fluoruro. En el caso particular del municipio de Nezahualcóyotl se ha reportado una prevalencia de fluorosis dental de 73.4 %. Sin embargo, hasta la fecha no se ha cuantificado el daño que dicha exposición a fluoruros ha ocasionado en la salud pública de la población a nivel nacional (Galicía-Chacón *et al.*, 2011).

Por lo anterior, en los últimos años los problemas de carácter ambiental, han adquirido tal magnitud y diversidad que la sociedad ha ido tomando cada vez mayor conciencia de los riesgos actuales, y más aún, de los potenciales. Como resultado de la presión generada, quienes toman las decisiones muestran una creciente voluntad política para resolver los problemas asociados a este fenómeno (Jiménez, 2005). Ahora es necesario que especialistas ofrezcan soluciones viables que no sólo permitan mantener el control de la contaminación de nuestros recursos naturales, sino también desarrollar proyectos de prevención.

En este sentido la presencia de iones fluoruros en agua es un tema cuyo interés ha ido creciendo entre la comunidad científica de nuestro país, esto debido a la abundancia de este elemento en aguas de consumo humano, principalmente en los estados ubicados en el norte y altiplano central de la República Mexicana como es el caso de Chihuahua, Zacatecas, Durango, Baja California Norte, San Luis Potosí, Aguascalientes y Querétaro, donde la concentración de iones fluoruro en muchas ocasiones llega a superar el límite máximo permisible de 1.5 mg/L impuesto por la legislación mexicana a través de la NOM-127-SSA1-1994, lo que sin duda alguna representa un riesgo potencial a la salud de la población expuesta, en la que generalmente los niños son uno de los grupos más afectados al registrarse una alta prevalencia de fluorosis dental en este sector de la población, generando de esta manera un problema de salud pública.

Bajo esta línea de investigación, en el presente proyecto se tiene la finalidad de desarrollar materiales adsorbentes para el tratamiento de agua con concentraciones de iones fluoruro por arriba del límite máximo permisible estipulado en la NOM-127-SSA1-1994, a partir de minerales como la clinoptilolita, la montmorillonita y la pumita, mismos que serán sometidos a un proceso de acondicionamiento con Fe^{3+} y Al^{3+} , además de un tratamiento térmico, con lo que se busca incrementar su capacidad de remoción, estabilidad y de esta manera obtener materiales potencialmente útiles para el tratamiento agua. Cabe destacar que este tipo de materiales están ampliamente distribuidos en la naturaleza, son de bajo costo y poseen propiedades de intercambio iónico y adsorción de forma natural.

El brindar a la población un recurso hídrico con la calidad necesaria para la satisfacción de sus necesidades es un derecho al que se tiene acceso a través de la constitución de los Estados Unidos Mexicanos en su artículo 4°, por lo que la remoción de este tipo de constituyentes del agua (iones fluoruro) debe ser considerada como una prioridad debido a su carácter toxicológico sobre el ser humano.

Por otra parte, con el empleo de las técnicas de caracterización (DRX, SEM-EDS, FTIR y BET) será posible identificar las interacciones entre los iones fluoruro y los materiales adsorbentes, a fin de llevar a cabo una mejor interpretación del fenómeno de adsorción al establecer las fuerzas que lo originan y de esta forma contribuir en la construcción del conocimiento científico, al proponer y ofrecer alternativas viables a sectores industrial y gubernamental para el tratamiento de aguas naturales y residuales.

Finalmente, en este trabajo se aportarán nuevos conocimientos sobre materiales estables que puedan ser utilizados en la remoción de iones fluoruro del agua para uso y consumo humano y que sobretodo garanticen la inocuidad del recurso, ya que lo que se pretende con el tratamiento térmico es fijar a los iones Fe^{3+} y Al^{3+} a la superficie de los materiales mediante la formación de óxidos y de esta manera evitar que estos metales puedan liberarse al medio acuoso durante los procesos de adsorción, garantizando de esta forma la salud de la población expuesta al mitigar el problema del alto contenido de fluoruros en el agua potable.

2.2 HIPÓTESIS

A través de tratamientos químicos y térmicos es posible realizar modificaciones estructurales y superficiales en materiales minerales para incrementar su afinidad hacia especies aniónicas como los iones fluoruro y por lo tanto aumentar su capacidad de adsorción.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 Objetivo general

Realizar la modificación estructural y superficial de materiales minerales de bajo costo para incrementar su capacidad de adsorción y afinidad hacia iones fluoruro y de esta manera ofrecer una nueva alternativa en la remoción de este tipo de constituyentes del agua potable a fin proporcionar a la población un recurso hídrico con la calidad necesaria para satisfacer sus necesidades.

2.3.2 Objetivos específicos

- Evaluar la capacidad de adsorción de iones fluoruro sobre materiales minerales sin modificar y modificados.
- Establecer las condiciones óptimas para los procesos de adsorción de iones fluoruro sobre los materiales adsorbentes en función de las variables: tiempo, pH y concentración.
- Identificar los mecanismos de adsorción de iones fluoruro, mediante el empleo de las técnicas de caracterización.
- Evaluar la capacidad de remoción de los materiales adsorbentes con muestras de agua natural en sistema batch.
- Obtener un material adsorbente que pueda ser empleado en la mejora de la calidad del agua potable mediante la remoción de iones fluoruro.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

En el diagrama de la Figura 3.1, se presentan de forma general las actividades que se realizaron en el proyecto de investigación:

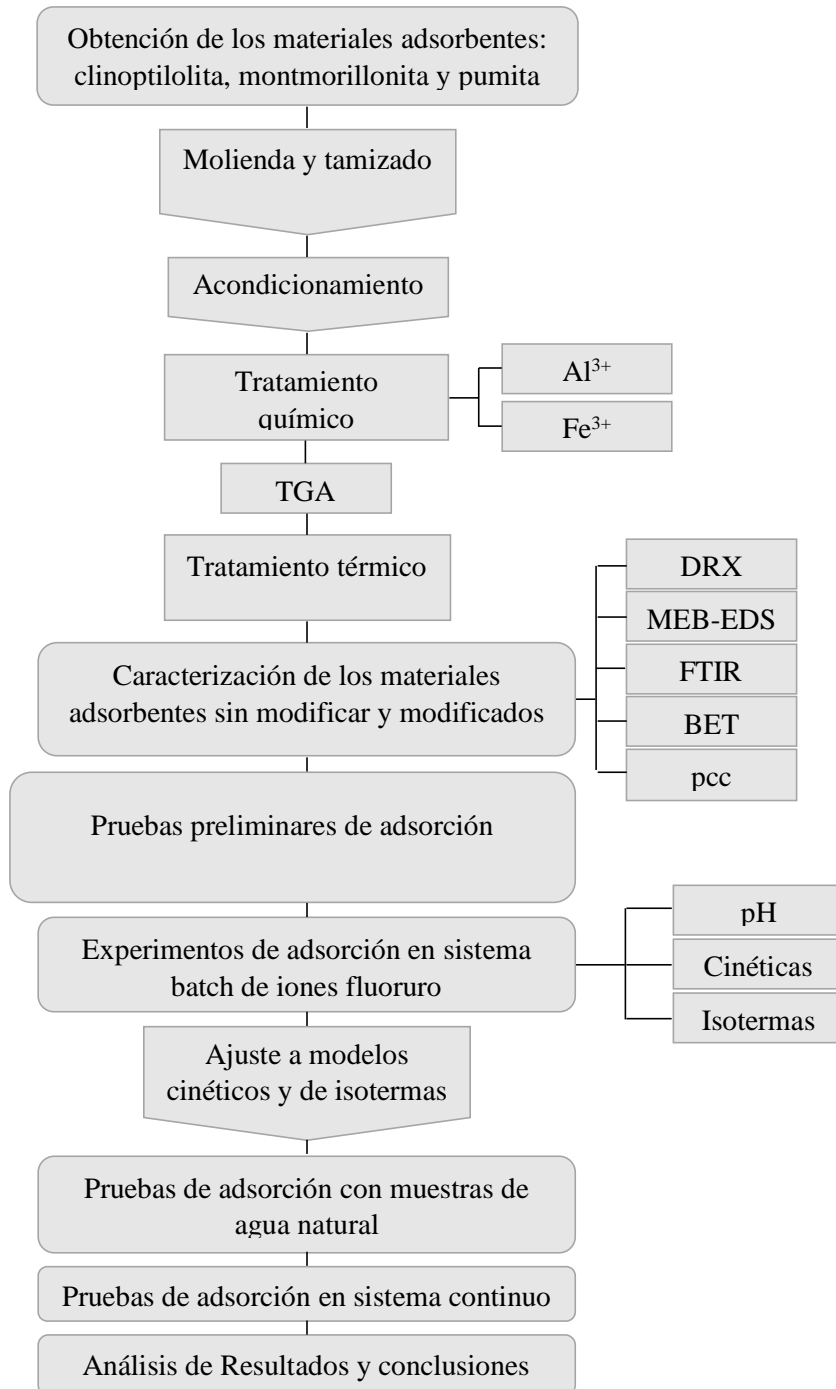


Figura 3.1 Diagrama de flujo del proyecto

3.1 Materiales

Los materiales empleados fueron: una zeolita del tipo clinoptilolita (C) proveniente de la zona ETLA en el Estado de Oaxaca, México; una arcilla del tipo montmorillonita (M) distribuida por Fluka y pumita (P) obtenida de una mina del Municipio de Tulancingo en Hidalgo, México. Los reactivos NaCl, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, HCl, NaF empleados en el desarrollo del presente trabajo fueron de grado analítico, distribuidos por J.T. Baker.

3.1.1 Modificación de los geomateriales

Los materiales rocosos C y P fueron triturados y tamizados empleando mallas No. 20-40 para obtener un tamaño de partícula homogéneo entre 0.84 y 0.42 mm, posteriormente fueron lavados con agua destilada y secados a temperatura ambiente. Para el acondicionamiento con Na^+ los geomateriales fueron tratados con una solución 1 M de NaCl bajo condiciones de reflujo por un período de 6 h a fin de garantizar el intercambio de los iones de compensación por iones Na^+ . Una vez concluido el tiempo de contacto ambas fases fueron separadas por decantación, los sólidos fueron lavados con abundante agua destilada hasta la eliminación de iones cloruro (Cl^-). Finalmente, los materiales obtenidos (C-Na, M-Na y P-Na) fueron secados a 50 °C por 24 h.

El tratamiento químico con Fe^{3+} se realizó con base en el trabajo reportado con Guaya *et al.* (2015) empleando una solución 0.2 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los materiales acondicionados con Na^+ (C-Na, M-Na y P-Na) fueron puestos en contacto con la solución de hierro, bajo las mismas condiciones que en el tratamiento con la solución de NaCl. Los materiales obtenidos fueron identificados como C-Fe, M-Fe y P-Fe.

La modificación de los materiales con Al^{3+} se llevó a cabo por precipitación, empleando el método reportado por Vázquez Mejía *et al.* (2015), por contacto de los materiales sódicos C-Na, M-Na y P-Na, y una solución 0.2 M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La suspensión obtenida fue agitada a velocidad constante de 100 rpm para agregarle gota a gota una solución 5 M de NaOH hasta pH 8. La suspensión se mantuvo en agitación por 5 h, posteriormente ambas fases fueron separadas por decantación y los sólidos fueron lavados con agua destilada y secados a 50 °C por 24 h. Los materiales obtenidos fueron identificados como C-Al, M-Al y P-Al.

3.1.2 Tratamiento térmico

Los materiales naturales y los modificados con Fe^{3+} y Al^{3+} , fueron tratados a temperaturas de 200, 500 y 800 °C, respectivamente. El procedimiento consistió en pesar 5 g de cada material y calentarlos en una mufla Lindberg por un período de 1 h. Los materiales obtenidos fueron etiquetados como: C-200, C-500, C-800, M-200, M-500, M-800, P-200, P-500, P-800, C-Fe 200, C-Fe 500, C-Fe 800, M-Fe 200, M-Fe 500, M-Fe 800, P-Fe 200, P-Fe 500, P-Fe 800, C-Al 200, C-Al 500, C-Al 800, M-Al 200, M-Al 500, M-Al 800, P-Al 200, P-Al 500 y P-Al 800, y almacenados en un lugar libre de humedad.

3.2 Caracterización

La aplicación de técnicas analíticas para la caracterización de los materiales obtenidos resulta fundamental para inferir los tipos de interacción entre adsorbato y adsorbente en el proceso de adsorción, a través del conocimiento de sus propiedades morfológicas, topográficas, estructurales y superficiales.

3.2.1 Termogravimetría (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC)

El estudio de la estabilidad térmica de los materiales: C-Fe, M-Fe, P-Fe, C-Al, M-Al y P-Al, se realizó empleando un equipo SDT Q600 TA Instruments Waters, evaluando un intervalo de temperatura de 20 a 650 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con el objetivo de definir las temperaturas del tratamiento térmico.

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de las muestras C, M, P, C-Fe, C-Fe 200, M-Fe 200 y P-Al 200 fueron obtenidos a través de un difractómetro D8 ADVANCE, marca BRUKER, bajo las siguientes condiciones: ángulo 2θ de 5 a 75 °, modo de barrido continuo, voltaje y corriente del tubo 35 kV y 35 mA, respectivamente.

3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El estudio de la morfología de los materiales naturales, los materiales sódicos y los modificados con Fe^{3+} o Al^{3+} se realizó empleando un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM-6610LV. Los análisis elementales de los materiales se realizaron por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), mediante un detector marca Oxford Instruments, modelo 51-ADD0013 y sensor 51-1385-008, con una resolución de 135 eV.

3.2.4 Área específica por el Método BET

La determinación del área específica de los materiales C-Fe, C-Fe 200, C-Al 200, M, M-Fe 200 y P-Al 200, se llevó a cabo por el método Branauer-Emmett-Teller a través de una isoterma de adsorción de nitrógeno N_2 , empleando un equipo Belsorp-max, BEL JAPAN INSTRUMENTS, previo al análisis las muestras fueron sometidas a un proceso de desgasificación en un equipo Belprep II a una temperatura de 200 °C por 2 h con el fin de eliminar impurezas y moléculas de agua contenidas en la estructura de los materiales.

3.2.5 Punto de carga cero

La determinación del pcc de las muestras C-Fe, C-Fe 200, C-Al 200, M, M-Fe 200 y P-Al 200, se llevó a cabo con una solución 0.1 M de NaCl, con diferentes valores de pH inicial comprendidos en un intervalo de 1-12, con incrementos de una unidad, el ajuste de pH se realizó con soluciones acuosas 0.1 M de NaOH y HCl empleando un pH-metro PHM290, pH-stat controller Copenhagen. Los experimentos se realizaron por duplicado poniendo en contacto 0.1 g de cada material con 10 mL de la solución de NaCl por 48 h con agitación constante de 120 rpm y temperatura de 30 °C. El pH final de las soluciones fue medido y graficado contra el ΔpH que corresponde a la diferencia del pH de equilibrio menos el pH inicial ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_e - \text{pH}_i$) para finalmente obtener el valor del punto pcc a través del ajuste de los datos experimentales a una línea recta.

3.3 Pruebas de adsorción en sistema batch

A través de las modificaciones químicas y térmicas fue posible obtener un total de 39 materiales a los cuales se les realizó una prueba de adsorción de F^- para seleccionar aquellos adsorbentes con los mejores rendimientos. La prueba de remoción consistió en poner en contacto 0.1 g de cada material

con 10 mL de una solución de 10 mg/L de F⁻ a una temperatura de 30 °C y 120 rpm, por un periodo de 72 h. Los criterios empleados para descartar a los materiales analizados estuvieron asociados con su capacidad de remoción y con su estabilidad química, es decir, después de la prueba de adsorción se analizaron los sobrenadantes para obtener las concentraciones de hierro o aluminio en solución. Las determinaciones de los iones metálicos se llevaron a cabo por las técnicas de espectroscopia de absorción atómica (AA) para el hierro y espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-MS) para el aluminio. Con base en los resultados obtenidos se seleccionaron 6 materiales adsorbentes, los cuales se enuncian a continuación: clinoptilolita modificada con hierro (C-Fe), clinoptilolita modificada con hierro y tratada a 200 °C (C-Fe 200), clinoptilolita modificada con aluminio y tratada a 200 °C (C-Al 200), montmorillonita (M), montmorillonita modificada con hierro y tratada a 200 °C (M-Fe 200) y pumita modificada con aluminio y tratada a 200 °C (P- Al200), con capacidades de remoción de: 0.62, 0.59, 0.77, 0.81, 0.55 y 0.68 mg F⁻/g, respectivamente.

3.3.1 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción se realizaron por duplicado poniendo en contacto 0.1 g de los materiales seleccionados con 10 mL de una solución de 10 mg/L de F⁻, evaluando los siguientes intervalos de tiempo: 0.08, 0.17, 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 7, 18, 24, 48 y 72 h, bajo las siguientes condiciones: temperatura de 30 °C y agitación de 120 rpm.

3.3.2 Efecto del pH inicial

Se estudió la dependencia del pH inicial de las soluciones en los procesos de adsorción evaluando valores de pH comprendidos en un intervalo de 4-11. El pH inicial fue ajustado empleando soluciones acuosas 0.1 M de NaOH y HCl. Las pruebas se realizaron por duplicado bajo las mismas condiciones que en el punto anterior, empleando como tiempo de contacto el tiempo de equilibrio obtenido para cada material.

3.3.3 Isotermas de adsorción

Los isotermas de adsorción se llevaron a cabo empleando soluciones del ion fluoruro con concentraciones de: 2, 5, 10, 15, 20, 35, 50, 75, 100 y 150 mg/L a una temperatura de 20 °C y 120 rpm.

3.4 Muestras de agua natural

Para evaluar la eficiencia de los materiales adsorbentes en la remoción de los iones fluoruro del agua bajo condiciones reales, se llevó a cabo la recolección de 5 muestras de agua potable en las localidades de Chihuahua, Chihuahua; Ojocaliente Zona 1 y Ojocaliente Zona 2, Zacatecas; San Luis Potosí y Santa María del Río, San Luis Potosí, debido a que habitantes de estas poblaciones han presentado la sintomatología típica de la fluorosis dental, padecimiento de carácter endémico que es asociado a la presencia de iones fluoruro en agua de uso y consumo humano.

Las muestras fueron colectadas directamente del sistema de suministro de agua potable de cada localidad en envases de polietileno de 5 L. Los envases fueron llenados hasta el tope para evitar en la medida de lo posible la presencia de burbujas de aire. Las muestras fueron preservadas bajo refrigeración a una temperatura de 3 °C, para su posterior análisis.

A las muestras de agua natural se les realizaron una serie de estudios fisicoquímicos en el laboratorio de “Análisis instrumental” del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), que consistieron en la determinación de la concentración de iones: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , así como la cuantificación de alcalinidad total, acidez total, dureza total, sólidos totales y sólidos disueltos totales, para conocer la naturaleza y composición de las muestras, a fin de describir los fenómenos observados durante los pruebas de adsorción.

3.4.1 Pruebas de adsorción en muestras de agua natural

Se realizaron pruebas de adsorción en lotes con las muestras de agua natural empleando los materiales C-Fe, M y M-Fe 200, las pruebas de remoción consistieron de cinéticas e isothermas, las cuales son descritas a continuación:

3.4.1.1 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas consistieron en poner en contacto 10 mL de agua con 100 mg de cada material adsorbente, evaluando los periodos de tiempo de 0.08, 0.17, 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 7, 18, 24, 48 y 72 h a una temperatura de 30 °C y agitación de 120 rpm.

3.4.1.2 Isotermas de adsorción en muestras de agua natural en función de la masa de adsorbente

Las isotermas de adsorción se realizaron por duplicado poniendo en contacto por 18 h, 10 mL de cada muestra de agua con diferentes masas de sólidos: 5, 10, 15, 20, 35, 50, 75, 100, 150, 200, 250 y 300 mg a una temperatura de 30 °C y 120 rpm. Estos experimentos se realizaron para evaluar el efecto de la relación adsorbente/volumen de agua y ser representados mediante los modelos de isotermas de adsorción: lineal, Langmuir, Freundlich y Sips.

3.5 Experimentos de adsorción en sistemas de flujo continuo

Las pruebas de adsorción en sistemas de flujo continuo se llevaron a cabo a través de columnas de lecho fluidizado. La Figura 3.2 presenta el diagrama del sistema empleado, en él se puede observar que la solución a tratar con una concentración de 10 mg F/L proviene de un tanque de almacenamiento, la cual pasa a través de una bomba peristáltica (encargada de regular el flujo) para ser alimentada en forma ascendente a la columna (influyente). Finalmente, a la salida de la columna de absorción el agua tratada (efluente) fue colectada en una unidad de almacenamiento.

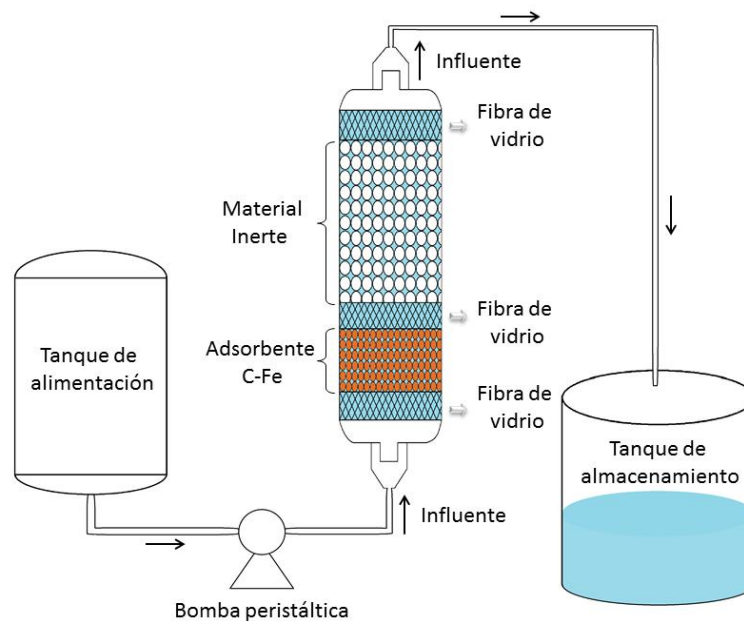


Figura 3.2 Sistema de flujo continuo.

En los experimentos se emplearon columnas de vidrio con diámetro interno de 25 (Figura 3.3) y 8 mm (Figura 3.4), los diámetros de las columnas fueron seleccionados de tal manera que la relación diámetro interno (d_R) y diámetro del adsorbente (d_P) fuera mayor a 10 ($d_R : d_P > 10$) de acuerdo con

lo propuesto por Worch (2012). Las columnas fueron empacadas con una masa de 20 g de C-Fe. Durante las pruebas de adsorción se evaluaron diferentes velocidades de flujo volumétrico para la columna de diámetro interno de 25 mm se emplearon las velocidades de: 1, 2, 5, 7 y 9 mL/min y de 1 y 9 mL/min para la columna de 8 mm.

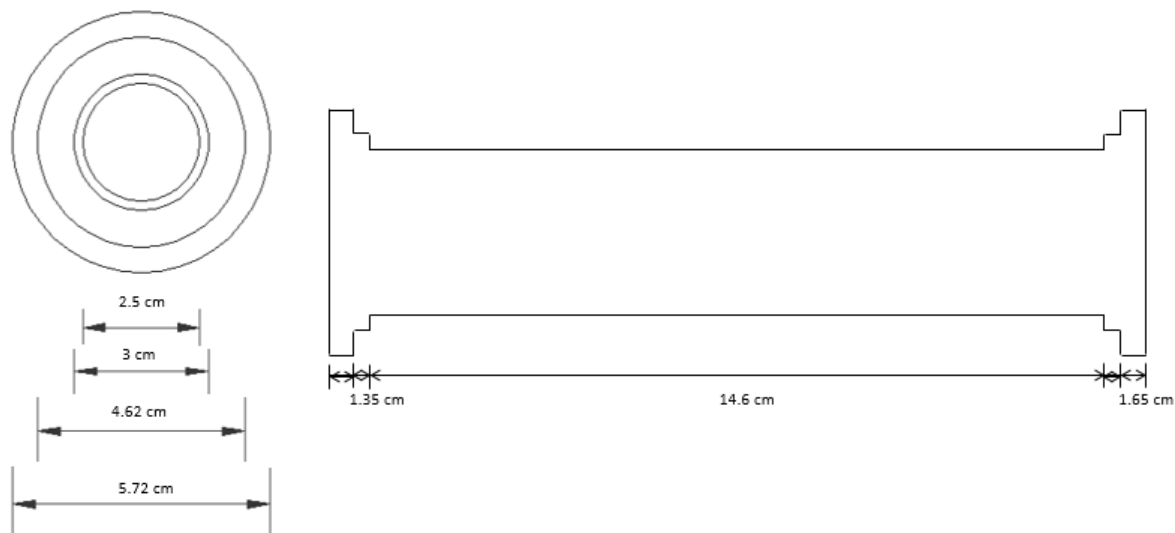


Figura 3.3 Vistas transversal y longitudinal de la columna de 25 mm de diámetro.

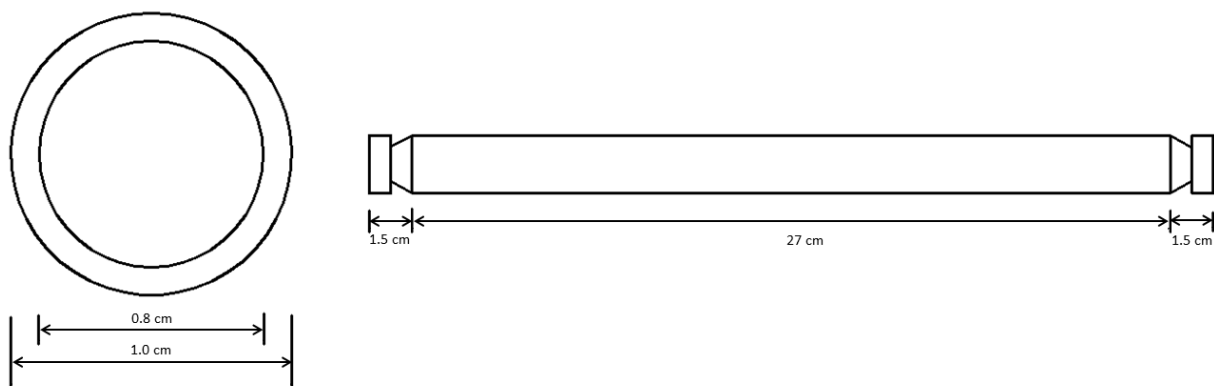


Figura 3.4 Vistas transversal y longitudinal de la columna de 8 mm de diámetro.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1 Resultados publicados

En el presente capítulo se reportan los resultados derivados de las pruebas experimentales del proyecto; para presentar los datos obtenidos, el capítulo se divide en dos secciones. En la primera sección se reporta la producción científica obtenida, que incluye el artículo publicado: “The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three mineral structures and their characterization” en la revista indexada Journal of Fluorine Chemistry y un segundo artículo, que lleva por título: “Comparison of the removal behavior of fluoride by Fe³⁺ modified geomaterials from water” que ha sido enviado a la revista Clay Applied Science para su evaluación, los cuales corresponden al 50 % de los resultados obtenidos, mientras que la segunda sección se presentan los resultados de forma tradicional, los cuales no han sido reportados e incluyen: las pruebas de adsorción en las muestras de agua natural a través de los materiales C-Fe, M y M-Fe 200. Así, como las pruebas de adsorción en sistemas de flujo continuo.



The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three mineral structures and their characterization



N.G. Corral-Capulin^{a,b,c}, A.R. Vilchis-Nestor^b, E. Gutiérrez-Segura^c, M. Solache-Ríos^{a,□}

^a Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química, Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, Ocoyoacac, C.P. 52750, Mexico

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlaconulco Km. 14.5, San Cayetano, Toluca, Estado de México, Mexico ^c Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, S/N., C.P. 50180, Toluca, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:
Adsorption
Fluoride
Modification
Geomaterials

ABSTRACT

In the present work three different natural materials and their modifications were studied for fluoride removal from aqueous solutions. The materials employed were: clinoptilolite (C), montmorillonite (M) and pumice (P), the minerals were modified with Fe³⁺ and Al³⁺ and heated at temperatures of 200, 500 and 800 °C. They were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), specific surface area by Branauer Emmett and Teller method (BET) and points of zero charge (pzc). Adsorption experiments were carried out in batch system to obtain the adsorption capacity of each material and evaluate the leaching of iron and aluminum after adsorption processes, throughout the quantification of Fe³⁺ and Al³⁺ in the supernatants. The results obtained indicated the following adsorption capacity order: M (1.008 mg/g) > aluminum-modified materials > iron-modified materials > C > P.

1. Introduction

Nowadays the main sources of drinking water are aquifers as a result of the high levels of pollutants in surface waters like rivers and lakes, mainly in developing countries, the use of groundwater for human consumption has generated several health problems, due to the presence of a significant number of inorganic chemical species, which are transported from soil to aquifers by rainwater, filtration and geochemical processes [1,2]. One of the most abundant constituents of groundwater is fluoride; this element is present in minerals such as: fluorite, apatite and cryolite [3], also in some beverages [4].

The public health problems associated with the presence of fluoride in drinking water occur in many regions of the world and the most affected countries are: India, Sri Lanka, Ethiopia, USA, Mexico, Kenya, Poland and Pakistan [5,6]. Fluoride is considered an essential micro-nutrient for the maintenance of bones and teeth, especially for children bellow 8 years old, concentrations that exceeds acceptable level of 1.5 mg/L [7], can lead to several diseases and disorders including: dental and skeletal fluorosis, lesions of endocrine glands, thyroid, liver and some other organs, osteoporosis, arthritis and infertility [5,8]. In order to obtain water with the quality and quantity necessary to supply the population demands, several methods have been developed to remove this kind of constituents from water, such as: reverse osmosis, ion

exchange, adsorption, coagulation, precipitation and membrane processes [1,9], among them, adsorption is the most extensively used due to its efficiency and economic feasibility [1]. In the last decades a great variety of materials that allow fluoride removal from water have been tested like activated carbon [10], activated alumina, bauxite [11,12], chitin, chitosan [13], metal oxides [14], pumice [2,15], zeolites [16] and modified clays, however, the use of these adsorbents may be limited by sociocultural factors, complex synthetic methods and physico-chemical properties [9]. Special attention has been focused on geomaterials due to their low cost, abundance in nature, potential ion exchangers, high surface area, molecular sieve structure, chemical and mechanical stability, surface and structural properties that allow them to be considered as effective adsorbents [17], especially when they are used in their modified form.

In this work, a zeolite of the type clinoptilolite, a clay of the type montmorillonite and pumice were used as adsorbents. These materials have a similar chemical composition but differ in their structure. Clinoptilolite is a hydrated aluminosilicate widely distributed in nature; its structure consists of tetrahedra of Si⁴⁺ surrounded by oxygen atoms that share their vertices to form three-dimensional networks with channels and well-defined cavities. This material is characterized by a partially negative charge due to the isomorphic substitution of Si⁴⁺ by Al³⁺, which is compensated by the presence of exchange cations such

[□]Corresponding author.

E-mail address: marcos.solache@inin.gob.mx (M. Solache-Ríos).

<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.07.002>

Received 10 April 2018; Received in revised form 6 July 2018; Accepted 6 July 2018

Available online 07 July 2018

0022-1139/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

as Na^+ , K^+ and Ca^{2+} [18], this property makes it highly functional in processes of ion exchange, catalysis and adsorption [19,20]. Montmorillonite is naturally abundant clay used in the environmental field due to its cation exchange properties [21], it belongs to the smectite family. The members of the smectite family consist of a layered structure composed of a layer of octahedrons attached at the ends of the layer of tetrahedrons that share the oxygen atoms located at the vertices. The octahedral sites are mainly occupied with Al^{3+} and are partially replaced by atoms with lower valence like Mg^{2+} or Fe^{2+} , whereas the tetrahedra are occupied by Si^{4+} and Al^{3+} , causing a deficiency of charge in the structure, which is compensated by the presence of ions such as Na^+ and Ca^{2+} located in the interlaminal space [22]. Pumice is an igneous volcanic rock with low density, considered as an accessible material, due to its availability in nature; it has a pale color in shades ranging from white, cream, gray, blue, green-brown to black, it is mainly formed by silicon oxides, which makes it an abrasive material [5,23]. This rock is formed by the decompression and release of gases from the magma prior to the formation of the glass, which generates a high porosity that can represent up to 90% of its volume [5]. It is widely used in the environmental field as a support material, filter media and adsorbent, due to the silanol groups present on the surface that act as active sites [24]. The properties of these materials make them ideal for the incorporation of new species into their structure, in such a way that they can increase their removal capacities and in turn their affinities for anionic species.

Many methods and chemicals have been applied in the modification of geomaterials. Sun et al., [25] modified a zeolite of the stilbite type with Fe^{3+} using 0.1 M FeCl_3 solution in order to improve its surface properties obtaining a maximum fluoride adsorption capacity of 2.31 mg/g. Bia et al., [3] modified a montmorillonite with Fe^{3+} by a precipitation method using a 0.01 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution to obtain a solid with a specific surface area of 567 m^2/g . Asgari et al., [5] used a cationic surfactant to modify pumice; the surfactant used was hexadecyltrimethyl ammonium (HDTMA) and a removal capacity of 41 mg/g was determined. Noori Sepehr et al., [2] compared the defluoridation capacities of a natural pumice (NP), modified with Mg^{2+} (MGMP) and H_2O_2 (HMP), obtaining the following efficiencies order: HMP(11.77 mg/g) > MGMP(5.56 mg/g) > NP(4.53 mg/g) attributed to specific surface areas of 53.11, 41.63 and 2.34 m^2/g , respectively. Malakootian et al., [26] studied the chemical activation of pumice using three different reactants: FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HDTMA-Br) to compare their adsorption efficiencies and the maximum adsorption capacity was 0.29 mg/g with the material modify with HDTMA-Br. Salifu et al. [9] modified a pumice with aluminum oxides by chemical precipitation and the adsorption capacity found was 7.87 mg/g. The development of modified geomaterials offers a viable alternative for the treatment of water containing fluoride. In this way, many works have reported that geomaterials impregnated with divalent and trivalent metal ions helps to increase their defluoridation capacities according with the concept of hard and soft acids and bases [9,27]. The defluoridation efficiencies of metal-modified materials are shown in the following order: $\text{La}^{3+} \geq \text{Ce}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Fe}^{3+} \sim \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [28] also the works by Salifu et al., [9] and Gomoro et al., [29] suggested that thermal treatments offer stability to the geomaterial structure through the metal oxidation process. In the present work Fe^{3+} and Al^{3+} were used as hard acids for the chemical treatment of clinoptilolite, montmorillonite and pumice, furthermore, the natural and metal modified-materials were heated at three different temperatures to evaluate their ability to remove fluoride from water solutions, also iron and aluminum leaching were study to determine their stability in the materials and avoid their release into the remaining solutions after the adsorption processes.

2. Experimental

2.1. Materials

Clinoptilolite (C) was obtained from Etna, Oaxaca, Mexico, pumice stone (P) was supplied from a mine located in Hidalgo, México and montmorillonite (powder) (M) was obtained from Fluka (Sigma-Aldrich). The chemicals NaCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , HCl and NaF were from J.T. Baker.

2.2. Chemical treatment

Clinoptilolite and pumice rocks were crushed and sieved between 20 and 40 mesh to obtain homogeneous particle sizes between 0.84 and 0.42 mm, the solids were washed with distilled water and dried at room temperature. Subsequently, the three materials were conditioned with 1M NaCl solution under reflux for 6h in order to guarantee the exchange of the natural cations by Na^+ . The phases were separated by decantation; the solids were washed with distilled water until the materials were free of chloride ions (Cl^-) that was observed by AgCl test. Finally, they (C-Na, M-Na and P-Na) were dried at 50 °C for 24 h.

The chemical treatments with Fe^{3+} were performed based on the work reported by Guaya et al. [30] using a 0.2 M FeCl_3 solution, which was contacted with C-Na, M-Na and P-Na under the same conditions as the NaCl solution treatment. The materials were identified as C-Fe, M-Fe and P-Fe.

The Al^{3+} modifications were carried out by chemical precipitation, using the method reported by Vázquez Mejía et al. [31] putting in contact sodium-modified materials (C-Na, M-Na and P-Na) with a 0.2 M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution. The suspensions obtained were stirred at 100 rpm and a 5 M NaOH solution was added until a pH of 8 was reached. The suspension was kept under stirring for 5 h, then the phases were separated by decantation and the solids were washed with distilled water and dried at 50 °C for 24 h. The materials obtained were labeled as C-Al, M-Al and P-Al.

2.3. Thermal treatment

Natural and modified materials with Fe^{3+} and Al^{3+} were heated at 200, 500 and 800 °C in a Lindberg muffle for 1 h. The materials obtained were identified as: C-200, C-500, C-800, M-200, M-500, M-800, P-200, P-500, P-800, C-Fe 200, C-Fe 500, C-Fe 800, M-Fe 200, M-Fe 500, M-Fe 800, P-Fe 200, P-Fe 500, P-Fe 800, C-Al 200, C-Al 500, C-Al 800, M-Al 200, M-Al 500, M-Al 800, P-Al 200, P-Al 500 and P-Al 800. The materials were stored in a moisture-free place.

2.4. Characterization

The analytical techniques used for characterization of the materials are fundamental to determine the types of interactions between adsorbate and adsorbent in adsorption processes.

2.4.1. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal analysis of the samples: C-Fe, M-Fe, P-Fe, C-Al, M-Al y P-Al were carried out using a TA-instrument Q600. The samples were heated up to 650 °C in an alumina crucible with the following operating conditions: 10 °C/min in nitrogen atmosphere.

2.4.2. X-ray powder diffracción (XRD)

XRD patterns were obtained through a diffractometer D8 ADVANCE, BRUKER, under the following conditions: range of 5-75 2 θ , step of 0.03, voltage and current of the tube 35 kV and 35 mA, respectively.

2.4.3. Infrared spectroscopy (FTIR)

Analysis by FTIR of the samples: C, C-Na, C-Fe, C-Fe 200, M, M-Na, M-Fe, M-Fe 200, P, P-Na, P-Fe y P-Fe were carried out in the interval of 4000 to 400 cm^{-1} by using a spectrometer Bruker Tensor 27 with attenuated total reflection (ATR) accessory model platinum.

2.4.4. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

The study of the morphology of natural and modified materials was performed using a scanning electron microscope JEOL JSM-6610LV at low vacuum. Elemental semi-quantitative analyzes of the materials were performed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

2.4.5. Specific surface area by branauer emmett and teller method (BET)

Determination of the specific surface area was performed by the Branauer-Emmett-Teller method (BET), through nitrogen adsorption isotherm using a Belsorp-max equipment, BEL JAPAN INSTRUMENTS, prior to the analysis the samples were degassed in a Belprep II equipment at 200 °C for 2 h.

2.4.6. Point of zero charge (pzc)

Determination of the pzc was carried out for the samples C-Fe, C-Fe 200, M-Fe 200, M, C-Al 200 and P-Al 200. Different pH values were tested from 1 to 12, the pH adjustment was performed with 0.1 M NaOH or HCl solutions using a pH meter PHM290, pH-stat controller Copenhagen. The experiments were done in duplicate by contacting 0.1 g of each material with 10 mL of 0.1 M NaCl solution with different pH (from 1 to 12) for 48 h with constant shaking at 120 rpm and temperature of 30 °C. The final pH of the solutions was measured and plotted against the ΔpH (difference of the equilibrium pH and the initial pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_e - \text{pH}_i$)).

2.5. Adsorption

After chemical and thermal treatments, 39 materials were obtained and their ability to remove fluoride from water was evaluated. The removal processes consisted of contacting 0.1 g of each material with 10 mL of 10 mg/L F^- solution at 30 °C and 120 rpm for 72 h. After the adsorption processes, iron and aluminum concentrations were determined in the remaining solutions by atomic absorption spectroscopy (AA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), respectively.

2.6. Fluoride measurements

The quantification of fluoride in aqueous solution was carried out with a selective ion electrode according to the procedure reported by Velázquez-Peña et al., [32], using a pH meter PHM290, pH-stat controller Copenhagen. Prior to the analysis, a total ionic strength adjusting buffer (TISAB) and 0.1 M KNO_3 solution were added to the samples and standards to control the pH and eliminate the interferences of complexing ions.

3. Results and discussion

3.1. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal analyzes indicated that the decomposition of the materials C-Fe, C-Al, M-Fe and M-Al was carried out in three stages. According to the thermograms in Fig. 1, the first stage is associated with a loss of weight due to dehydration processes or by desorption of water molecules located on the surfaces of the materials, which are weakly bound. The second stage is attributed to the loss of water of crystallization; molecules that are coordinated to the exchangeable cations within the structure of the clinoptilolite and in the interlayer spaces of the

montmorillonite. Finally, the third stage is associated with the dehydroxylation process, a phenomenon that causes the release of hydroxyl groups from the structures of the minerals [23,33,34].

In the cases of P-Fe and P-Al (Fig. 1c and f), thermal decompositions take place in two stages, the first one is associated with the dehydration process and the second one was attributed to the dehydroxylation phenomenon (Table 1). According to the results obtained by DSC, these processes are chemical and endothermic in nature [35]. According with these results, the temperatures for thermal treatments were established at: 200, 500 and 800 °C, where the main losses of weights take place (Table 1).

3.2. X-ray powder diffracción (XRD)

XRD patterns were used for the structural analysis of the samples C, M y P. Fig. 2a (C) shows that zeolitic rock is mainly composed by the crystalline phases clinoptilolite, mordenite and quartz. Clinoptilolite was identify by the presence of diffraction peaks at 9.87°, 11.17°, 22.35° and 30.8° on the 2-Theta axis (JCPDS 47-1870), while mordenite was characterized by the diffraction peaks at 6.47°, 8.93°, 13.45°, 15.2°, 19.58°, 25.61°, 27.67°, 30.9° and 35.63° (JCPDS 60-0847). Finally, quartz was identified by the peak at 26.6° (JCPDS 01-0649).

Fig. 2b shows the XRD pattern of the clay (M), the sample is mainly composed by the crystalline phases: muscovite, montmorillonite and quartz. Muscovite is characterized by the diffraction peaks at 8.84°, 17.73°, 22.90°, 23.84°, 26.59°, 27.76°, 31.14°, 34.88°, 37.77°, 42.4° and 61.8° on the 2-Theta axis (JCPDS 46-1045), while montmorillonite was identified by peaks at 6.29° and 19.82° (JCPDS 03-0014). The quartz content was identified with the diffraction peaks at 20.86°, 26.64° and 50.13° on 2-Theta (JCPDS 000-0 46-1045). The diffractogram of amorphous phases, this is due to the process of rock formation, where the atoms that constitute this material are distributed randomly as a result of the rapid decrease in temperature and decompression of the magma that emerges from the volcanic crater, however, the diffractogram obtained is characteristic of this type of rock that is mostly constituted of SiO_2 [23]. Nevertheless, it is possible to observe the presence of peaks with high intensity at 27.95, 29.6 and 47.72° that correspond to albite phase.

Fig. 2a and b, shows that the diffractograms of materials conditioned with Na^+ and Fe^{3+} do not suffer significant variations in the positions and intensities of the main peaks compared to the diffraction patterns of natural materials (C and M), therefore, the treatments do not generate structural changes, however, the intensity of the peak associated with quartz in 26.6° on the 2-Theta axis shows a decrease in its intensity for the materials C-Na and C-Fe.

After thermal treatment of the modified clinoptilolite samples a decrease in the intensity of the peaks associated with the mordenite was observed, which may indicate that this crystalline phase is less stable as a function of temperature compared with clinoptilolite, where no significant changes were observed in their diffraction peaks. In the case of the materials M-Fe 200, M-Fe 500 and M-Fe 800 a slight decrease in the intensity of the peak at 6.29° was observed and it was progressively from 200 to 800 °C, as a result of the loss of water molecules, this diffraction peak refers to the interlaminar space of the clay, and the literature suggests that an increase in the temperature causes a widening of the interlaminar space, and therefore, the intensity of the peak decreases.

3.3. Infrared spectroscopy (FTIR)

Fig. 3a shows the infrared spectra for the samples C, C-Na, C-Fe and C-Fe 200, a wide band with a high intensity is observed at 1043 cm^{-1} associated to asymmetric stretching vibrations of Si-O bond of the tetrahedra SiO_4 , in addition the bands at 797 and 460 cm^{-1} , were assigned to stretching and bending vibrations of O-Si-O groups [36], and

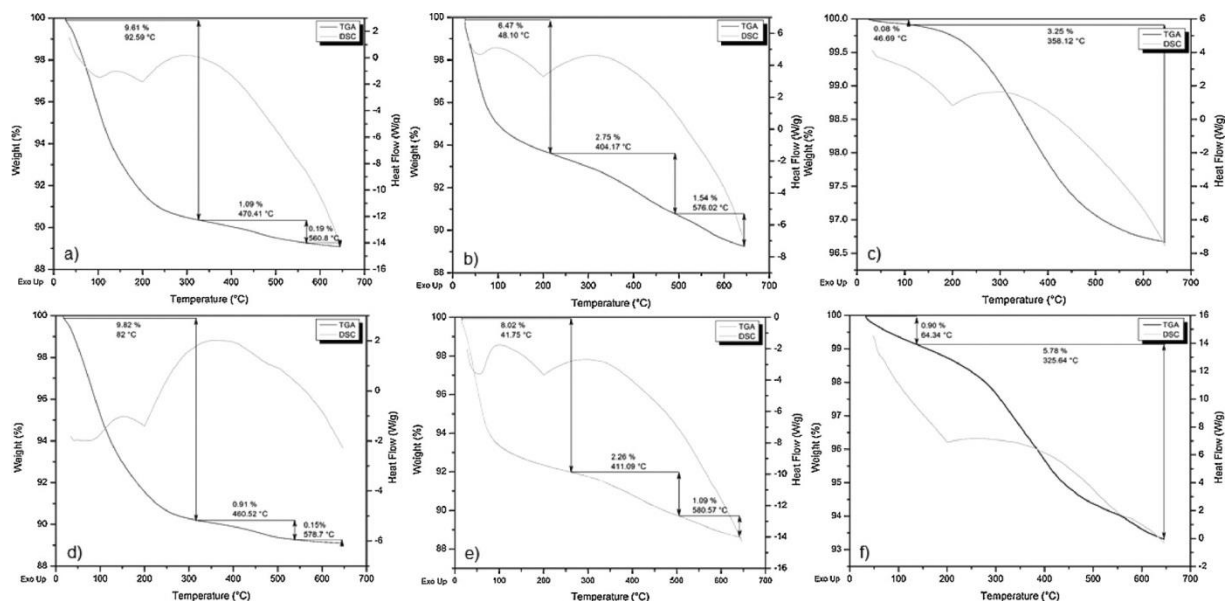


Fig. 1. TGA and DSC curves: a) C-Fe, b) M-Fe, c) P-Fe, d) C-Al, e) M-Al and f) P-Al.

Table 1
Results by TG/DCS analysis.

Material	Stage 1			Stage 2			Stage 3		
	% TG	T (°C)	DSC	%TG	T (°C)	DSC	%TG	T (°C)	DCS
C-Fe	9.61	92.59	Dehydration Endothermic	1.09	470.41	Loss of water of crystallization Endothermic	0.19	560.8	Dehydroxilation Endothermic
C-Al	9.82	82.00	Dehydration Endothermic	0.91	460.52	Loss of water of crystallization Endothermic	0.15	578.7	Dehydroxilation Endothermic
M-Fe	8.02	41.75	Dehydration Endothermic	2.26	411.09	Loss of water of crystallization Endothermic	1.09	580.57	Dehydroxilation Endothermic
M-Al	6.47	48.10	Dehydration Endothermic	2.75	404.17	Loss of water of crystallization Endothermic	1.54	576.02	Dehydroxilation Endothermic
P-Fe	0.08	46.69	Dehydration Endothermic	3.25	358.12	Dehydroxilation Endothermic	-	-	-
P-Al	0.90	64.34	Dehydration Endothermic	5.78	325.64	Dehydroxilation Endothermic	-	-	-

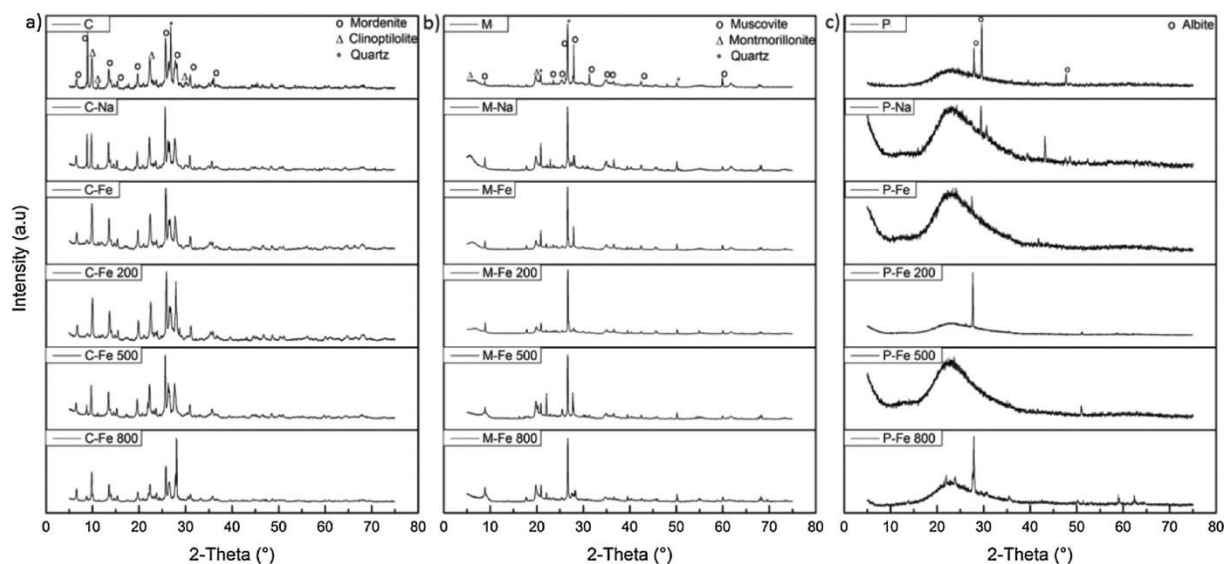


Fig. 2. XRD patterns: a) natural clinoptilolite and modifications, b) natural montmorillonite and modifications and c) natural pumice and modifications.

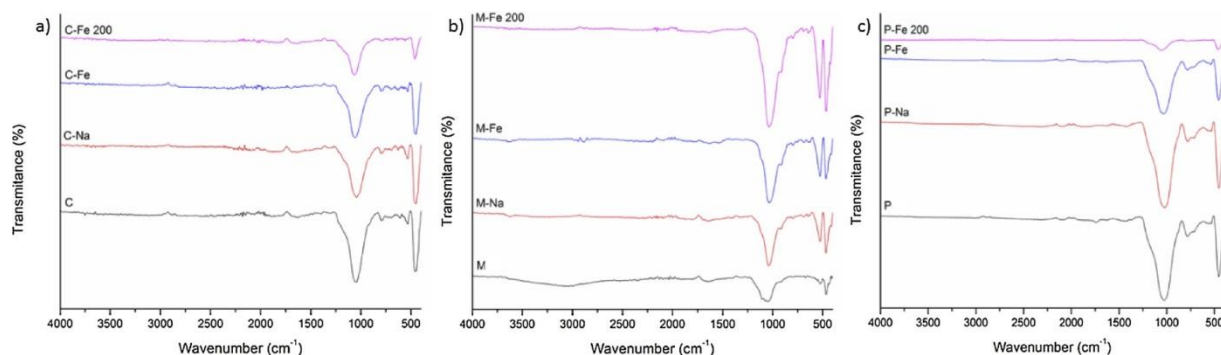


Fig. 3. Infrared Spectra: a) C, C-Na, C-Fe and C-Fe 200, b) M, M-Na, M-Fe and M-Fe200.

the 460 cm^{-1} signal to the vibration of Si-O-Fe bond. The band at 608 cm^{-1} is attributed to the bending vibrations of the Al-O-Si bonds [37]. After chemical treatments, the signal at 460 cm^{-1} shows variations in its intensity, a phenomenon that is attributed to the presence of Fe^{3+} species. In addition, after the heating treatment, this signal presents a remarkable decrease in its intensity associated with the loss of water of hydration linked to Fe^{3+} , causing the formation of oxides and giving greater stability to the sample [36].

Fig. 3b shows the IR spectra of M, M-Na, M-Fe and M-Fe 200 samples. The signals at 1060 cm^{-1} correspond to the asymmetric stretching vibration of the Si-O bond of the SiO_4 tetrahedron layers, the peak at 916 cm^{-1} represents the bending vibration of the Al-OH bond [38], the stretching and bending bands of the O-Si-O bonds are observed at 797 and 460 cm^{-1} , respectively [36] and the absorption band at 520 cm^{-1} is associated to the bending vibration of the Si-O-Mg group [38]. In addition, the absorption bands at 3600 and 1643 cm^{-1} represent the stretching and bending vibrations of the OH group [39]. The absorption bands at 460 and 520 cm^{-1} increase in intensity after each modification, this behavior can be attributed to the presence of new chemical species.

Pumice infrared spectra (Fig. 3c) shows an adsorption band at 1029 cm^{-1} corresponding to the asymmetric stretching vibration of the Si-O bond characteristic of aluminosilicates. At 783 and 457 cm^{-1} stretching and bending bands of the O-Si-O bonds are observed.

3.4. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS)

Fig. 4 shows SEM images of the sample C, that describes the typical morphology of a sedimentary zeolite which occurred as euhedral plates and laths and is characterized by a monoclinic structure, this sample presents a rough surface with cavities and crystals with shape of a cube or coffin [32]. M is composed by agglomerates of particles of variable size lacking a defined morphology. P shows a rough texture due to the presence of a system of pores and cavities of heterogeneous size, it has the characteristics of a highly abrasive material. Moreover, SEM images of the iron and aluminum-modified materials show that they conserve their morphological features after chemical treatments. However, for the case of the aluminum-modified materials the presence of small particles on their surfaces was observed, which are not appreciable in natural materials and iron-modified ones. Therefore, the presence of Al(OH)₃ can be attributed to the modification with Al^{3+} by chemical precipitation. Fig. 4 shows that iron and aluminum are distributed homogeneously on the surface of the minerals.

EDS analysis of the natural, sodium, iron and aluminum-modified materials are reported in Tables 2–4. Natural materials are constituted mainly by O, Si and Al, each mineral presents variations in its composition; C shows the presence of Na, K and Ca, while P shows Na and K, these elements are considered as exchangeable ions that naturally occur in the mineral structures. M shows variable composition

containing elements like S and Ti that are considered impurities; Ca and K were also identified as exchangeable cations. After each chemical treatment, the amounts of sodium, iron and aluminum increase which indicates that every treatment allow the incorporation of these species to the mineral structures. Finally, the presence of Cl has been identified in C-Fe and C-Al, which is associated to the chemical nature of the precursors used for the modifications and were not totally removed during the washing stages.

3.5. Specific surface area by Branauer Emmett and Teller method (BET)

The specific surface area, total pore volume and mean pore diameter of the samples are shown in the Table 5. The results indicate that the mean pore diameter of the samples is within the range of 2–50 nm, according to IUPAC classification these values correspond to mesoporous materials. This size range favors the diffusion of fluoride in the internal structure of the materials taking in consideration that its ionic radius is 1.33 \AA . Regarding surface areas, clinoptilolite and montmorillonite modified materials increase this parameter after each chemical treatment, as a result of the removal of particles or impurities that are obstructing the pores and cavities of the materials. In addition, iron-modified materials have the largest surface areas (about $300\text{ m}^2/\text{g}$), which can be attributed to the presence of iron hydroxides and oxides like ferrihydrite, these values agree with the results reported by Borgino et al. [40], who explain that the creation of large quantities of new functional groups and adsorption sites could increase the adsorption capacity.

BET analysis were performed on C-Fe 200, C-Fe 500 and C-Fe 800 samples with the purpose of determining the effect of thermal treatment on their textural properties, the results reveal that specific surface areas decrease with increasing the temperature of thermal treatment, this behavior obeys a reduction in the amount of hydroxyl groups as a result of the loss of hydration, crystallization and structural waters, as observed by TG and DSC analysis, this phenomenon can also be associated to the internal changes in the structures and for the samples heated at $800\text{ }^\circ\text{C}$ a collapse could occur, as well by agglomeration of oxide particles of Fe^{3+} or Al^{3+} [41]. In addition, the total pore volume is proportional to the specific area, decreasing with the increase of temperature, which can be attributed to a reticular movement of the molecules due to the replacement of the compensation ions with valence of +1 and +2, by Fe^{3+} and Al^{3+} . Finally, it can be highlighted that the sample P-Al 200 showed the lowest surface specific area and pore volume, which could have a negative impact on its removal capacity.

3.6. Point of zero charge (pzc)

Among the main properties of materials is the pzc because it indicates the protonation and deprotonation reactions on the surfaces of the solids in aqueous solution and the interaction between adsorbate

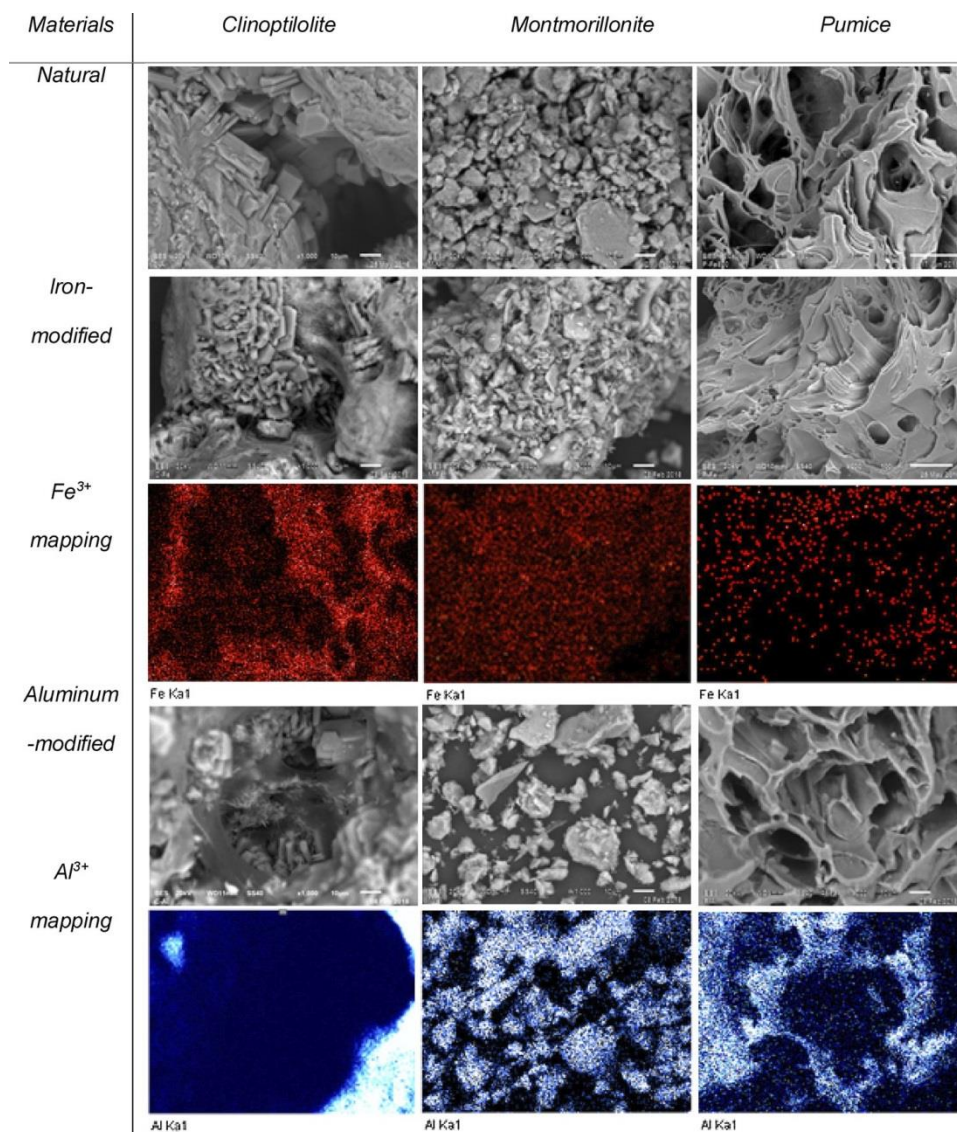


Fig. 4. SEM analysis.

Table 2

Chemical composition (wt %) of the samples: C, C-Na, C-Fe and C-Al.

Element	Material			
	C	C-Na	C-Fe	C-Al
O	49.53 ± 1.41	48.15 ± 1.94	46.18 ± 2.86	50.35 ± 1.45
Na	3.27 ± 0.18	3.80 ± 0.35	1.44 ± 0.36	2.44 ± 0.44
Al	6.67 ± 0.17	7.37 ± 0.44	5.95 ± 1.29	17.96 ± 2.62
Si	37.54 ± 1.34	37.77 ± 1.22	29.92 ± 3.55	25.76 ± 2.72
Cl	-	-	1.12 ± 0.47	2.08 ± 0.61
K	1.61 ± 0.13	1.48 ± 0.25	0.99 ± 0.63	0.72 ± 0.21
Ca	0.57 ± 0.10	0.28 ± 0.08	0.19 ± 0.14	0.17 ± 0.06
Fe	0.81 ± 0.34	1.15 ± 0.71	14.21 ± 4.82	0.52 ± 0.17

and adsorbent in adsorption processes. The results obtained from the experimental tests are presented in Table 6. pH values equal to the pzc materials indicates neutral surface charge, at lower pH values than pzc, the surface of the material acquires a positive charge as a result of the protonation reactions of the hydroxyl groups present in the structures of the materials [30] and at higher pH values than the pzc, solid surface acquires a negative charge as a result of the deprotonation reactions [8]. The values of pzc of the materials C-Fe, C-Fe 200, M-Fe 200 and M

Table 3

Chemical composition (wt %) of the samples: M, M-Na, M-Fe and M-Al.

Element	Material			
	M	M-Na	M-Fe	M-Al
O	46.31 ± 3.23	42.41 ± 0.83	39.49 ± 2.95	46.81 ± 2.06
Na	0.14 ± 0.06	0.30 ± 0.05	0.23 ± 0.05	1.01 ± 0.51
Mg	1.46 ± 0.62	1.31 ± 0.24	1.41 ± 0.73	0.77 ± 0.37
Al	9.12 ± 2.13	10.86 ± 0.38	10.03 ± 3.15	13.84 ± 1.47
Si	27.66 ± 6.20	36.56 ± 1.14	37.92 ± 5.61	33.47 ± 5.54
S	4.73 ± 2.49	-	-	-
K	2.74 ± 1.66	2.09 ± 0.11	1.38 ± 0.64	3.36 ± 2.57
Ca	1.04 ± 0.54	-	-	-
Ti	0.26 ± 0.10	0.55 ± 0.21	0.34 ± 0.22	-
Fe	3.89 ± 2.35	6.04 ± 0.73	7.89 ± 2.39	2.55 ± 1.62

are acidic, the solution of $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ during the chemical modification had pH values lower than one. In the case of aluminum modified-materials, the values of pzc increase considerably, due to the formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ during the chemical treatments. Therefore, adsorption processes onto materials like C-Al 200 and P-Al 200, might be attributed to electrostatic interactions, and the removal of fluoride ions could be favored.

Table 4
Chemical composition (wt %) of the samples: P, P-Na, P-Fe and P-Al.

Element	Material			
	P	P-Na	P-Fe	P-Al
O	54.34 ± 5.85	45.27 ± 3.26	39.51 ± 3.37	43.66 ± 1.13
Na	1.29 ± 0.05	1.68 ± 0.28	1.13 ± 0.36	1.09 ± 0.11
Al	5.74 ± 0.29	7.18 ± 0.27	10.56 ± 5.36	13.47 ± 1.85
Si	32.05 ± 4.20	37.08 ± 2.57	37.84 ± 2.06	32.88 ± 2.99
K	6.35 ± 2.11	6.60 ± 1.32	6.67 ± 1.72	1.18 ± 0.58
Fe	1.07 ± 0.58	0.76 ± 0.44	3.20 ± 3.50	6.56 ± 0.58

Table 5
Surface area, total pore volume and mean pore diameter.

Materials	Sample	$a_{S,BET}$ (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
Clinoptilolite	C	20.09	6.58×10^{-2}	13.11
	C-Na	37.45	0.0079	8.47
	C-Fe	224.14	0.1531	2.73
	C-Fe 200	221.33	0.1561	2.82
	C-Fe 500	181.76	0.1426	3.14
	C-Fe 800	89.41	0.1009	4.52
	C-Al 200	20.75	0.0065	12.53
Montmorillonite	M	117	0.0023	11.05
	M-Na	121.28	0.1399	4.27
	M-Fe	130.98	0.1322	4.14
Pumice	P-Al 200	3.99	0.0004	3.52

Table 6
Point of zero charge.

Materials	C-Fe	C-Fe 200	M-Fe 200	M	C-Al 200	P-Al 200
Pzc	2.08	1.96	2.39	2.18	5.12	6.57

3.7. Adsorption

The 39 samples modified with Na⁺, Fe³⁺ and Al³⁺ and thermally treated were used to remove fluoride from aqueous solution and to evaluate their efficiencies. The results obtained are shown in Table 7, for the clinoptilolite-based materials, adsorption capacities increase with chemical modifications, iron and aluminum modified materials showed the highest efficiencies, this fact can be attributed to the high affinity of the metals (hard acids) with fluoride (hard base) for the formation of complexes [27], the amount of fluoride ions removed tends to decrease with increasing the heating temperature of samples due to the decrease of surface areas (Table 5), this phenomenon has been described by Biswas et al., [42] who associated it to the

Table 7
Adsorption capacities of fluoride ions by natural and modified materials. Concentration of iron and aluminum in the remaining solutions after adsorption processes.

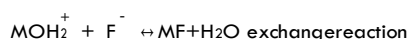
Clinoptilolite				Montmorillonite				Pumice			
Material	q (mg/g)	Fe ³⁺ (mg/L)	Al ³⁺ (mg/L)	Material	q (mg/g)	Fe ³⁺ (mg/L)	Al ³⁺ (mg/L)	Material	q (mg/g)	Fe ³⁺ (mg/L)	Al ³⁺ (mg/L)
C	0.050	-	-	M	1.008	-	-	P	0.012	-	-
C-200	0.032	-	-	M-200	1.010	-	-	P-200	0.000	-	-
C-500	0.000	-	-	M-500	1.007	-	-	P-500	0.000	-	-
C-800	0.000	-	-	M-800	0.177	-	-	P-800	0.259	-	-
C-Na	0.183	-	-	M-Na	0.556	-	-	P-Na	0.018	-	-
C-Fe	0.773	0	-	M-Fe	0.599	0	-	P-Fe	0.034	0.03	-
C-Fe 200	0.733	0	-	M-Fe 200	0.685	0	-	P-Fe 200	0.000	0	-
C-Fe 500	0.542	0	-	M-Fe 500	0.508	0	-	P-Fe 500	0.000	0	-
C-Fe 800	0.003	0	-	M-Fe 800	0.187	0	-	P-Fe 800	0.000	0	-
C-Al	0.959	-	0.81	M-Al	0.312	-	2.41	P-Al	0.848	-	0.87
C-Al 200	0.888	-	0.51	M-Al 200	0.325	-	3.71	P-Al 200	0.802	-	0.47
C-Al 500	0.574	-	0.62	M-Al 500	0.192	-	3.30	P-Al 500	0.445	-	1.03
C-Al 800	0.019	-	0.56	M-Al 800	0.112	-	2.96	P-Al 800	0.392	-	5.67

compaction or elimination of pores during heating and Gomoro et al., [29] explain that loss of OH groups favors the formation of metal oxides. When the surface is hydrated, surface hydroxyl groups are present. The hydroxyl ions may coordinate with Fe³⁺ and Al³⁺ ions and constitute the functional groups that participate in fluoride removal; C-Fe and C-Al have a higher adsorption capacity in comparison with the samples heated. Also, Salifu et al. [9] reported that interactions between adsorbate and adsorbent highly depends on the point of zero charge, they proposed the following possible interactions:

Protonation and deprotonation reactions as a function of the point of zero charge:



Possible interactions between functional groups of iron or aluminum-modified materials with fluoride ions.



The above reactions describe the possible interactions between metal ions with fluoride. The first one suggests the electrostatic attraction of the anion to the protonated species and is called specific adsorption, while the second describes the ion exchange between the hydroxyl group and fluoride, so-called non-specific adsorption [9].

The materials that showed the highest efficiencies were C-Fe, C-Fe 200, C-Al 200, M, M-Fe 200 and P-Al 200 from the 39 prepared adsorbents. According with the results shown in Table 6, pzc values of the iron modified materials and M are acid, this feature indicates that the removal of fluoride occurs by electrostatic attraction, while adsorption onto C-Al 200 and P-Al 200 can take place by exchange reactions or by a synergistic contribution of both electrostatic attraction and ion exchange processes, this behavior can be responsible for the higher adsorption capacity of aluminum-modified materials than iron-modified ones. Aluminum-modified materials showed a lixiviation of Al³⁺, after adsorption processes, the quantity of aluminum measurement in the remaining solutions was higher than 0.2 mg/L in all cases; this value is similar to the maximum level of aluminum in drinking water recommended by World Health Organization (WHO) [7]. The high aluminum content in the remaining solutions could be due to the formation of Al(OH)₃ which do not have chemical interactions with the matrices, contrary to the iron-modified materials, where Fe³⁺ is incorporated in the structure of the minerals and the concentration of Fe³⁺ in the remaining solutions was lower than the maximum level of 0.3 mg/L in drinking water established by WHO.

The behavior of the montmorillonite-base materials was different from that observed with the clinoptilolite, in this case the natural

material (M) presents a higher efficiency compared to the modified ones, a phenomenon that can be associated with the loss of crystalline phases of the original material during the treatments, the presence of calcium oxides was reduced (Table 4), Ca could participate forming complexes with the fluoride ion, because within the Pearson classification it is also considered a hard acid. In general, the modified materials behaved similarly to those of clinoptilolite, the higher the temperature, the lower its adsorption capacities.

In the case of the pumice matrix, it was founded that the materials modified with Al^{3+} present the highest removal capacities. Pumice is mainly formed by SiO_2 and its surface is integrated by silanol groups that are not very reactive and the $Al(OH)_3$ integrated to the structure is the responsible for fluoride removal, however, as describe before, modified pumice materials release a significant quantity of Al^{3+} to the aqueous medium, these materials could not be used to treat water.

According with the results, iron-modified materials are the best options for fluoride removal from aqueous solutions due to iron stability onto the mineral matrices and they have the lowest cost for their synthesis.

4. Conclusions

Fe^{3+} and Al^{3+} modified minerals were prepared by ion exchange and precipitation, the adsorbents have suitable textural properties and stability to guarantee fluoride removal from aqueous solutions. Metallic species interact with minerals in two different ways, in the case of Fe^{3+} it was possible to associate it with the structure by coordination with hydroxyl groups, while Al^{3+} is present as precipitate ($Al(OH)_3$) that is supported on minerals surfaces. In this last case aluminum was released into the aqueous solutions during the adsorption processes. Therefore aluminum-modified materials could not be used for water treatments. The incorporation of this chemical species favored the fluoride removal from water, by increasing both the surface specific area and affinity for fluoride ions. The adsorption of fluoride ions may take place by electrostatic attraction and ion exchange. Thermal treatments negatively influence the removal capacities due to the formation of metal oxides.

Acknowledgements

The authors are grateful to CONACYT for the financial support of this research, project 254665 and scholarship 415136 for NGCC.

References

- [1] M. Habuda-Stanić, M. Ergović Ravančić, A. Flanagan, A review on adsorption of fluoride from aqueous solution, *Materials* 7 (2014) 6317–6366.
- [2] M. Noori Sepehr, V. Sivansakar, M. Zarrabi, M. Senthil Kumar, Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: an insight into kinetic and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 192–204.
- [3] G. Bia, C.P. De Pauli, L. Borgnino, The role of Fe(III) modified montmorillonite on fluoride mobility: adsorption experiments and competition with phosphate, *J. Environ. Manage.* 100 (2012) 1–9.
- [4] S.H. Dolatshahi, M. Malakootian, H. Akbari, Acidity rate and fluoride content of consumed beverages in Kerman/Iran, *J. Res. Health Sci.* 9 (2009) 41–47.
- [5] G. Asgari, B. Roshani, G. Ghanizadeh, The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone, *J. Hazard. Mater.* 217–218 (2012) 123–132.
- [6] K. Hosni, E. Srasra, Evaluation of fluoride removal from water by Hidrotalcite-Like compounds synthesized from kaolinic clay, *J. Water Chem. Technol.* 33 (2011) 164–176.
- [7] WHO (World Health Organization), 3rd ed., *Guidelines for Drinking-Water Quality J Recommendations*, Geneva, 2008, pp. 306–308 incorporating 1st and 2nd addenda.
- [8] V. Tomar, D. Kumar, A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media, *Chem. Central J.* 7 (2013) 2–15.
- [9] A. Salifu, B. Petruskeski, K. Ghebremichael, L. Modestus, R. Buamah, C. Aubry, G.L. Amy, Aluminium (hydr)oxide coated pumice for fluoride removal from drinking water: synthesis, equilibrium, kinetics and mechanism, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 63–74.
- [10] P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, R. Naidu, Defluoridation of drinking water using adsorption processes, *J. Hazard. Mater.* 248–249 (2013) 1–19.
- [11] M. Malakootian, M. Javdan, F. Iranmanesh, Fluoride removal from aqueous solutions using bauxite activated mines in Yazd Province (case study: Kuhbanan water), *J. Commun. Health Res.* 3 (2014) 103–114.
- [12] M. Malakootian, M. Javdan, F. Iranmanesh, Fluoride removal study from aqueous solutions using jajarm bauxite: case study on Koochbanan water, *Res. Rep. Fluoride* 48 (2015) 113–122.
- [13] P. Miretzky, A. Fernandez Cirelli, Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: a review, *J. Fluorine Chem.* 132 (2011) 231–240. [14] J.J. García-Sánchez, M. Solache-Ríos, J.M. Martínez-Gutiérrez, N.V. Artega-Larios, M.C. Ojeda-Escamilla, I. Rodríguez-Torres, Modified natural magnetite with Al and La ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solution, *J. Fluorine Chem.* 186 (2016) 115–124.
- [15] M. Malakootian, M. Moosazadeh, N. Yousefi, A. Fatehizadeh, Fluoride removal from aqueous solution by pumice: case study on Kuhbanan water, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.* 5 (2011) 299–306.
- [16] I. Díaz, Environmental uses of zeolites in Ethiopia, *Catal. Today* 285 (2017) 29–38.
- [17] A. Vinati, B. Mahanty, S.K. Behera, Clay and Clay minerals for fluoride removal from water: a state-of-the-art review, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 340–348.
- [18] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, R. García, Y. Chebude, I. Díaz, Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water, *Sep. Purif. Technol.* 120 (2013) 224–229.
- [19] D. Baybaş, U. Ulusoy, Polyacrylamide-clinoptilolite/Y-zeolite composites: characterization and adsorptive features for terbium, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 241–249.
- [20] E. Donati, C.M. Polcaro, P. Ciccioli, E. Galli, The comparative study of a laccase-natural clinoptilolite-based catalyst activity and free laccase activity on model compounds, *J. Hazard. Mater.* 289 (2015) 83–90.
- [21] L. Ma, Y. Xi, H. He, G.A. Ayoko, R. Zhu, J. Zhu, Efficiency of Fe-montmorillonite on the removal of Rhodamine B and hexavalent chromium from aqueous solution, *Appl. Clay Sci.* 120 (2016) 9–15.
- [22] M.G. Martins, D.O.T.A. Martins, B.L.C. de Carvalho, L.A. Mercante, S. Soriano, M. Andruh, M.D. Vieira, M.G.F. Vaz, Synthesis and characterization of montmorillonite clay intercalated with molecular magnetic compounds, *J. Solid State Chem.* 228 (2015) 99–104.
- [23] B. Heibati, S. Rodriguez-Couto, N. Gazme Turan, O. Ozgonenel, A.B. Albadarin, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, K. Gupta, Removal of noxious dye—Acid Orange 7 from aqueous solution using natural pumice and Fe-coated pumice Stone, *J. Ind. Eng. Chem.* 31 (2015) 124–131.
- [24] D. Turan, C. Kocahakimoğlu, E. Boyaci, S.C. Sofuoğlu, A.E. Eroğlu, Chitosan-immobilized pumice for the removal of As(V) from waters, *Water Air Soil Pollut.* 225 (2014) 1931–1943.
- [25] Z. Sun, Y. Park, S. Zheng, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants: a comparative study, *Thermochim. Acta* 569 (2013) 151–160.
- [26] M. Malakootian, A. Fatehizadeh, N. Yousefi, Evaluating effectiveness of modified pumice in fluoride removal from water, *Asian J. Chem.* 23 (2011) 3691–3694.
- [27] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, *Phys. Inorg. Chem.* 85 (1963) 3533–3539.
- [28] G. Biswas, M. Kumari, K. Adhikari, S. Dutta, A critical review on occurrence of fluoride and its removal through adsorption with an emphasis on natural minerals, *Curr. Pollut. Rep.* 3 (2017) 104–119.
- [29] K. Gomoro, F. Zewge, B. Hundhammer, N. Megersa, Fluoride removal by adsorption on thermal treated lateritic soils, *Bullet. Chem. Soc. Ethiopia* 26 (2012) 361–372.
- [30] D. Guaya, C. Valderrama, A. Farran, C. Armijos, J.L. Cortina, Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite, *Chem. Eng. J.* 271 (2015) 204–213.
- [31] G. Vázquez Mejía, V. Martínez-Miranda, C. Fall, I. Linares-Hernández, M. Solache-Ríos, Comparison of Fe-Al modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F⁻ and As(V), *Environ. Technol.* (2016) 37.
- [32] G.C. Velázquez-Peña, M. Solache Ríos, V. Martínez-Miranda, Competing effects of chloride, nitrate, and sulfate ions on the removal of fluoride by a modified zeolitic tuff, *Water Air Soil Pollut.* 226 (2015) 22–36.
- [33] A. Elkhalfah, M. Azmi Bustam, T. Murugesan, Thermal properties of different transition metal forms of montmorillonite intercalated with mono-, di-, and triethanolammonium compounds, *J. Ther. Anal. Calorimetry* 112 (2013) 929–935.
- [34] S. Jevtić, I. Arčon, A. Rečnik, B. Babić, M. Mazaj, J. Pavlović, D. Matijašević, M. Nikšić, N. Rajčić, The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxoanions, *Microporous Mesoporous Mater.* 197 (2014) 92–100.
- [35] A. Brundu, G. Cerri, Thermal transformation of Cs-clinoptilolite to CsAlSi₃O₁₂, *Microporous Mesoporous Mater.* 208 (2015) 44–49.
- [36] D.A. Almasri, T. Rhadfi, M.A. Atieh, G. McKay, S. Ahzi, High performance hydroxylon modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 1–12.
- [37] A. Montes-Luna, N.C. Fuentes-López, Y.A. Perera-Mercado, O. Pérez Camacho, G. Ca struita-de León, S.P. García Rodríguez, M. García-Zamora, Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases, *Superficies y vacío* 28 (2015) 5–11.
- [38] F. Lin, G. Zhu, Y. Shen, Z. Zhang, B. Dong, Study on the modified montmorillonite

- for adsorbing formaldehyde, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 150-156.
- [39] [A. Rapacz-Kmita, M.M. Bućko, E. Stodolac-Zych, E. Mikołajcz, P. Dudek, M. Trybus, Characterisation, in vitro release study, and antibacterial activity of montmorillonite-gentamicin complex material, *Mater. Sci. Eng. C* 70 \(2017\) 471-478.](#)
- [40] [L. Borgino, M.J. Avena, C.P. De, Pauli, Synthesis and characterization of Fe\(II\)-montmorillonites for phosphate adsorption, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 341 \(2009\) 46-52.](#)
- [41] [S. Seraj, R.D. Ferron, M.C.G. Juenger, Calcining natural zeolites to improve their effect on cementitious mixture workability, *Cement Concrete Res.* 85 \(2016\) 102-110.](#)
- [42] [G. Biswas, M. Dutta, S. Dutta, K. Adhikari, A comparative study of removal of fluoride from contaminated water using shale collected from different coal mines in India, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 \(2016\) 9418-9431.](#)

4.2 Artículo enviado

Comparison of the removal behavior of fluoride by Fe³⁺ modified geomaterials from water.

N. G. Corral-Capulin^{1,2,3}, A. R. Vilchis-Nestor², E. Gutiérrez-Segura³, M. Solache Ríos^{1*}

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Carretera México-Toluca S/N La Marquesa, Ocoyoacac, México C. P. 52750. Tel. +52 5553297200x12280, e-mail: marcos.solache@inin.gob.mx

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atacomulco Km. 14.5, San Cayetano, Toluca, Estado de México, México.

³Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, S/N. C.P. 50180, Toluca, México.

Declarations of interest: none

Abstract

In the present work geomaterials (Fe³⁺ modified clinoptilolite (C-Fe), Fe³⁺ modified clinoptilolite and heated at 200 °C (C-Fe 200), montmorillonite (M) and Fe³⁺ modified montmorillonite heated at 200 °C (M-Fe 200)) were studied to evaluate their efficiency on the removal of fluoride from water. Clinoptilolite (C) and montmorillonite (M) were treated with Fe³⁺ under reflux conditions and heated at 200 °C in order to improve their adsorption properties. They were characterized before and after fluoride adsorption by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Adsorption experiments were carried out in batch systems considering the effect of contact time, initial concentration of fluoride and initial pH. Experimental data were well adjusted to pseudo-second order kinetic model that assumes chemical interaction between adsorbent and adsorbate. Fluoride adsorption on C-Fe and M-Fe 200 were well described by a linear isotherm equation where the adsorption capacity increases as the initial fluoride concentration increases. The adsorption of fluoride by C-Fe 200 was described by Freundlich model that suggests a multilayer adsorption and the isotherm of M was well fitted to Sips model indicating a heterogeneous surface of the material. The adsorption capacities of the materials followed the order:

M>C-Fe>C-Fe 200≈M-Fe 200. Finally, the possible mechanism of fluoride adsorption was also discussed.

Keywords: adsorption; fluoride; geomaterials; iron.

1. Introduction

Overpopulation and inadequate administration of water have caused that more than 748 million people around the world do not have adequate and safe water resources and over 2.5 billion people have access to meagre water supply (Jadhav et al., 2015). Nowadays, aquifers are the main source of drinking water which is characterized by a high content of inorganic constituents, as a result of soil composition, urbanization and industrialization (Jagtap et al., 2012). Fluoride is one of the most abundant component of ground water and is considered an essential micronutrient for humans because it is involved in the formation of dental enamel and in the bone mineralization processes (Zhang et al., 2017; Mondal and George, 2015), but concentrations above 1.5 mg/L (WHO, 2003) in water produce dental fluorosis to the exposed population. Dental fluorosis is an irreversible condition of the dental structure that is caused by the intake of excessive levels of fluoride during tooth development resulting in the staining and pitting of the enamel and in severe cases the deterioration of tooth structure may occur (Mondal and George, 2015). In 2006 the World Health Organization (WHO, 2003) listed 28 countries that have epidemiological evidences of dental fluorosis and reported that approximately 70 million people may be affected (Irigoyen-Camacho et al., 2016).

Physicochemical methods have been tested for fluoride removal from water among them coagulation with aluminum salts, ion exchange, adsorption, reverse osmosis, nanofiltration, precipitation and electrodialysis (Iriel et al., 2018; Labastida et al., 2017), however, adsorption process is one of the most popular due to its high efficiency at low concentrations, selective and easy operation (Maiti et al., 2011), many adsorbents have been used such as activated carbons from various sources, alumina, modified chitosan, calcite, red mud, geomaterials and some others low cost materials (Jadhav et al.,

2015). Geomaterials have been tested by the scientific community due to their features like low cost, adsorption properties, high surface area, molecular sieve structure, abundant distribution in nature, environmentally sustainable, chemical and mechanical stability, however they rarely are used in their natural form, they are used after physicochemical modifications such as metal impregnation, acid treatments and thermal activation. These modifications usually offer better stability, larger specific surface areas, higher adsorption capacities and the formation of new active sites (Vinati et al., 20151). The metal impregnation is a successfully way to increase the adsorption properties of geomaterials because metallic elements have the tendency to give valence electrons and acquire a positive charge to attract anions like fluoride. Several works have reported the used of metal such as Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , La^{3+} and Zr^{3+} to modify natural materials. Vhahangwele et al., (2014) obtained a bentonite clay treated with Al^{3+} by intercalation, using a solution of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, after modification, bentonite clay presents a larger specific surface area than the original one, and an adsorption capacity of 5.7 mg/g. Thakre et al., (2010) modified a bentonite clay with MgCl_2 solution and heated at 450 °C to get a maximum fluoride adsorption capacity of 2.26 mg/g, that was 90 % higher than the original clay. Sun et al., (2011) treated stilbite with FeCl_3 solution at 70-80 °C with a solid/solution ratio 1:10 and an adsorption efficiency of 2.31 mg/g was obtained. Kamble et al., (2009), evaluated the adsorption potential of lanthanum, magnesium and manganese incorporated to a bentonite clay, after chemical treatments adsorption experiments were carried out and the abilities to remove fluoride followed the order: La-bentonite<natural-bentonite<Mg-bentonite<Mn-bentonite; after lanthanum treatment, bentonite specific surface area decreased from 46.56 to 19.48 m²/g which was attributed to the incorporation of lanthanum in the pores of the structure resulting in shrinking of pore size/interlayer spaces of clay. Velazquez-Peña et al., (2017) tested three different modified zeolites as adsorbents: clinoptilolite (C), mordenite (M) and chabazite (CH), these materials were modified with iron, zirconium and iron-zirconium. Iron-zirconium modified materials exhibited higher adsorption capacities than iron and zirconium ones, due to contribution of both metallic species for the adsorption

of fluoride ions, the adsorption order was: ZM-FeZr (3.5 ± 0.15 mg/g) > ZCH-FeZr (2.6 ± 0.02 mg/g) > ZC-FeZr (1.8 ± 0.10 mg/g).

Clinoptilolite with formula $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ has a framework composed by 3-D assembly of crystallographic units of SiO_4 tetrahedra, each tetrahedra is composed in the center by one atom of Si^{4+} and four atoms of O^{2-} located at the vertices. When Si^{4+} , in the unit cell is replaced for Al^{3+} , a deficit of positive charges will be created and they could be compensated with cations like Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} located inside the cages and in the channels of zeolite unit cell (Donati et al., 20151; Montes-Luna et al., 2015). Montmorillonite is a member of the larger smectite family, having a chemical formula: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, its layered structure is composed by Al^{3+} octahedral sheet attached at the ends of Si^{4+} tetrahedral sheets with octahedrons/tetrahedrons ratio 1:2, sharing the oxygen atoms located at the vertices. The isomorphic substitution of Si^{4+} for Al^{3+} in the tetrahedral spaces causes a deficiency of charge in the structure that is compensated with ions such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} (Almasri et al 2018). Clinoptilolite and montmorillonite have been extensively used in the environmental field as ion exchangers, catalysts and in adsorption processes. Clinoptilolite and montmorillonite have been modified with Fe^{3+} in order to create positive charges on their surfaces and improve their affinity for fluoride through the formation of columbic forces between adsorbate and adsorbent (Velazquez-Jimenez et al., 2015; Loganathan et al., 2013). Fe^{3+} has been selected because it is considered a micronutrient with good stability in geomaterials, it can be deposited in the internal and external structure of clinoptilolite and montmorillonite frameworks (Sun et al., 2011; Velazquez-Peña et al., 2017).

Although there are many papers in the literature on the removal of fluoride from aqueous solutions using metals modified materials, most of them do not analyze those metals in the remaining solutions after adsorption. In a previous paper (Corral-Capulin et al., 2018) natural, iron and aluminum modified materials (clinoptilolite, montmorillonite, and pumice), were tested for F^- removal from water. Aluminum was found in the remaining solutions after adsorption| and iron modified clinoptilolite and montmorillonite showed the best properties for the removal of fluoride to ensure the safety of the water

obtained, for this reason in the present work, these iron modified materials were considered and an extensive study of their adsorption capacities under various conditions: pH, contact time and initial concentration, moreover, the effect of the iron on their structure were analyzed and a possible adsorption mechanisms was provided.

1. Materials and Methods

2.1 Materials

Clinoptilolite (C) was from Etna, Oaxaca, México and montmorillonite (M) from Fluka, Sigma-Aldrich. All the chemicals used: NaCl, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, HCl, and NaF were from J.T. Baker.

2.2 Chemical modifications

Clinoptilolite rocks were crushed and sieved to get a particle size from 0-84-0.42 mm, the solids were washed with distilled water and dried at room temperature. Clinoptilolite (C) and montmorillonite (M) were conditioned with 1 M NaCl solution under reflux, after that, the materials were washed and dried at 50 °C for 24 h. The materials were put in contact with a 0.2 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution with a solid/solution ratio of 1:5 under reflux conditions for 6 h. Solids were separated and washed with distilled water until Cl^- free tested with a 5 % AgCl solution and then dried at 50 °C for 24 h, the solids obtained were labeled as C-Fe and M-Fe. These materials were heated at 200 °C in a Lindberg muffle for 1 h and they were labeled as C-Fe200 and M-Fe200, respectively.

2.3 Characterization

The characterization of the adsorbents were reported elsewhere (Corral-Capulin et al., 2018), in this paper is reported only the characterization of the materials that was not included in the previous paper.

2.3.1 Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR)

Analysis were performed by using a Nicolet Magna-IR 550 spectrometer in the range of 4000–400 cm^{-1} using the KBr pellet method. The samples were analyzed before and after adsorption processes.

2.3.2 Scanning electron microscopy (SEM)

SEM analyses of the solids were carried out by using a scanning electron microscope JEOL JSM-6610LV operated with low vacuum mode. Modified materials were attached to an aluminum stub using carbon double-stick tape to perform the SEM observations. The micrographs of the materials were collected before and after fluoride removal process.

2.4 Fluoride measurements

Fluoride measurements in aqueous solution were carried out by using a selective ion electrode with a pH meter PHM29, pH-stat controller Copenhagen. Samples and standards were conditioned with a total ionic strength adjusting buffer (TISAB) and 0.1 M KNO₃ solution to control de pH and eliminate interferences of complexing ions.

2.5 Adsorptions experiments

Adsorption experiments were carried out in batch systems and a 1000 mg/L solution of fluoride was prepared with NaF salt. The adsorption capacity q (mg/g) of F⁻ was determined by using the following equation:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{w} \quad (1)$$

where C_0 and C_f are the initial and final F⁻ concentrations (mg/L), V is solution volume (mL) and w is the mass of adsorbent (g).

2.5.1 Adsorption kinetics

Adsorption kinetics were studied under the following conditions: 100 mg of C-Fe, C-Fe200, M-N or M-Fe200 were put in contact with 10 mL of a 10 mg/L of F⁻ solution at 30 °C and 120 rpm for 0.08,

0.17, 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 7, 18, 24, 48 and 72 h. The experimental results were treated with the pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models.

Pseudo-first order (Lagergren equation) (Ho, (2006))

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Pseudo-second order (Ho equation) (Ho, 2006)

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

Intraparticle model by Weber and Morris (Largitte and Pasquier, 2016)

$$q = k_p t^{0.5} \quad (4)$$

where q_t and q_e are the adsorption capacities at the time t and at the equilibrium (mg/g), respectively, K_1 is the pseudo-first order adsorption rate constant (h^{-1}) and t is the contact time (h), k_2 is the pseudo-second order adsorption rate constant ($\text{g/mg}\cdot\text{h}$), k_p ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0.5}$) is the intraparticle diffusion rate constant. The values of k_p were calculated from the slope of the linear plot of q_t vs. $t^{1/2}$.

2.5.2 Adsorption isotherms

Equilibrium studies were carried out at the following initial concentrations: 2, 5, 10, 15, 20, 35, 50, 75, 100 and 150 mg/L of F⁻ at 30 °C and 120 rpm for 24 h. Data were fitted to the Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich models.

Langmuir model (Ahamad et al., 2018)

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (5)$$

Freundlich model (Ahamad et al., 2018)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Sips model (Langmuir-Freundlich model) (Azizian et al., 20181; Jeppu and Clement, et al., 2012)

$$q_e = \frac{q_m (K_a C_e)^{1/n}}{1 + (K_a C_e)^{1/n}} \quad (7)$$

Linear isotherm model

$$q_e = mC_e + b \quad (8)$$

where q_e is the adsorption capacity at equilibrium (mg/g), q_m is the adsorption capacity (mg/g), C_e is the F concentration at equilibrium (mg/L) and K is the Langmuir constant (L/mg), K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) and n are adjustable parameters of Freundlich model. K_a ($\text{L/mg})^{1/n}$ is the affinity constant for the adsorption and n is the index of the heterogeneity (Jeppu and Clement, 2012). m (L/g) and b (mg/g) are determined from the slope and intercept from the plot q_e vs. C_e , respectively.

Chi-square and Root Mean Square Error were calculated for each experiment to select the kinetic and isotherm models that best describe the fluoride adsorption processes.

Chi-square (χ^2) test: the chi-square test is the sum of the squares of the differences between the experimental data and from the models, divided by the corresponding data from the model. The equivalent mathematical statement of χ^2 test is represented as:

$$\chi^2 = \sum \left(\frac{(q - q_m)^2}{q_m} \right) \quad (9)$$

where q_m and q are adsorption capacities (mg/g) obtained by the model and the experimental data respectively. If the data from the model are similar to the experimental data, the value of χ^2 will be small.

Root mean square error (RMSE) test: RMSE test was carried out using the following expression:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_{m,i} - q_i)^2} \quad (10)$$

where N is the number of the experimental data, $q_{m,i}$ and q_i represent the adsorption capacities (mg/g) obtained by the model and the experimental data respectively. If the data from the model are similar to the experimental data, the value of RMSE will be small.

2.5.3 Effect of initial pH

A speciation diagram was obtained by using Medusa software (Puigdomenec, 1999) to determine the pH range to study the influence of initial pH on the F⁻ fluoride removal from water and the initial pH values were from 4 to 11. Experiments were carried out in duplicate with 10 mg/L of F⁻ solutions; pH adjustments were performed with 0.1 M of NaOH or HCl solutions using a pH meter PHM29, pH-stat controller Copenhagen.

3. Results and discussion

3. 1 Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR)

Fig. 1 shows the FTIR spectra of the materials before (C-Fe, C-Fe 200, M and M-Fe 200) and after (C-FeF, C-FeF 200, MF, M-FeF 200) adsorption processes, the adsorption bands and changes in the spectra of each material were identified. Table 1, resumes the assignation of the absorption bands to the corresponding groups of the mineral structures. All materials showed peaks at ~3432 and ~1638 associated to stretching and deformation vibrations of the -OH groups and linked to hydration, crystallization and structural water. Water is one of the main constituents of the mineral structures and generates these well-defined bands with high intensity, a decrease in their intensities was observed after F⁻ adsorption. Guaya et al., (2018) reported that the intensity of the bands decreases after F⁻ interacts with the active sites because the free movement of the groups could be limited.

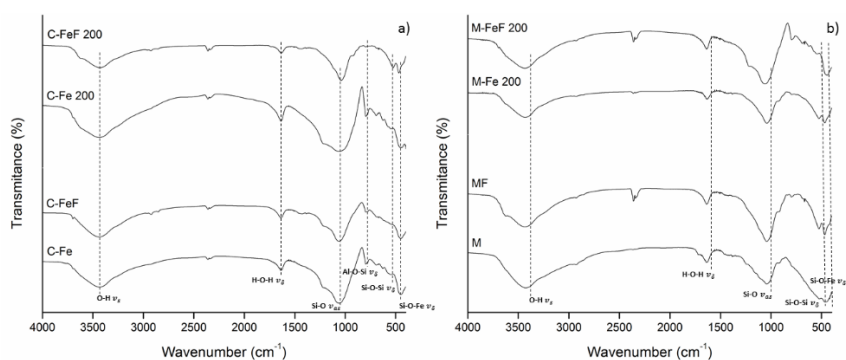


Figure 1. FTIR spectra of iron modified materials before and after F⁻ adsorption processes:

a) clinoptilolite and b) montmorillonite.

In the range between 1060 and 1040 cm^{-1} a wide band with the highest intensity is observed, this band is attributed to the Si-O interaction of the tetrahedra SiO_4 (Table 1), its intensity decreases after adsorption processes of fluoride for C-FeF and C-FeF 200, opposite behaviors are observed for MF and M-FeF 200. The intensity of the band at $\sim 796 \text{ cm}^{-1}$ decreases for all the materials, after the incorporation of F^- in the structure, this signal corresponds to stretching vibration of the bonds Al-O-Si, where Fe^{3+} and other compensate ions are linked to the mineral structure. In general, the intensities of the absorption bands from the groups of the mineral structures decrease after the incorporation of F^- into the crystal networks, this confers stability to the structures (Almasri et al 2018).

Table 1. Description of absorption FTIR bands

Vibrations	Wavenumber (cm^{-1})			
	C-Fe	C-Fe 200	M	M-Fe 200
Stretching vibration of O-H groups of water (Velazquez-Peña et al., 2017)	3432	3433	3425	3432
Deformation vibration of water molecules H_2O (Velazquez-Peña et al., 2017)	1639	1638	1638	1638
asymmetric stretching vibrations of Si-O of the tetrahedra SiO_4 (Guaya et al., 2018)	1059	1051	1043	1041
Stretching vibration of Al-O-Si groups (Guaya et al., 2018)	796	796	-	-
Bending vibrations of Si-O-Si groups (Guaya et al., 2018)	547	547	522	525
Bending vibration Si-O-Fe (Almasri et al., 2018)	449	451	465	468

3. 2 Scanning electron microscopy (SEM)

SEM analyses were carried out to determine the morphology of the adsorbents before and after F^- adsorption. Micrographs obtained at 1000x are shown in the Fig. 2, micrograph of C-Fe 200 shows the typical morphology of a sedimentary zeolite, the material did not suffer any change in shape, after thermal treatment at 200 $^\circ\text{C}$, the micrograph is similar to the one of the sample C-Fe that shows crystals with monoclinic structure and rough surface that describe the shape of cubes or coffins.

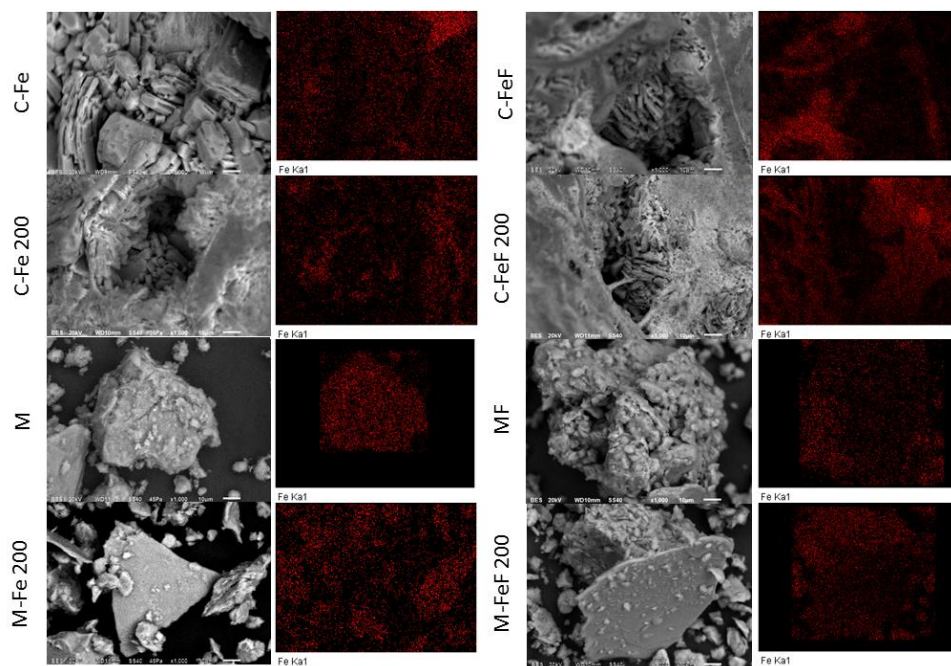


Figure 2. SEM images and iron mapping at 1000x before (C-Fe, C-Fe 200, M and M-Fe 200) and after (C-FeF, C-FeF 200, MF and M-FeF 200) adsorption processes.

Table 2. EDS analysis C-Fe, C-Fe 200, M and M-Fe 200 before and after adsorption processes.

Element	Material							
	C-Fe	C-FeF	C-Fe 200	C-FeF 200 (% weigh)	M	MF	M-Fe 200	M-FeF 200
O	46.0 ± 3.0	44.1 ± 0.3	45.3 ± 1.2	42.9 ± 9.3	46.3 ± 3.2	56.4 ± 0.9	45.8 ± 0.7	57.8 ± 0.5
Na	1.4 ± 0.4	1.3 ± 0.1	1.4 ± 0.7	0.7 ± 0.3	0.1 ± 0.1	-	0.3 ± 0.3	0.2 ± 0.1
Mg	-	-	-	-	1.5 ± 0.6	1.1 ± 0.3	-	1.1 ± 0.1
Al	5.9 ± 1.3	6.3 ± 0.1	9.1 ± 2.4	2.9 ± 1.0	9.1 ± 2.1	9.4 ± 1.7	9.9 ± 2.0	7.8 ± 0.5
Si	29.9 ± 3.5	37.3 ± 0.2	30.3 ± 2.6	17.6 ± 9.4	27.7 ± 6.2	24.9 ± 0.5	34.4 ± 4.1	24.8 ± 0.9
P	-	-	-	-	-	0.6 ± 0.2	-	-
S	-	-	-	-	4.7 ± 2.5	-	-	2.1 ± 1.3
Cl	1.1 ± 0.5	0.7 ± 0.1	-	0.8 ± 0.1	-	-	0.1 ± 0.1	-
K	1.0 ± 0.6	1.3 ± 0.1	2.4 ± 0.3	0.4 ± 0.1	2.7 ± 1.7	-	2.7 ± 1.3	-
Ca	0.2 ± 0.1	-	-	-	1.0 ± 0.5	-	-	0.4 ± 0.2
Ti	-	-	0.3 ± 0.1	-	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	-	-
Fe	14.2 ± 4.8	12.1 ± 0.2	11.1 ± 1.3	13.7 ± 0.2	3.9 ± 2.3	4.6 ± 2.3	6.9 ± 1.7	5.9 ± 0.2
F	-	-	-	-	-	-	-	-

3. 3 Adsorption kinetics

The effect of contact time on the fluoride adsorption was studied under controlled conditions at a pH value of 5.8 (pH of the 10 mg/L of F⁻ solution). Kinetics experimental data and their fitting to the pseudo-first and pseudo-second order models are shown in the Fig. 3. Similar adsorption behaviors are observed for C-Fe, C-Fe 200 and M-Fe 200 (Fig. 3a), at the beginning of the processes, fluoride concentration rapidly decreases until removal rates remain constant. The initial rapid fluoride removal is presumably due to the instantaneous saturation of the most readily available active sites on the outer solid surface (Salifu et al., 2013). The equilibrium was reached in 18 hours for the three materials. A significantly rapid adsorption was observed and the equilibrium was achieved during the first minutes for M as shown in the Fig 3b. The rapid adsorption in the initial stage can be attributed to the more available sites for adsorption in comparison with the other materials.

In order to determine the kinetic adsorption parameters, the experimental data were treated with the intraparticle diffusion kinetic models (Fig. 4). Kinetic parameters and coefficients of determination (R^2) are shown in the Table 3. According with the coefficients of determination, all the adsorption systems are best fitted to the pseudo-second order model, this model assumes that the rate limiting step could be chemisorption involving valences forces through the sharing or exchange of electrons between adsorbate and adsorbent (Lara-Vásquez et al., 2016).

The parameter k_2 determined from the pseudo-second model represents the adsorption rate constant and M gave the biggest value, where the equilibrium was reached at the first minutes of contact. Chemical and thermal treatments of M had negative effects on its adsorption properties, the adsorption capacity and removal rate for M-Fe 200 are lower in comparison with the original material. On the other hand, C-Fe presented the lowest removal rate, and the adsorption rate increases when the material was heated at 200 °C (C-Fe 200), this behavior could be due to the desorption of water molecules located on the surface of the material, which are weakly bound and F⁻ diffusion into the structure is favored, however the heating also induces iron oxide formation and the adsorption capacity may decrease (Elkhalifah et al., 2013).

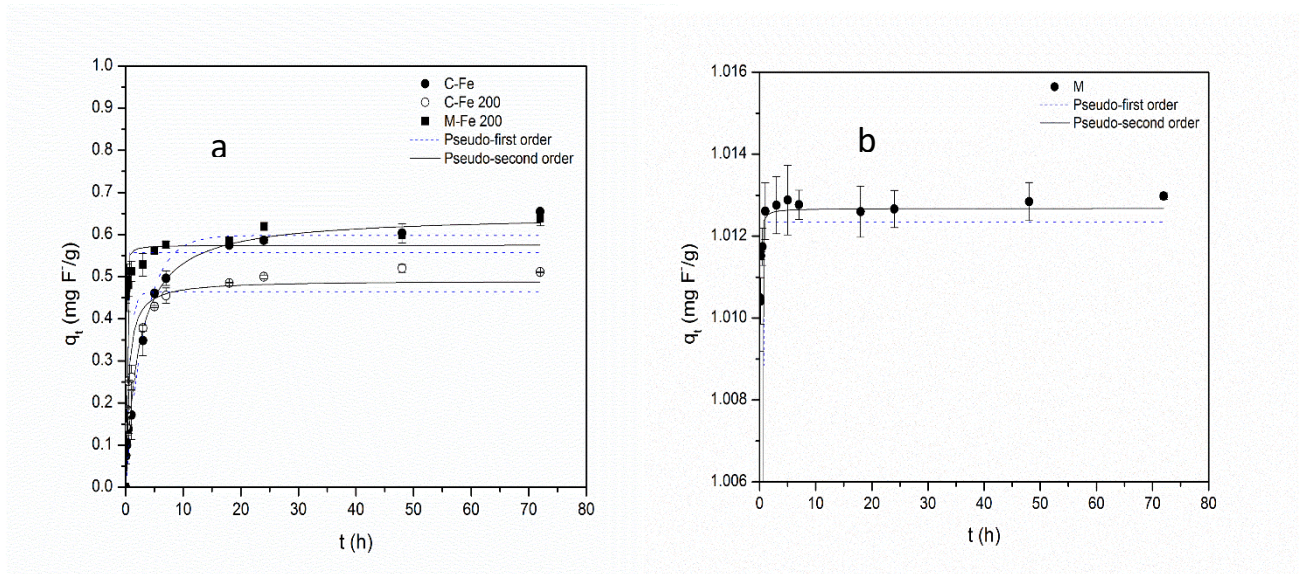


Figure 3. Adsorption kinetics fitting to pseudo first and second order equations: a) C-Fe, C-Fe 200 and M-Fe 200, b) M

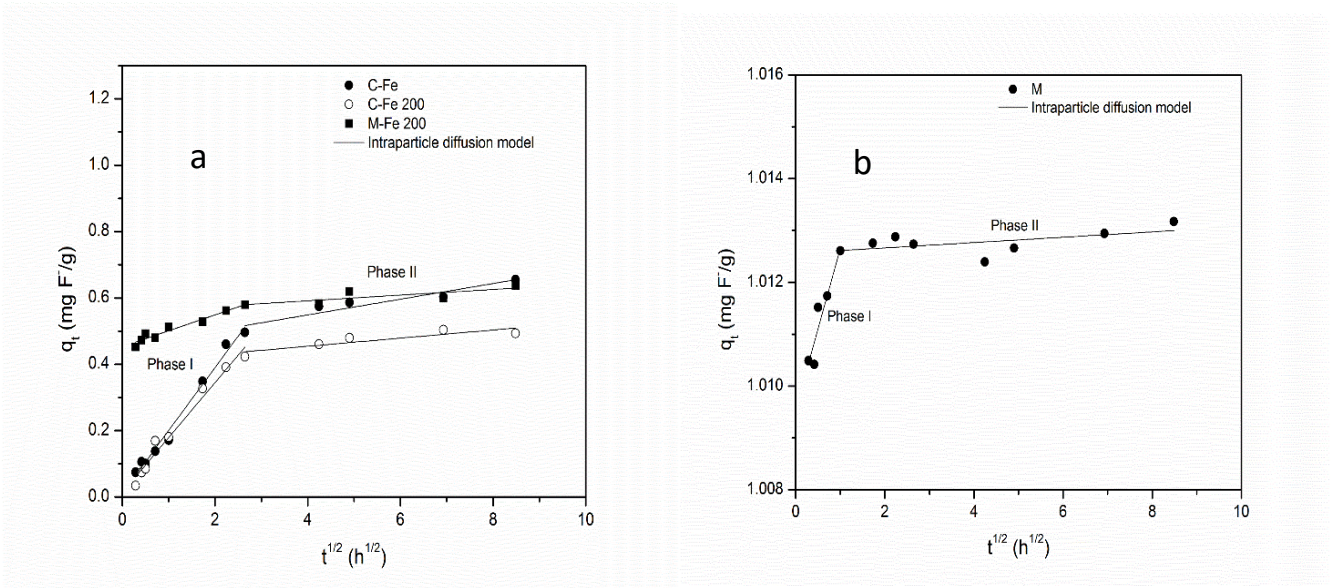


Figure 4. Adsorption kinetics data fitted to intraparticle diffusion model: a) C-Fe, C-Fe and M-Fe 200 and b) M

Considering the values obtained of χ^2 and RSME, the best fitting was achieved with the intraparticle diffusion model for C-Fe, C-Fe 200 and M-Fe 200. The results obtained from this kinetic model show that that adsorption processes occurred in two steps for all materials as can be seen in the Fig 4, the same phenomenon was reported by Kumar et al., (2009) who investigated the adsorption of F⁻ from aqueous solutions by using granular ferric hydroxide and explained that the adsorption involves two

steps: film diffusion (phase I) and pore diffusion (phase II) that are the major factors that control the adsorption rate, the slower adsorption step is the rate-limiting step. During the phase I approximately 60% of fluoride was uptake by C-Fe, C-Fe and M-Fe 200 during the first 7 h. This could be attributed to saturation of the most readily available adsorbing sites on the surface. Phase II could be attributed to a slow diffusion of the adsorbate from the surface sites into the inner pores. Moreover, this behavior was confirmed with the values of k_{p1} and k_{p2} (intraparticle diffusion rate constants for phase I and II, respectively) obtained from the slope of the lines (Table 1), k_{p1} is greater than k_{p2} and therefore phase I is the fastest step. A similar behavior was observed for M but the equilibrium was reached in the first minutes.

Table 3. Kinetic parameters for the adsorption of F⁻ onto modified mineral structures.

Kinetic models	Materials			
	C-Fe	C-Fe 200	M	M-Fe 200
$q_{e, exp} (mg/g)$	0.57	0.49	1.01	0.58
<i>Pseudo-first order model</i>				
$q_e (mg/g)$	0.60	0.46	1.01	0.56
$k_1 (1/h)$	0.31	1.48	78.75	17.42
R^2	0.968	0.876	0.999	0.898
χ^2	0.534	0.200	7.3×10^{-5}	0.054
<i>RSME</i>	0.041	0.074	0.002	0.050
<i>Pseudo-second order</i>				
$q_e (mg/g)$	0.65	0.49	1.01	0.57
$k_2 (g/mg \cdot h)$	0.71	4.27	4496.26	54.91
R^2	0.984	0.946	1	0.943
χ^2	0.213	0.211	8.8×10^{-5}	0.031
<i>RSME</i>	0.029	0.068	0.003	0.037
<i>Intraparticle Model</i>				
<i>Phase I</i>				
$k_{p1} (mg/g \cdot h^{1/2})$	0.19	0.17	3.1×10^{-3}	0.05
$C (mg/g)$	0.01	0.01	1.01	0.43

R^2	0.987	0.981	0.862	0.944
<i>Phase II</i>				
k_{p2} (mg/g·h ^{1/2})	0.02	0.01	2.7x10 ⁻⁵	0.01
C (mg/g)	0.45	0.41	1.01	0.56
R^2	0.867	0.712	0.533	0.511
x^2	0.020	0.030	5.0x10 ⁻⁵	0.011
$RSME$	0.024	0.021	2.1x10 ⁻³	0.021

3.4 Adsorption isotherms

In order to study the equilibrium of the adsorbate in the liquid and solid phases, adsorption experiments were carried out considering different initial concentrations of F⁻. In all cases it was observed that the removal capacities are directly proportional to the initial concentration of the adsorbate, however each system shows different behavior (Fig 5). Experimental results were treated with Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and linear isotherm models, Table 4 summarizes the results obtained. Experimental data of C-Fe and M-Fe 200 were best adjusted to the linear equation, the systems do not reach the saturation and the adsorption capacity increases as the F⁻ initial concentration increases.

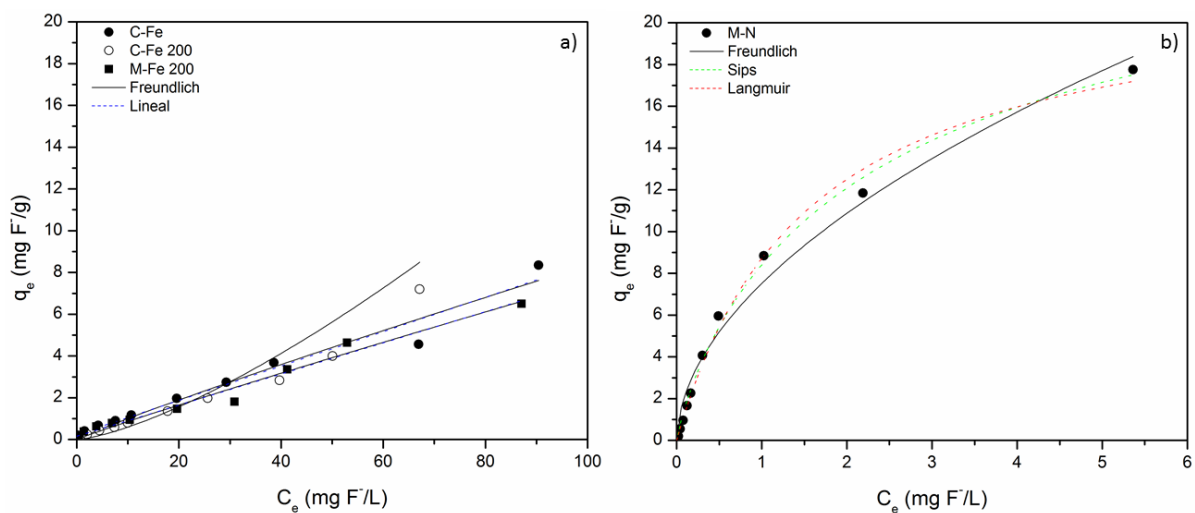


Figure 5. Adsorption isotherms: a) Iron modified-materials b) Montmorillonite.

Isotherm data for C-Fe 200 were well described by the Freundlich equation, it suggests a multilayer adsorption on rough surfaces (Mannarswamy et al., 2009). In the Table 4 are shown the K_F and n , Freundlich parameters related to affinity of the adsorbate and adsorption intensity respectively (Ahamad et al., 2018). Taking into consideration the K_F values, the affinity of F⁻ towards adsorbents follows the order: M>C-Fe>C-Fe 200>M-Fe 200, this order is consistent with the results observed in the adsorption kinetics where M showed the highest rate adsorption and a mayor removal capacity due to the affinity of the adsorbate to the adsorbent. Moreover, the parameter $1/n$ has a high influence on the isotherm shape, when $1/n$ is close to 1, the curve is linear and non-linearity arises due to the deviation of $1/n$ from unity (Mannarswamy et al., 2009).

The adsorption systems of C-Fe and M-Fe 200 gave values close to 1 and therefore, they show behaviors, opposite to the behaviors shown for C-Fe 200 and M systems that exhibit non-linear behaviors. Furthermore, Elbana et al. (2009), suggest that when $1/n$ is higher than 1 exists a strong interaction between adsorbent and adsorbate and desorption reaction could occur. According with the parameters R^2 , χ^2 and $RSME$, M has the best fit to Sips model which describes that at low concentrations of F⁻, the system presents a similar behavior to the Freundlich isotherm and at high concentrations the system is well represented by the Lagmuir model, the results obtained show that M has a maximum adsorption capacity of 26.73 mg/g and $1/n$ of 0.8447, this last parameter shows the index of heterogeneity and also the deviation from the linear adsorption behavior (Raganati et al., 2018), these results are supported by the kinetics data and they show that the adsorption processes take place mainly by chemisorption on heterogeneous surfaces.

Table 4. Isotherm parameters for the adsorption of F⁻ onto modified mineral structures.

Isotherm models	Materials			
	C-Fe	C-Fe 200	M	M-Fe 200
<i>Freundlich</i>				
K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	0.119	0.024	7.518	0.097
$1/n$	0.922	1.395	0.532	0.944
R^2	0.961	0.976	0.980	0.976
x^2	1.450	3.742	2.303	1.496
<i>RSME</i>	0.470	0.402	0.766	0.309
<i>Sips (Langmuir-Freundlich)</i>				
K_a (L/mg) ^{1/n}	-	-	0.398	-
$1/n$	-	-	0.845	-
q_m (g/mg)	-	-	26.730	-
R^2	-	-	0.994	-
x^2	-	-	0.500	-
<i>RSME</i>	-	-	0.383	-
<i>Linear model</i>				
b (mg/g)	0.227	-	-	0.156
m (L/g)	0.082	-	-	0.075
R^2	0.965	-	-	0.978
x^2	0.379	-	-	0.419
<i>RSME</i>	0.440	-	-	0.289
<i>Langmuir</i>				
q_m (mg/g)	-	-	22.120	-
K (L/mg)	-	-	0.650	-
R^2	-	-	0.993	-
x^2	-	-	0.283	-
<i>RSME</i>	-	-	0.472	-

(-) means that experimental data did not fit to the isotherm model

3.5 Effect of the initial pH

The adsorption capacity of F^- on mineral structures is influenced not only by their textural properties but also by the chemical nature of the adsorbent surface. The chemical characteristics of surfaces of the adsorbents can be significantly altered by the pH of the adsorption systems (Vanati et al., 2015). Therefore, pH is one of the most important parameters in the adsorption processes, because the distribution of chemical species in solution and charge distribution on solid surfaces depends on it. The interval of pH studied was established from 4 to 11 according with the Fig. 6 to ensure the prevalence of F^- in the system, at pH below 4, HF is formed. Fig. 6 was obtained by using Medusa software (Puigdomenec, 1999) and a concentration of 10 mg/L of F in order to determine the fluoride speciation at different pH values.

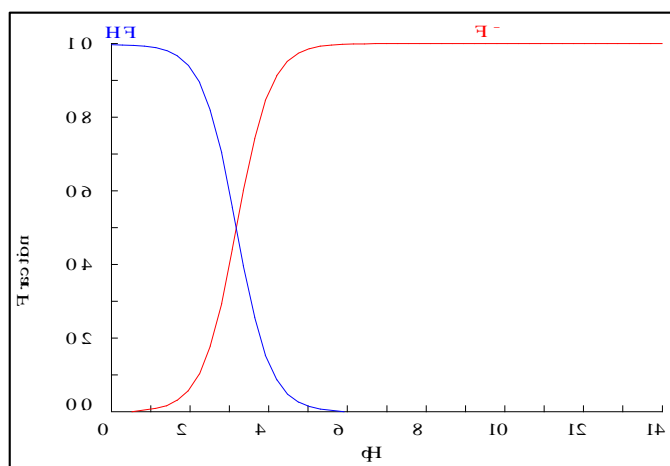


Figure 6. Speciation diagram of fluoride in aqueous solution.

According with the results shown in the Fig. 7, at pH values less than 6, the adsorbents show maximum adsorption capacities, after that, the amount of F^- removed decreases as the pH increases. This behavior can be described with the concept of point of zero charge (pzc), this surface property indicates the net surface charge that involves protonation (adsorbed amounts of H^+) and deprotonation reactions (desorbed amounts of H^+) on the solid surfaces (Guaya et al., 2018). In a previous work (Corral-Capulin et al., 2018), the pzc values for C-Fe, C-Fe 200, M and M-Fe 200 were reported (2.08, 1.96, 2.18 and 2.39, respectively), all of them were acid in nature probably due to the 0.2 M $FeCl_3$ solution

used in the chemical modification that had a pH value less than 1 and the acid pzc of M, this property of M could be due to the content of H_2SO_4 in the material according to the specifications of Fluka Chemika.

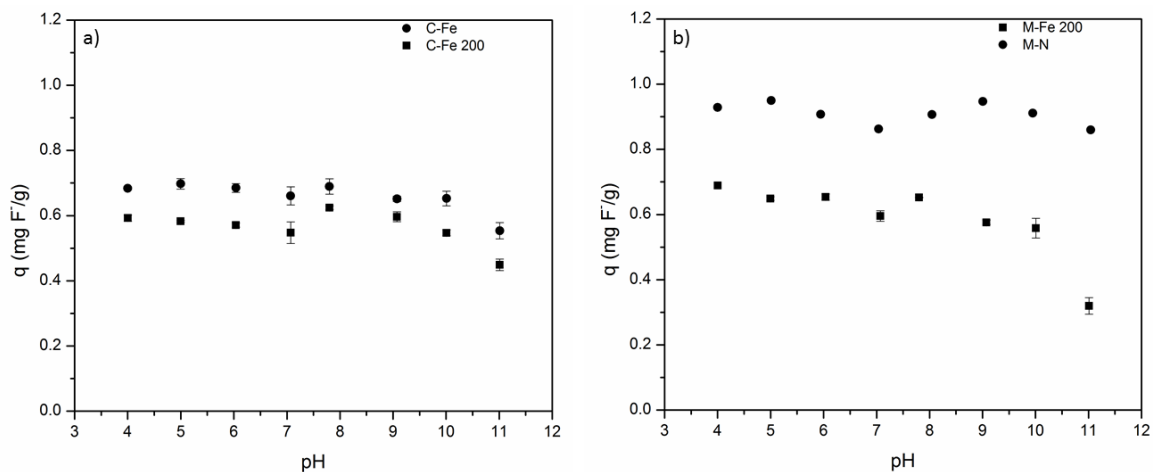


Figure 7. Effect of the initial pH on F⁻ adsorption.

Fig. 8 shows the net surface charge as a function of the pH and pzc. At pH equal to the pzc surface charge of the materials is neutral, at pH lower than pzc, the surface is hydroxylated and acquires a positive charge as a result of the protonation reactions of the hydroxyl groups present in the material structures (Vithanage et al., 2012) and at pH higher than the pzc, solid surface acquires a negative charge due to the deprotonation reactions (H^+ ions are lost) [21]. Hence, at $pH \leq 2$ F⁻ adsorption may be favored due to protonation reaction and solid surface has a positive charge, however, in these conditions F⁻ is not available since it tends to form HF, a highly volatile compound (Fig. 6). In the present work experiments were conducted at the pH range higher than pzc values, therefore, solid surfaces have a negative charge by deprotonation reactions, however, the solids did not lose the ability to remove F⁻ up to pH 11, however, the adsorption capacities decrease for C-Fe, C-Fe 200 and M-Fe 200, due to the increase of hydroxyl ions concentration that may compete with F⁻ for the active sites (Velázquez-Peña et al., 2017) since both are isoelectronic, they have the same charge and similar ionic radius (Ramdami et al., 2010). The adsorption capacity for M was not highly depended on initial pH because clays have

the ability to act as a buffer, the incorporation of Fe^{3+} in to the structure, changed the properties of the material (M-Fe 200).

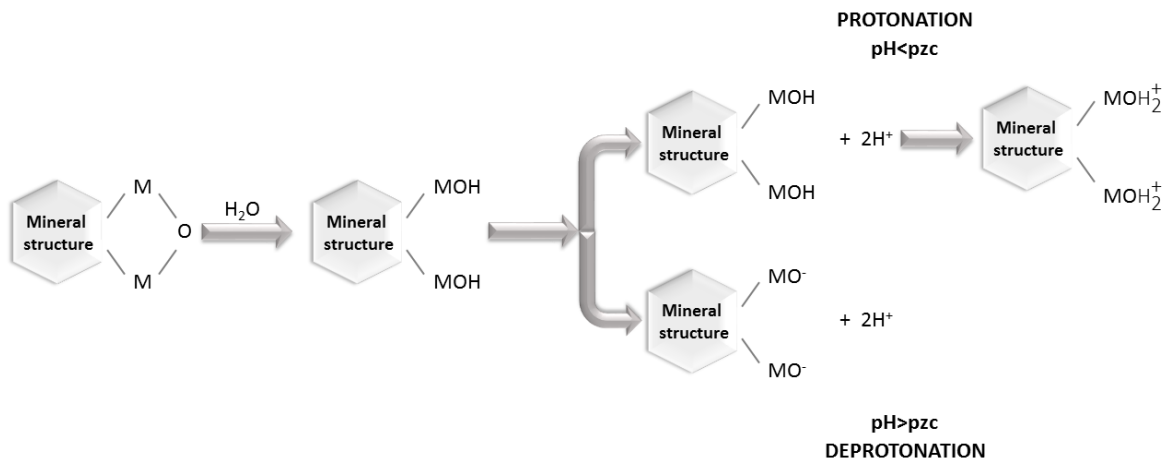


Figure 8. Protonation and deprotonation reactions of adsorbent materials.

3.6 Adsorption mechanism

Velazquez-Peña et al., (2017) studied three different modified zeolites with Fe^{3+} for F^- removal from aqueous solution, in their work they discussed that Fe^{3+} hydrolyses to form a series of soluble positive hydroxo species ($\text{Fe}(\text{OH})_x^{(3-x)+}$) and oxyhydroxides species (FeOOH) during the modification processes, these chemical species could be deposited both in the internal and external surface of mineral frameworks. Then, the possible mechanism involved in the uptake of F^- may be through specific and/or non-specific adsorption. The specific adsorption involves exchange reactions where F^- displaces a ligand from the adsorbent surface, the ligand could be OH^- anions and/or H_2O as described in Fig. 9. The non-specific adsorption involves coulombic forces of attraction between F^- and the adsorbent and highly depends on the pzc of the adsorbent (Sun et al., 2011; Salifu et al., 2013).

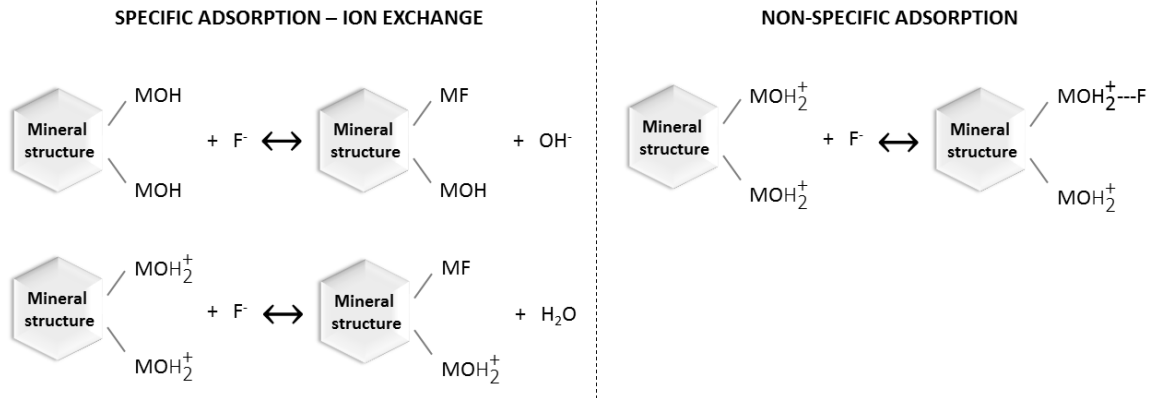


Figure 9. Adsorption mechanism of fluoride removal by mineral structures.

Non-specific adsorption is promoted by pH values less than pzc, and therefore it does not take place in the present adsorption systems. Therefore, one possible mechanism for fluoride removal that could take place is ion exchange (Fig. 9), where M-OH are the key functional groups for fluoride exchange. Nevertheless, as the reactive potential of F^- is less than the OH^- anions decomposition energy, F^- cannot replaced OH^- directly, particularly at low F^- concentration. However, if the surface hydroxyl groups get protonated ($M-OH_2^+$) the negative charge of fluoride is electrostatically attracted, and the ligand exchange occurs (Vinati et al., 2015; Kumar et al., 2009).

4. Conclusions

Chemical treatment with Fe^{3+} was successful applied to the modification of clinoptilolite and montmorillonite, the amount of iron present in the geomaterials increased. The incorporation of iron in the clinoptilolite improves the adsorption capacity due to the generation of new active sites, however, when it was heated at $200\text{ }^\circ\text{C}$ the iron oxides formation was promoted and the efficiency for F^- removal decreases. The adsorption capacity of M-Fe 200 is lower than M due to the obstruction of cavities or channels in the montmorillonite structure by Fe^{3+} ions or iron oxides formed during the chemical treatment. Moreover, the loss of Ca^{2+} , Ti^{2+} , Mg^{2+} and OH^- groups by the chemical and thermal treatments affect the M-Fe 200 efficiency because species like Ca^{2+} and Mg^{2+} are considered as hard acids which have the ability to create hard interactions with fluoride. The incorporation of iron in the

clinoptilolite improves the adsorption capacity due to the generation of new active sites, however, when it was heated at 200 °C the iron oxides formation was promoted and the efficiency for F⁻ removal decreases

Overall, the mechanism of F⁻ adsorption by C-Fe, C-Fe 200, M and M-Fe 200 is a complex process that involves a series of steps like intraparticle diffusion and chemical interactions between active sites and adsorbate and the mechanism is highly influenced by the pH, not only by chemical speciation in solution also by the net charge on the solid surfaces. Nevertheless, according with the experimental data and the mathematical adjustment to kinetic and isotherm models, it is possible to infer that removal of fluoride from aqueous solution by adsorbents used in this work is carried out through a chemical interaction between OH⁻ groups coordinated with Fe³⁺ and F⁻.

Acknowledgements

The authors are grateful to CONACYT for the financial support of this research, project 254665 and scholarship 415136 for NGCC.

References

- Ahamad, K. U.; Singh, R.; Baruah, I.; Choudhury, H.; Sharma, M. R., 2018. Equilibrium and Kinetics Modeling of Fluoride Adsorption onto Activated Alumina, Alum and Brick Powder. *Groundwater for Sustainable Development*. 7, 452-458.
- Almasri, D.E.; Rhadfi, T.; Atieh, M.A.; McKay, G.; Ahzi, S., 2018. High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal. *Chemical Engineering Journal*. 335, 1-12.
- Azizian, S.; Eris, S.; Wilson, L.D., 2018. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics*. 513, 99-104.

Corral-Capulin, N.G.; Vilchis-Nestor, A.R.; Gutiérrez-Segura, E.; Solache-Ríos, 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*. 213, (2018) 42-50.

Donati, E.; Polcaro, C.M.; Cicciooli, P.; Galli, E., 2015. The comparative study of a laccase-natural clinoptilolite-based catalyst activity and free laccase activity on model compounds. *Journal of Hazardous Materials*. 289, 83-90.

Elbana, T.A.; Selim, H.M.; Akrami, N.; Newman, A.; Shaheen, S.M.; Rinklebe, J. 2018. Freundlich sorption parameters for cadmium, copper, nickel, lead, and zinc for different soils: Influence of kinetics. *Geoderma*. 324, 80-88.

Elkhalifah, E. I.; Azmi Bustam, M.; Murugesan, T., 2013. Thermal properties of different transition metal forms of montmorillonite intercalated with mono-, di-, and triethanolammonium compounds. 112, 929-935.

Guaya, D.; Valderrama, C.; Farran, A.; Armijos, C.; Cortina, J.L., 2018. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 271, 204-213.

Ho. Y.S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B*. 136, 681-689.

Iriel, A.; Bruneel, S.P.; Schenone, N.; Fernández Cirelli, A., 2018. The removal of fluoride from aqueous solution by a laterite soil adsorption: kinetic and equilibrium studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 149, 166-172.

Irigoyen-Camacho, M.E.; García Pérez, A.; Mejía González, A.; Huizar Álvarez, R., 2016. Nutritional status and dental fluorosis among schoolchildren in communities with different drinking water fluoride concentrations in a central region in Mexico. *Science of the Total Environment*. 541, 512-519.

Jadhav, S.V.; Bringas, E.; Yadav, G.D.; Rathod, V.K.; Ortiz, I.; Marathe. 2015. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*. 162, 306-325.

Jagtap, S.; Kumar Yenki, M.; Labhsetwar, N.; Rayalu S., 2012. Fluoride in Drinking Water and Defluoridation of Water. *Chemical reviews*. 112, 2454-2466.

Jeppu, G.P.; Clement, T. P., 2012. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*. 129-130, 46-53.

Kamble, S.P., Dixit, P.; Rayalu, S.S.; Labhsetwar, N.K., 2009. Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. *Desalination*. 249, 687-693.

Kumar, E.; Bhatnagar, A.; Ji, M.; Jung, W.; Lee, S.H.; Kim, S.J.; Lee, G.; Song, H.; Choi, J.Y.; Yang, J.S.; Jeon, B.H., 2009. Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*. 43, 490-498.

Labastida, I.; Armienta, M.A.; Beltrán, M.; Caballero, G.; Romero, P.; Rosales, M.A., 2017. Limestone as a sustainable remediation option for water contaminated with fluoride. *Journal of Geochemical Exploration*. 183, 206-213.

Lara-Vásquez, E.J.; Solache-Ríos, M.; Gutiérrez-Segura, E., 2016. Malachite green dye behaviors in the presence of biosorbents from maize (*Zea mays L.*), their Fe-Cu nanoparticles composites and Fe-Cu nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4, 1594-1603.

Largitte, L.; Pasquier, R., 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*. 109, 495-504.

Loganathan, P.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Naidu, R., 2013. Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *J Hazard Mater*. 248-249, 1-19.

Maiti, A.; Kumar Basu, J.; De, S., 2011. Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic model. *Desalination*. 265, 28-36.

Mannarswamy, A.; Munson-McGee, S.H.; Steiner, R.; Andersen, P.K., 2009. D-optimal experimental designs for Freundlich and Langmuir adsorption isotherms. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 97, 146-151.

Mondal, P.; George, S., 2015. A review on adsorbents used for defluoridation of drinking water. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 14, 195-210.

Montes-Luna, A. de J.; Fuentes-López, N.C.; Perera-Mercado, Y.A.; Pérez-Camacho, O.; Castruita-de León, G.; García-Rodríguez, S.P.; García-Zamora, M., 2015. Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca²⁺ por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*. 28, 5-11.

Puigdomenech I., 1999. Programa MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms). Royal Institute of Technology. Inorganic Chemistry. 10644 Stockolmm Sweden
ignasi@inorg.kth.se.

Raganati, F.; Alfe, M.; Gargiulo, V.; Chirone, R.; Ammendola, P., 2018. Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. *Chemical Engineering Research and Design*. 134, 540-552.

Ramdami, A.; Taleb, S.; Benghalem, A.; Ghaffour, N., 2010. Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination*. 250, 408-413.

Salifu, A.; Petrusevski, B.; Ghebremichael, K.; Modestus, L.; Buabah, R.; Aubry, R.; Amy, G.L., 2013. Aluminum (hydr)oxide coated pumice for fluoride removal from drinking water: Synthesis, equilibrium, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 228, 63-74.

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, 121-127.

Thakre, D.; Rayalu, S.; Kawade, R.; Meshram, S.; Subrt, J.; Labhsetwar, N., 2010. Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials*. 180, 122-130.

Velazquez-Jimenez, L.H.; Vences-Alvarez, E.; Flores-Arciniega, J.L.; Flores-Zuñiga, H.; Rangel-Mendez, J.R., 2015. Water defluoridation with special emphasis on adsorbents-containing metal oxides and/or hydroxides: A review. *Separation and Purification Technology*. 150, 292-307.

Velázquez-Peña, G.C.; Olgún-Gutiérrez, M.T.; Solache-Ríos, M.J.; Fall, C., 2017. Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal. *J Fluorine Chem.* 202, 41-53.

Vhahangwele, M.; Mugeru, G.W.; Tholiso, N., 2014. Defluoridation of drinking water using Al³⁺-modified bentonite clay: optimization of fluoride adsorption conditions. *Toxicological Environmental Chemistry.* 96, 1294-1309.

Vinati, A.; Mahanty, B.; Behera, S.K., 2015. Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review. *Applied Clay Science.* 114, 340-348.

Vithanage, M.; Jayarathna, L.; Rajapaksha, A.U.; Dissanayake, C.B.; Bootharaju, M.S.; Pradeep, T., 2012. Modeling sorption of fluoride on to iron rich laterite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 398, 69-75.

WHO. 2003. Fluoride in Drinking-water: Background Document for Preparation of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva.

Zhang, J.; Chen, N.; Su, P.; Li, M.; Feng, C., 2017. Fluoride removal from aqueous solution by Zirconium-Chitosan/Graphene oxide membrane. *Reactive and Functional Polymers.* 114, 127-135.

4.3 Resultados no publicados

4.2.1 Cinéticas de adsorción en sistema batch sobre materiales modificados con Al^{3+} .

Se realizaron cinéticas de adsorción de iones F^- de soluciones acuosas en sistema batch, sobre C-Al 200 y P-Al 200, después de que estos materiales fueron seleccionados por presentar buenas propiedades de remoción y un bajo porcentaje de lixiviación de Al^{3+} al medio acuoso, en comparación con otras modificaciones (Corral-Capulin *et al.*, 2018.). La Figura 4.1 presenta los resultados obtenidos, en ella es posible apreciar que la capacidad de remoción de los materiales sigue un orden creciente en función del tiempo, posteriormente, la velocidad de adsorción disminuye hasta que los sistemas alcanzan el equilibrio, que para ambos materiales corresponde a 18 h de contacto, considerando que después de este periodo de tiempo ya no se observan cambios significativos en la cantidad de iones F^- removida, dando origen a un gráfico de tipo exponencial.

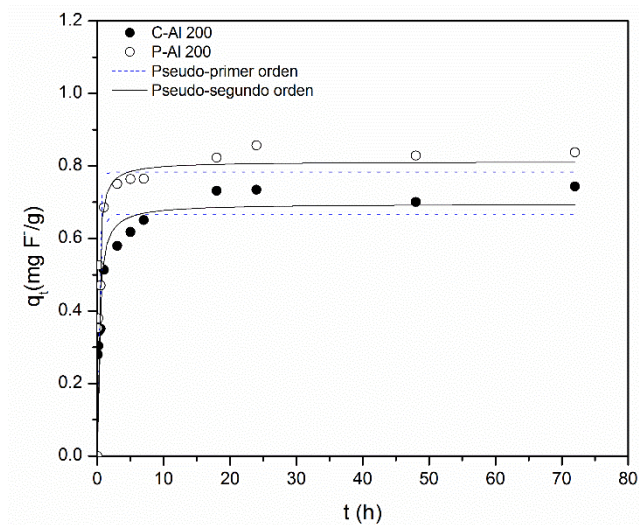


Figura 4.1 Cinéticas de adsorción de iones F^- sobre C-Al 200 y P-Al 200.

La forma de las gráficas obtenidas en la Figura 4.1, coincide con el fenómeno observado por Zhang *et al.* (2011), quienes establecen que la adsorción es un proceso que ocurre en múltiples etapas, la primera de ellas involucra la difusión del adsorbato desde la fase acuosa hasta la superficie del adsorbente, posteriormente, el proceso de difusión del adsorbato tiene lugar a través de la estructura interna del material (estructura porosa), que se caracteriza por ser un proceso lento que ocurre a bajas velocidades de remoción. Sin embargo, a fin obtener una mejor interpretación de los fenómenos observados los

resultados fueron ajustados a los modelos cinéticos de sorción de Lagergren (pseudo-primer orden) y Ho (pseudo segundo orden) y cuyos resultados son reportados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Ajuste a modelos cinéticos para los sistemas C-Al 200 y P-Al 200.

Material	q_{exp} (mg/g)	Pseudo primer orden			Pseudo-segundo orden		
		K_L (h^{-1})	$q_{e(calc)}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g/mgh)	$q_{e(calc)}$ (mg/g)	R^2
C-Al 200	0.73	2.40	0.67	0.858	5.24	0.70	0.932
P-Al 200	0.82	3.62	0.78	0.888	7.04	0.812	0.952

Los resultados de la Tabla 4.1 indican que los sistemas de adsorción C-Al 200 y P-Al 200 obtuvieron un mejor ajuste al modelo de pseudo-segundo orden, de acuerdo con los factores de determinación obtenidos, además de que las capacidades de adsorción en el equilibrio determinadas de forma experimental y a través del modelo presentan poca variación entre sí. El modelo de pseudo-segundo orden sugiere que el proceso de adsorción puede verse favorecido por una interacción de tipo química entre adsorbato y adsorbente, en la que se involucran fuerzas de valencia a través de la compartición o intercambio de electrones entre las especies ligantes. Además, mediante este modelo se puede establecer que la velocidad de remoción es dependiente de la concentración del adsorbato. La velocidad de adsorción puede definirse como el cambio de la concentración del adsorbato por unidad de tiempo (Ho, 2006). Los valores de 5.24 y 7.04 g/mg·h, corresponden a las velocidades de adsorción obtenidas para C-Al 200 y P-Al 200, respectivamente, se observa que el valor para el sistema P-Al 200, presenta un valor superior con respecto a C-Al 200, lo cual se ve traducido a un desplazamiento de la curva sobre el eje y positivo observado en la Figura 4.1.

El hecho de que pueda existir una interacción de tipo química entre adsorbato y adsorbente tiene sus bases bajo el concepto de ácidos y bases duros y blandos (HSAB, por sus siglas en inglés hard and soft acids and bases) propuesto por Pearson (1963), tomando en consideración que el ion metálico Al^{3+} es considerado como un ácido duro y el ion F^- una base dura, los cuales presentan una alta afinidad para la formación de complejos metálicos (Salifu *et al.*, 2013). Lo que justifica que los materiales modificados con Al^{3+} presenten mayores áreas específicas y capacidades de remoción en comparación con los materiales naturales (Corral-Capulin *et al.*, 2018).

4.2.2 Isotermas de adsorción en sistema batch sobre materiales modificados con Al³⁺.

El estudio de las isotermas es fundamental en la interpretación de los mecanismos mediante los cuales se lleva a cabo el proceso de adsorción, obteniendo información acerca de la distribución del sorbato entre la fase líquida y la fase sólida una vez que el sistema alcanza el equilibrio (Wan y Fatinathan, 2010). La Figura 4.2 muestra los resultados obtenidos a partir de las isotermas de adsorción sobre C-Al 200 y P-Al 200, en la cual es posible apreciar que el proceso de remoción consta de dos etapas, la primera de ellas indica que la capacidad de sorción de los sólidos aumenta con el incremento de la concentración de iones F⁻ en solución, sin embargo, al aumentar la concentración del sorbato se puede apreciar que el material adsorbente comienza a saturarse, ya que la cantidad de iones F⁻ adsorbida puede considerarse constante. Debido a esta tendencia las isotermas de adsorción pueden catalogarse como una isoterma del tipo L2 de acuerdo con la clasificación de Giles *et al.* (1960) (Figura 4.3), que se caracterizan por poseer curvas cóncavas cerca del origen, las cuales describen una trayectoria ascendente hasta alcanzar una meseta, la cual representa la formación de la monocapa de acuerdo con el modelo de isoterma de Langmuir, lo que representa un incremento de la energía de sorción y por lo tanto fuertes interacciones entre adsorbato y adsorbente (García-Mendieta *et al.*, 2012).

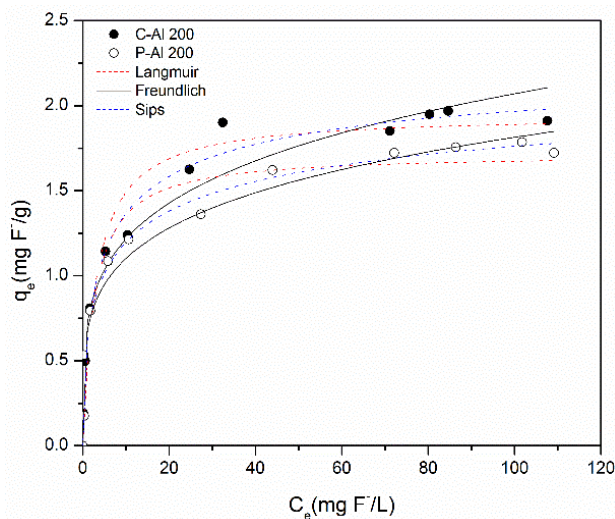


Figura 4.2 Isotermas de adsorción de iones F⁻ sobre C-Al 200 y P-Al 200.

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips son presentados en la Tabla 4.2. En el caso de la isoterma de Langmuir las máximas capacidades de adsorción obtenidas (q_m) fueron de 1.96 y 1.37 mg/g para C-Al 200 y P-Al 200, respectivamente, mientras que el coeficiente de afinidad (K_L) presenta un valor ligeramente mayor para el material P-Al 200 en comparación con C-Al 200, lo que pudiera ser un indicio que la capacidad de

remoción del material P-Al 200 pudiera verse menos influenciada ante la presencia de otras especies iónicas (Vasconcelos *et al.*, 2009).

Tabla 4.2 Ajuste a modelos de isotermas para los sistemas C-Al 200 y P-Al 200.

Material	Langmuir			Freundlich			Sips			
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2	K_a	q_m (mg/g)	$1/n$	R^2
C-Al 200	1.96	0.33	0.964	0.71	0.23	0.954	0.18	2.32	0.59	0.986
P-Al 200	1.37	0.47	0.929	0.57	0.21	0.952	0.10	2.38	0.45	0.971

La isoterma de Freundlich aporta información relevante con base en los fenómenos observados, como el parámetro $1/n$, que describe la intensidad de adsorción (García-Mendieta *et al.*, 2012) y que con los resultados obtenidos se puede establecer que los iones F^- pueden ser retenidos sobre C-Al 200 y P-Al 200 con una intensidad equivalente, por tanto, la especie Al^{3+} es la principal responsable del proceso de remoción y la matriz sobre la que se extiende permite o dificulta la difusión del adsorbato a través de su estructura interna.

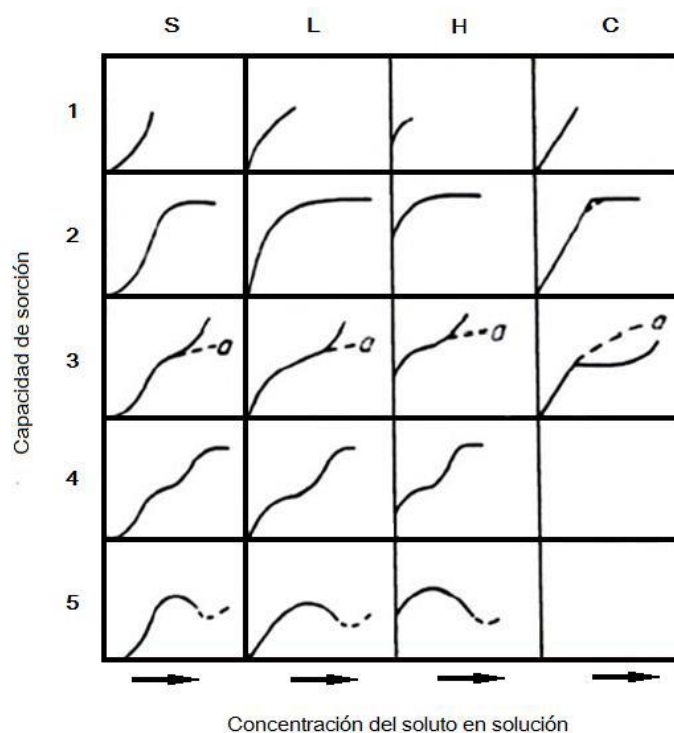


Figura 4.3 Clasificación de las isotermas en sistema sólido-líquido (Giles *et al.*, 1960).

Finalmente, de acuerdo con los factores de determinación obtenidos, el mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene con la isoterma de Sips para ambos sistemas, lo cual coincide con lo obtenido por Arcos (2016), ya que si bien la sorción de iones F^- se debe a un fenómeno de naturaleza química (isoterma de Langmuir), dicha adsorción se lleva a cabo sobre una superficie heterogénea (isoterma de Freundlich), de acuerdo con lo obtenido en función de la caracterización del material, por lo tanto el modelo matemático de Sips es el que mejor describe los sistemas estudiados al combinar las isotermas de Langmuir y Freundlich (Jeppu y Clement, 2012; Azizian *et al.*, 2018).

4.4 Muestras de agua natural

Se llevó a cabo el muestreo de agua natural en 5 puntos de la República Mexicana. Las localidades evaluadas, fueron: Chihuahua, Chihuahua; Ojocaliente Zona 1 y Ojocaliente Zona 2, Zacatecas; San Luis Potosí y Santa María del Río, San Luis Potosí. El agua colectada fue llevada al laboratorio para su caracterización. Los parámetros fisicoquímicos evaluados fueron: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , además, de la cuantificación de alcalinidad total, acidez total, dureza total, sólidos totales y sólidos disueltos totales, para conocer la naturaleza y composición de las muestras. Los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras de agua son reportados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Caracterización fisicoquímica de las muestras de agua.

Parámetros	Muestra					NOM-127-SSA1-1994
	Chihuahua (ppm)	Ojocaliente Zona 2 (ppm)	Ojocaliente Zona 2 (ppm)	San Luis Potosí (ppm)	Santa María del Río (ppm)	
Na^+	77.22 ± 1.13	56.08 ± 0.02	57.46 ± 0.19	58.64 ± 0.57	86.59 ± 0.19	200
Mg^{2+}	2.51 ± 0.03	9.36 ± 0.05	9.66 ± 0.04	1.83 ± 0.03	2.54 ± 0.03	-
Ca^{2+}	40.39 ± 0.77	4.59 ± 0.27	58.05 ± 0.49	21.82 ± 0.15	59.64 ± 0.23	-
K^+	2.30 ± 0.03	7.70 ± 0.05	8.60 ± 0.10	6.38 ± 0.03	9.27 ± 0.08	-
SO_4^{2-}	54.0 ± 1.80	30.7 ± 3.80	25.7 ± 1.40	34.0 ± 2.50	47.7 ± 2.90	400
Cl^-	8.0 ± 0.40	14.0 ± 0.00	15.0 ± 0.00	15.2 ± 0.50	35.6 ± 1.30	250
F^-	2.02 ± 0.03	3.37 ± 0.08	3.54 ± 0.02	1.95 ± 0.02	1.44 ± 0.03	1.5
Alcalinidad total	152.0 ± 2.00	165.3 ± 1.40	167.7 ± 1.40	88.3 ± 1.50	214 ± 2	-
Acidez	1.0 ± 0.00	4.0 ± 0.00	3.3 ± 1.40	<1	<1	-
Dureza total	106.0 ± 3.50	128.7 ± 1.40	127.3 ± 1.40	61.0 ± 3.00	154.0 ± 3.50	500
Sólidos disueltos totales	465 ± 13.0	289 ± 10.0	308 ± 2.00	222 ± 5.00	471 ± 10.0	1000

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que para las muestras: Chihuahua, Ojocaliente zona 1, Ojocaliente zona 2 y San Luis Potosí presentan una concentración de iones fluoruro superior al límite máximo permisible estipulado por la NOM-127-SSA1-1994 de 1.5 mg/L, mientras que para la muestra Santa María del Río se encuentra por debajo de este valor pero que no deja de representar un riesgo a la salud humana.

4.1 Cinéticas de adsorción en muestras de agua natural

En la Figura 4.4 se presentan los resultados obtenidos de las cinéticas de adsorción de iones F^- sobre C-Fe, los gráficos generados muestran una tendencia creciente en términos de la capacidad de remoción durante las primeras horas de contacto hasta que los sistemas alcanzan el equilibrio, sin embargo, al comparar los resultados obtenidos con soluciones acuosas, se puede establecer que existe una disminución de más del 75 % en los valores de capacidad y velocidad de adsorción. Esta condición puede estar asociada a varios factores, uno ellos la concentración inicial de iones F^- , ya que estos parámetros son dependientes de la concentración inicial del adsorbato y presentan una relación directamente proporcional a ella. La concentración de iones F^- en soluciones acuosas fue de 10 mg/L, mientras que en las muestras de agua se determinaron concentraciones iniciales de 2.02 ± 0.003 , 3.37 ± 0.08 , 3.54 ± 0.02 , 1.95 ± 0.02 y 1.44 ± 0.03 mg/L para Chihuahua, Ojocaliente zona 1, Ojocaliente zona 2, San Luis Potosí y Santa María del Río, respectivamente.

En el caso de la capacidad de adsorción su valor no solo es dependiente de la concentración inicial de adsorbato, sino también de la presencia de otras especies químicas capaces de competir por los sitios activos del mineral, entre ellos se encuentran los iones sulfato (SO_4^{2-}) y principalmente los iones carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-), principales responsables de la alcalinidad del agua. Con base en lo anterior es evidente observar que el tiempo de equilibrio tiene un desplazamiento sobre el eje x positivo, por tanto, el equilibrio se alcanza hasta las 48 h de contacto, en los 5 sistemas evaluados.

En La Tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos de los ajustes a modelos de cinéticas de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, obteniendo un mejor ajuste al modelo de pseudo-segundo orden, de acuerdo con los factores de determinación obtenidos, es importante hacer mención que se obtuvieron capacidades de remoción en el equilibrio, con las muestras de agua de Ojocaliente zona 1 y Ojocaliente zona 2, que son las muestras con las mayores concentraciones iniciales de F^- , sin embargo, al contrario de lo que se esperaba la velocidad de remoción es menor en comparación con las otras muestras de agua, lo que puede ser atribuido a la competencia de especies, ya que de acuerdo con los

datos reportados en la Tabla 4.3 las concentraciones de alcalinidad total en estas muestras también es mayor y por tanto, la velocidad de remoción disminuye.

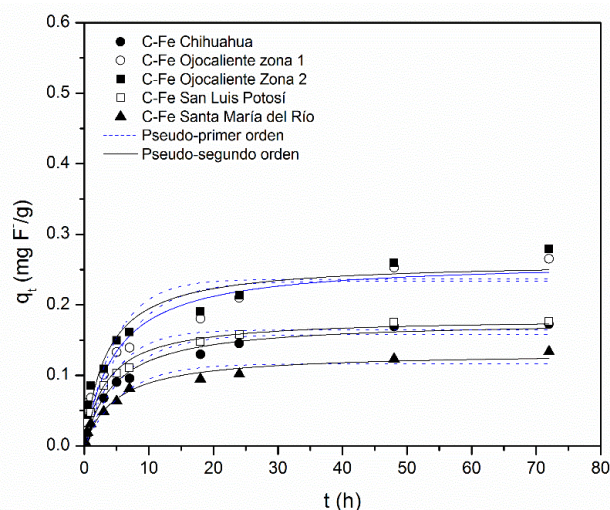


Figura 4.4 Cinéticas de adsorción de iones F^- en muestras de agua natural sobre C-Fe.

Tabla 4.4 Ajuste a modelos cinéticos en muestras de agua natural sobre C-Fe.

Material	Región	q_{exp} (mg/g)	Pseudo primer orden			Pseudo-segundo orden		
			K_L (h^{-1})	$q_{e(calc)}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g/mgh)	$q_{e(calc)}$ (mg/g)	R^2
C-Fe	Chihuahua	0.17	0.163	0.158	0.951	1.180	0.178	0.979
	Ojocaliente zona 1	0.25	0.160	0.234	0.911	0.799	0.263	0.951
	Ojocaliente zona 2	0.28	0.211	0.236	0.886	1.110	0.262	0.935
	San Luis Potosí	0.18	0.212	0.165	0.966	1.619	0.181	0.989
	Santa María del Río	0.13	0.168	0.116	0.950	1.544	0.132	0.978

Se realizó el ajuste de los datos cinéticos al modelo de difusión intrapartícula (Figura 4.5), de acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que el proceso de adsorción consta de dos etapas; la primera de ellas involucra el transporte de los iones F^- desde la fase acuosa hasta la superficie del adsorbente, esta etapa es denominada como adsorción en la superficie externa y se caracteriza por presentar velocidades de remoción elevadas en comparación con las observadas en la segunda etapa (Tabla 4.5) cuyo valor disminuye considerablemente, ya que en este paso se lleva a cabo la difusión intrapartícula que involucra el transporte del adsorbato a través de la estructura interna (porosa) del material (Zhang *et al.*, 2011).

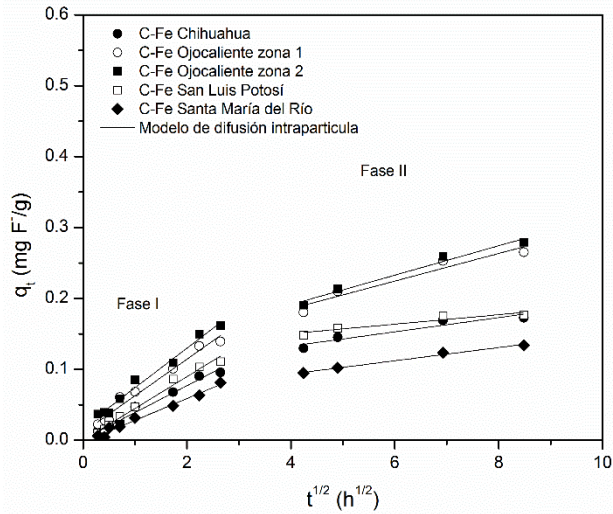


Figura 4.5 Ajuste al modelo de difusión intrapartícula en muestras de agua natural sobre C-Fe

Tabla 4.5 Ajuste al modelo cinético de difusión intrapartícula en muestras de agua natural sobre C-Fe

Material	Región	Difusión intrapartícula					
		Fase I			Fase II		
		k_{p1} (mg/g·h ^{1/2})	C (mg/g)	R ²	k_{p1} (mg/g·h ^{1/2})	C (mg/g)	R ²
	Chihuahua	0.038	0.001	0.979	0.010	0.093	0.858
	Ojocaliente zona 1	0.052	0.011	0.968	0.019	0.108	0.898
C-Fe	Ojocaliente zona 2	0.056	0.019	0.981	0.021	0.108	0.961
	San Luis Potosí	0.045	6.5x10 ⁻⁶	0.983	0.007	0.124	0.823
	Santa María del Río	0.031	0.003	0.982	0.009	0.056	0.986

Para el caso de las cinéticas en muestras de agua natural sobre M se tiene un comportamiento similar al observado en soluciones acuosas, donde el equilibrio se alcanza durante los primeros minutos de contacto, tal y como puede apreciarse a través de la Figura 4.6 lo cual es atribuido a su área específica y tamaño de partícula fina, responsables de que la difusión a lo largo de la estructura sea más eficiente y por lo tanto la velocidad de adsorción aumente, además de que las arcillas tienen la capacidad hinchamiento, el cual se lleva a cabo una a vez que el agua se absorbe en el espacio interlaminar y tiene como consecuencia la separación de las láminas. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, arcillas como la montmorillonita tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales

individuales, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y máximo desarrollo de sus propiedades coloidales (García y Suárez, 2018). Lo que en este caso favorecería el proceso de difusión del adsorbato a lo largo de la estructura. Además, se puede observar que al igual que para C-Fe, M presenta mayores capacidades de remoción con las muestras de agua de Ojocaliente zona 1 y 2, quienes presentan la mayor cantidad de iones fluoruro, por lo anterior, se puede establecer que el sistema es dependiente de la concentración inicial del adsorbato, variable que tiene un efecto significativo en la capacidad de remoción inclusive más allá que la concentración de iones CO_3^{2-} y HCO_3^- .

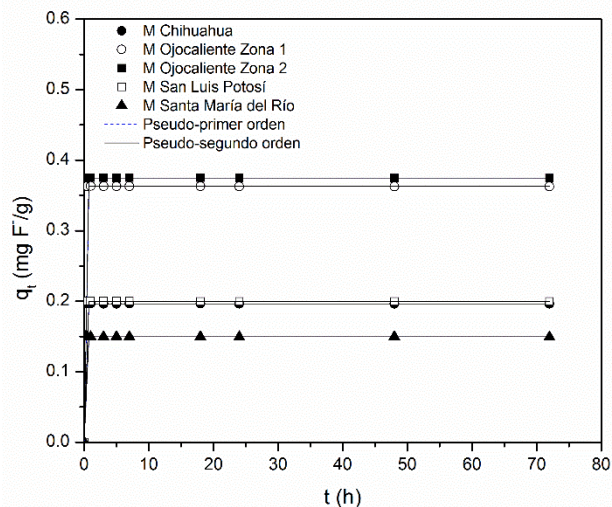


Figura 4.6 Cinéticas de adsorción de iones F^- en muestras de agua natural sobre M.

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, Tabla 4.5, en la cual es posible apreciar que los datos se ajustan adecuadamente a ambos modelos, sin embargo, las velocidades obtenidas por el modelo de pseudo-segundo orden son significativamente altas, por lo que el modelo que mejor representa los datos experimentales, es el pseudo-primer orden.

Tabla 4.6 Ajuste a modelos cinéticos en muestras de agua natural sobre M.

Material	Región	q_{exp} (mg/g)	Pseudo primer orden			Pseudo-segundo orden		
			K_L (h^{-1})	$q_{\text{e(calc)}}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g/mgh)	$q_{\text{e(calc)}}$ (mg/g)	R^2
M	Chihuahua	0.197	94.45	0.197	0.999	1.24×10^6	0.197	0.999
	Ojocaliente zona 1	0.363	93.81	0.363	1	7.77×10^6	0.363	1
	Ojocaliente zona 2	0.375	89.09	0.375	1	1.46×10^5	0.375	1
	San Luis Potosí	0.199	107.67	0.199	1	5.7×10^5	0.199	1
	Santa María del Río	0.149	533.75	0.149	0.999	1.78×10^{41}	0.149	0.999

En el caso de la Figura 4.7, se presentan los resultados derivados de las cinéticas de adsorción en muestras de agua sobre M-Fe 200, los datos obtenidos indican que la capacidad de remoción disminuyó en comparación con las cinéticas en soluciones acuosas, nuevamente como consecuencia de trabajar con una concentración menor a 10 mg/L de iones F^- y por la presencia de especies químicas (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y HCO_3^-) que ejercen una competencia por los sitios activos del sólido. Cabe destacar que al comparar los resultados obtenidos para M-Fe 200 (Figura 4.7) contra C-Fe (Figura 4.4), se observó que la eficiencia de los materiales en términos de capacidad de remoción fue similar, por lo que el fenómeno de adsorción puede obedecer principalmente a las interacciones entre los iones F^- y los iones Fe^{3+} incorporados a las matrices sólidas (clinoptilolita y montmorillonita), no obstante, la velocidad a la que ocurre dicho fenómeno difiere entre los dos sistemas, ya que en el caso de C-Fe se requiere de aproximadamente 48 h para alcanzar el equilibrio, mientras que en el sistema de M-Fe 200 el equilibrio se alcanza durante las primeras horas de contacto (aproximadamente 7 h), este hecho también puede ser corroborado al comparar los valores de K_L y K_2 , que representan las velocidades de remoción obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales a los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden (ver Tablas 4.4 y 4.7), respectivamente y cuya magnitud es mayor en las pruebas realizadas sobre M-Fe 200. Este comportamiento puede justificarse al comparar los tamaños de partícula de la clinoptilolita y la montmorillonita, en el caso de la clinoptilolita se tiene un sólido con un tamaño de partícula comprendido entre 0.42 y 0.84 mm, mientras que la montmorillonita es un sólido de tamaño de partícula <0.002 mm, lo que permite una mayor área expuesta del sólido favoreciendo la distribución del adsorbato a lo largo de la estructura.

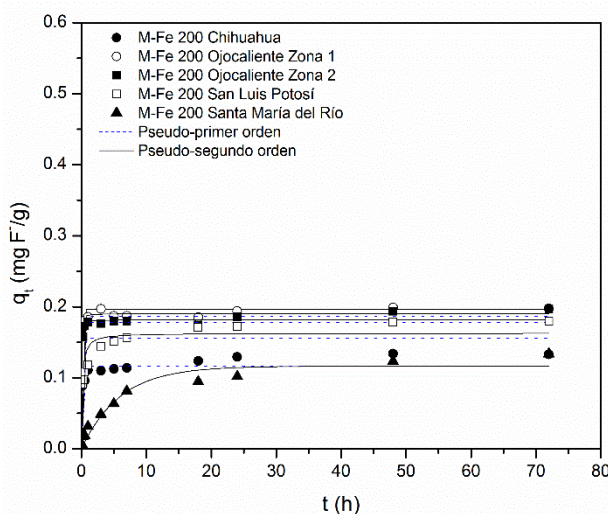


Figura 4.7 Cinéticas de adsorción de iones F^- en muestras de agua natural sobre M-Fe 200.

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, los coeficientes de determinación obtenidos indican que los datos se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo orden, lo que indica que la relación entre adsorbato y adsorbente es de naturaleza química.

Tabla 4.7 Ajuste a modelos cinéticos en muestras de agua natural sobre M-Fe 200.

Material	Región	q_{exp} (mg/g)	Pseudo primer orden			Pseudo-segundo orden		
			K_L (h ⁻¹)	$q_{e(calc)}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g/mgh)	$q_{e(calc)}$ (mg/g)	R^2
M-Fe 200	Chihuahua	0.124	12.65	0.116	0.842	175.63	0.120	0.916
	Ojocaliente zona 1	0.194	31.16	0.187	0.969	424.22	0.190	0.984
	Ojocaliente zona 2	0.186	34.58	0.178	0.946	420.04	0.182	0.965
	San Luis Potosí	0.171	4.92	0.156	0.765	45.56	0.163	0.879
	Santa María del Río	0.102	0.17	0.116	0.949	1.55	0.132	0.978

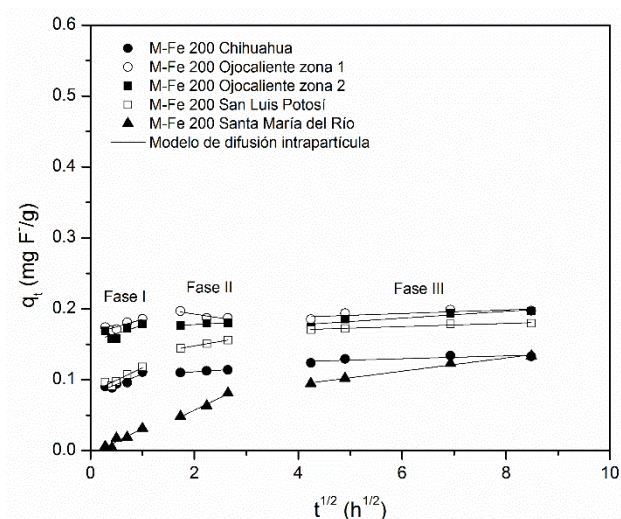


Figura 4.8 Ajuste al modelo de difusión intrapartícula en muestras de agua natural sobre M-Fe 200.

El ajuste de los datos cinéticos al modelo de difusión intrapartícula indica que la adsorción de iones F⁻ sobre M-Fe 200 se lleva a cabo en tres etapas, tal y como se puede observar en la Figura 4.8 y Tabla 4.8, donde se obtienen gráficos multilineales para las 5 muestras de agua. La primera etapa del proceso de adsorción generalmente es atribuida a la difusión externa del adsorbato a través de la capa límite de la superficie del adsorbente (etapa de adsorción instantánea). La segunda línea, que se caracteriza por tener un gradiente más pequeño con respecto a las otras líneas, representa a la adsorción como un proceso gradual en el que la difusión intrapartícula es el efecto dominante. La tercera porción lineal de

la gráfica es atribuida al equilibrio, en el que el proceso de difusión comienza a desacelerarse, debido a la disminución de la concentración del adsorbato (Zhang *et al.*, 2011).

Tabla 4.8 Ajuste al modelo cinético de difusión intrapartícula en muestras de agua natural sobre M-Fe 200.

Material	Región	Difusión intrapartícula								
		Fase I			Fase II			Fase III		
		k_{p1} (mg/g·h ^{1/2})	C (mg/g)	R ²	k_{p1} (mg/g·h ^{1/2})	C (mg/g)	R ²	k_{p1} (mg/g·h ^{1/2})	C (mg/g)	R ²
M-Fe 200	Chihuahua	0.029	0.079	0.846	0.005	0.102	0.973	0.002	0.118	0.543
	Ojocaliente zona 1	0.021	0.164	0.724	-0.011	0.215	0.599	0.003	0.178	0.479
	Ojocaliente zona 2	0.023	0.154	0.343	0.004	0.17	0.767	0.005	0.158	0.784
	San Luis Potosí	0.035	0.082	0.823	0.013	0.122	0.999	0.002	0.162	0.919
	Santa María del Río	0.037	-0.006	0.846	0.036	-0.014	0.977	0.009	0.056	0.986

4.2.2 Isotermas de adsorción en muestras de agua natural en función de la masa de adsorbente

El estudio de las isotermas es fundamental en la interpretación del mecanismo del proceso de adsorción, obteniendo información importante acerca de la distribución del adsorbato entre la fase líquida y la fase sólida una vez que el sistema alcanza el equilibrio (Wan y Fatnathan, 2010). En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos a partir de las pruebas de adsorción de iones F⁻ de las muestras de agua natural en función de la masa de adsorbente. Los materiales adsorbentes empleados fueron: C-Fe, M y M-Fe 200. Los resultados experimentales se ajustaron a los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips, los cuales son presentados en la Tabla 4.9. En una primera instancia se describen los resultados obtenidos para el material C-Fe, mostrados en la Figura 4.9, en la que es posible apreciar dos fenómenos, el primero de ellos indica que la capacidad de adsorción muestra un crecimiento de tipo exponencial hasta que aparentemente se alcanza la saturación del sólido (equilibrio), a este tipo de isotermas se denominan L2, de acuerdo con la clasificación de Giles *et al.* (1960), presentada en la Figura 4.3. De acuerdo con los datos reportados del coeficiente de determinación R², de la Tabla 4.9 las isotermas obtenidas a partir de C-Fe, presentan un mejor ajuste al modelo de Sips, el cual describe que a bajas concentraciones de adsorbato, el sistema presenta un comportamiento similar a la isoterma de Freundlich y a altas concentraciones el sistema es bien representado por el modelo de Langmuir, los resultados indican que C-Fe, presenta máximas

capacidades de remoción de: 0.18, 0.27, 0.25, 0.22 y 0.14 mg/g, para Chihuahua, Ojocaliente zona 1, Ojocaliente Zona 2, San Luis Potosí y Santa María del Río, respectivamente, mientras que los valores de $1/n$ representan el grado de heterogeneidad y por tanto la desviación del comportamiento lineal de la isoterma. En el caso de las pruebas realizadas con las muestras de Ojocaliente zona 1 y Ojocaliente zona 2, se observa que su valor difiere en gran medida con respecto a los otros sistemas, debido a que los sólidos no alcanzan su máximo valor de saturación.

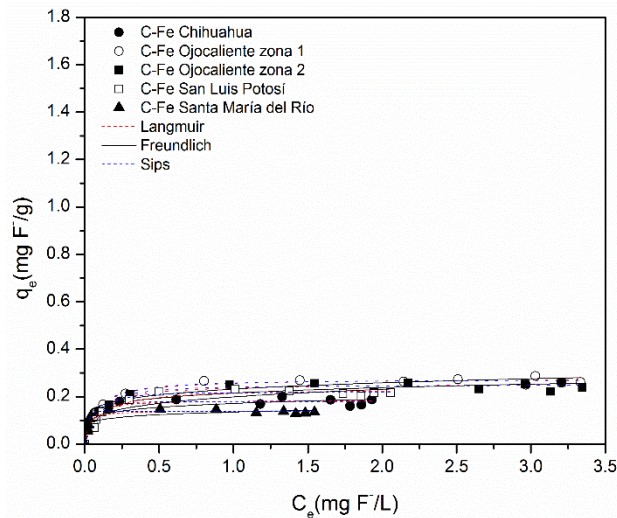


Figura 4.9 Isotermas de adsorción de iones F^- en muestras de agua natural sobre C-Fe

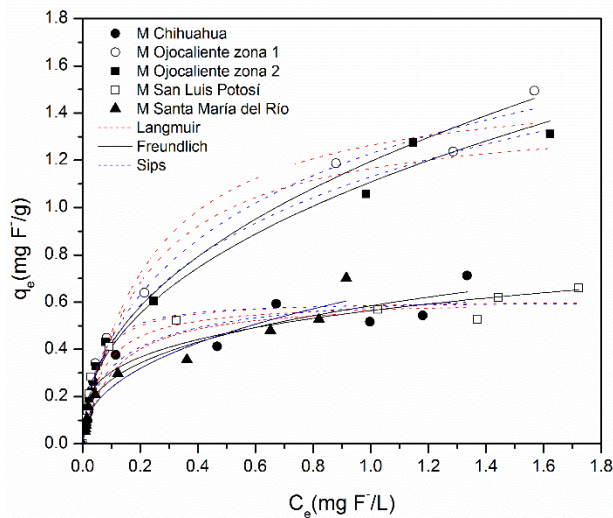


Figura 4.10 Isotermas de adsorción de iones F^- en muestras de agua natural sobre M.

Para el caso de las isotermas obtenidas con el sólido M (Figura 4.10) se tiene un comportamiento diferente, ya que de acuerdo al análisis de los gráficos ninguno de los sistemas evaluados alcanza la saturación debido a que la capacidad de remoción aumenta con respecto a la concentración en el equilibrio, ya que no es posible observar la formación de la meseta en el gráfico, especialmente en

aquellas muestras de agua (Ojocaliente zona 1 y 2) que poseen la más alta concentración de iones F^- . Al realizar el ajuste de los datos experimentales a los modelos de isotermas se obtuvo que de igual forma que en caso anterior, los datos presentan un mejor ajuste al modelo Sips, que de forma general establece que el proceso de adsorción tiene lugar a través de una interacción química sobre un material de superficie heterogénea (Raganati *et al.*, 2018).

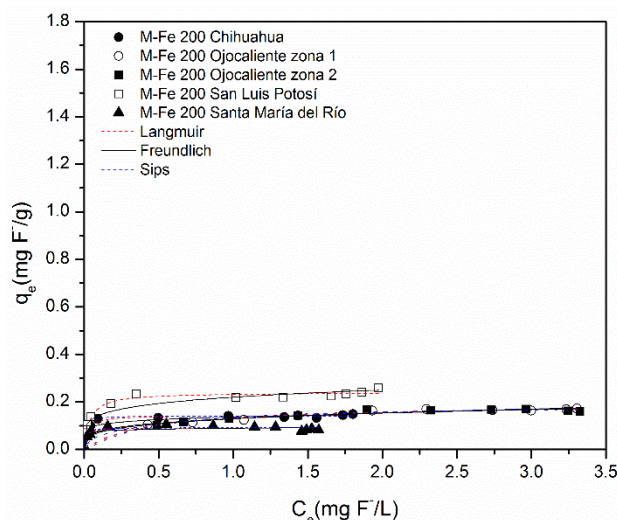


Figura 4.11 Isotermas de adsorción de iones F^- en muestras de agua natural sobre M-Fe 200.

Finalmente, para el sistema M-Fe 200 se observan isotermas del tipo L2 donde aparentemente los sólidos han alcanzado su punto de saturación. El ajuste de los datos experimentales, permitió determinar que el modelo que mejor describe el comportamiento de los datos experimentales es la isoterma de Sips, la cual sugiere que a bajas concentraciones el sistema se comporta de acuerdo al modelo de isoterma de Freundlich, mientras que a altas concentraciones el modelo que mejor describe el comportamiento de los datos es el de Langmuir, el cual hace referencia a una adsorción de tipo química en la cual los sistemas alcanzan su máxima capacidad de remoción con la formación de la monocapa y que gráficamente se puede apreciar a través de la formación de una meseta, tal y como se puede apreciar en la Figura 4.11.

Cabe destacar que después de realizar el análisis de los sobrenadantes de las muestras se logró obtener una concentración de iones F^- que garantiza la inocuidad del agua tratada con los tres materiales analizados, logrando concentraciones menores al límite máximo permisible de 1.5 mg/L establecido por la NOM-127-SSA1-1994.

Tabla 4.9 Ajuste a los modelos de isotermas de adsorción en función de la masa en muestras de agua natural.

Material	Región	Langmuir			Freundlich			Sips			
		q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	1/n	R ²	K _a	q _m (mg/g)	1/n	R ²
C-Fe	Chihuahua	0.19	31.60	0.956	0.17	0.15	0.860	31.81	0.18	1.49	0.963
	Ojocaliente zona 1	0.28	12.98	0.985	0.23	0.16	0.928	13.02	0.27	1.06	0.984
	Ojocaliente zona 2	0.26	12.15	0.972	0.22	0.15	0.906	11.77	0.25	1.29	0.973
	San Luis Potosí	0.24	10.10	0.962	0.20	0.21	0.864	11.37	0.22	1.81	0.982
	Santa María del Río	0.14	51.27	0.926	0.14	0.13	0.817	45.18	0.14	3.38	0.969
	Chihuahua	0.606	14.92	0.929	0.58	0.33	0.921	7.62	0.71	0.72	0.927
M	Ojocaliente zona 1	1.56	4.33	0.978	1.19	0.45	0.987	0.73	2.72	0.63	0.989
	Ojocaliente zona 2	1.42	4.63	0.970	1.11	0.43	0.988	0.38	3.08	0.56	0.989
	San Luis Potosí	0.61	21.84	0.977	0.56	0.27	0.909	23.63	0.60	1.09	0.975
	Santa María del Río	0.61	9.41	0.904	0.63	0.42	0.953	9.95x10 ⁻⁷	213.62	0.42	0.948
	Chihuahua	0.14	43.51	0.973	0.14	0.12	0.918	36.84	0.14	1.90	0.986
	Ojocaliente zona 1	0.19	2.21	0.981	0.13	0.25	0.983	1.02	0.26	0.57	0.983
M-Fe 200	Ojocaliente zona 2	0.19	2.42	0.986	0.13	0.23	0.972	2.47	0.18	1.22	0.985
	San Luis Potosí	0.24	26.87	0.976	0.22	0.19	0.911	27.67	0.24	1.07	0.974
	Santa María del Río	0.092	86.32	0.885	0.09	0.07	0.803	67.95	0.09	1.42	0.882

4.5 Experimentos de adsorción en sistemas de flujo continuo

Los estudios de adsorción en columna son de sumo interés desde el punto de vista industrial, ya que son simples de operar y tienen múltiples aplicaciones, además de que pueden ser fácilmente escalados a partir de pruebas de laboratorio. En un estudio de flujo continuo el agua fluye a través de una columna empacada con el adsorbente, los adsorbatos se separan gradualmente y el agua residual se va purificando progresivamente conforme atraviesa la columna. Los experimentos en sistemas de flujo continuo, se llevaron a cabo en dos etapas, en la primera de ellas se empleó una columna de 25 mm de diámetro interno dentro de la cual se empacaron 20 g de C-Fe y a través de los cuales se hizo pasar un flujo constante de solución de iones F^- con una concentración inicial de 10 mg/L (C_i), se probaron las velocidades de flujo de 1, 2, 5, 7 y 9 mL/min. Durante cada experimento se tomaron alícuotas de 10 mL a la salida de la columna por periodos de tiempo regulares. Se determinó la concentración de F^- en las muestras (C_e) para poder calcular la relación C_e/C_i y graficarlo contra el tiempo de operación (t). La Figura 4.12 muestra los gráficos obtenidos, los cuales representan adecuadamente la forma de una curva de ruptura que se caracteriza por la forma de una “S”.

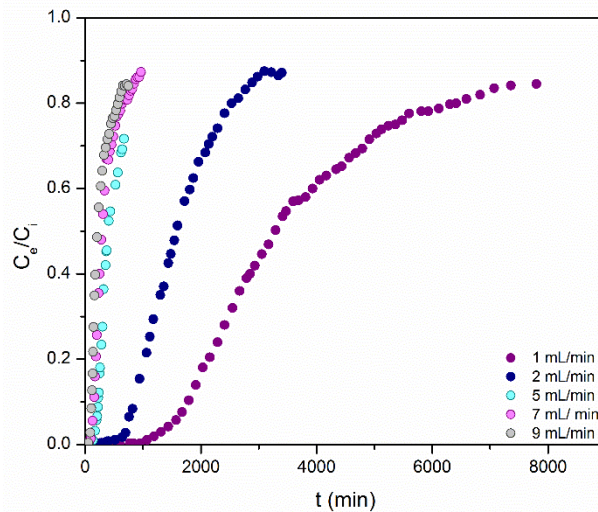


Figura 4.12 Curvas de ruptura para la columna de 25 mm.

Las curvas de ruptura mostradas en la Figura 4.12 presentan comportamientos que difieren en función de la velocidad de flujo de alimentación, los principales cambios se aprecian en el valor de la pendiente y la posición del punto de ruptura, que para el caso del sistema F^- tiene un valor de C_e/C_i de 0.15, es decir, el momento en el que la concentración de los iones fluoruro en el efluente es de 1.5 mg/L (C_e).

En el caso de la pendiente se observa que su valor es directamente proporcional a la velocidad de flujo volumétrico, cuando este aumenta el valor de la pendiente también lo hace y viceversa.

En términos del punto de saturación se observa que su valor experimenta un desplazamiento a lo largo del eje de las ordenadas al disminuir el flujo volumétrico, por tanto, el tiempo de operación de la columna aumenta, por tanto, al aumentar la velocidad de flujo se provoca que se sature más rápido, lo que se ve reflejado en la reducción de los puntos de ruptura y saturación (Ahamad y Jawed, 2010), esto debido a que los tiempos de retención en la columna son menores y por tanto existe una menor probabilidad de interacción entre los iones F^- y los sitios activos del material adsorbente. Los datos experimentales fueron ajustados mediante una regresión no lineal a los modelos de Thomas y dosis-respuesta, cuyos resultados son presentados en la Tabla 4.10 y en la Figura 4.13. El modelo de Thomas permite calcular la máxima capacidad de adsorción de la columna así como el tiempo de saturación del material empacado y es aplicado para concentraciones en el efluente comprendidas entre el tiempo de ruptura y el tiempo de saturación de la columna, además considera que la adsorción no está limitada por reacción química, sino que esta controlada por la transferencia de materia en la interfase (Arcos-Arévalo, 2016), mientras que el modelo de dosis-respuesta es utilizado para describir el comportamiento del proceso de adsorción a lo largo de la columna. De acuerdo con la Tabla 4.10, los datos experimentales presentan un mejor ajuste al modelo de dosis-respuesta tomando en consideración los factores de determinación obtenidos. Con base en los resultados de máximas capacidades adsorción se puede establecer que la capacidad de remoción de la columna puede verse limitada por el flujo volumétrico, ya que se observa que a medida que la velocidad de alimentación aumenta la capacidad de adsorción disminuye, como resultado de un menor tiempo de retención en la columna y por tanto una menor distribución del adsorbato a lo largo del lecho empacado.

Tabla 4.10 Ajuste a los modelos de sistemas de flujo continuo columna de 25 mm.

Flujo volumétrico	Thomas			Dosis-Respuesta		
	K_{th} (mL/min·mg)	Q (mg/g)	R^2	A	q_0 (mg/g)	R^2
1 mL/min	0.080	1.84	0.946	2.61	1.72	0.992
2 mL/min	0.233	1.44	0.971	3.05	1.37	0.997
5 mL/min	0.743	1.23	0.916	2.73	1.21	0.976
7 mL/min	0.608	1.14	0.901	2.08	1.01	0.981
9 mL/min	0.925	1.11	0.914	0.979	0.98	0.983

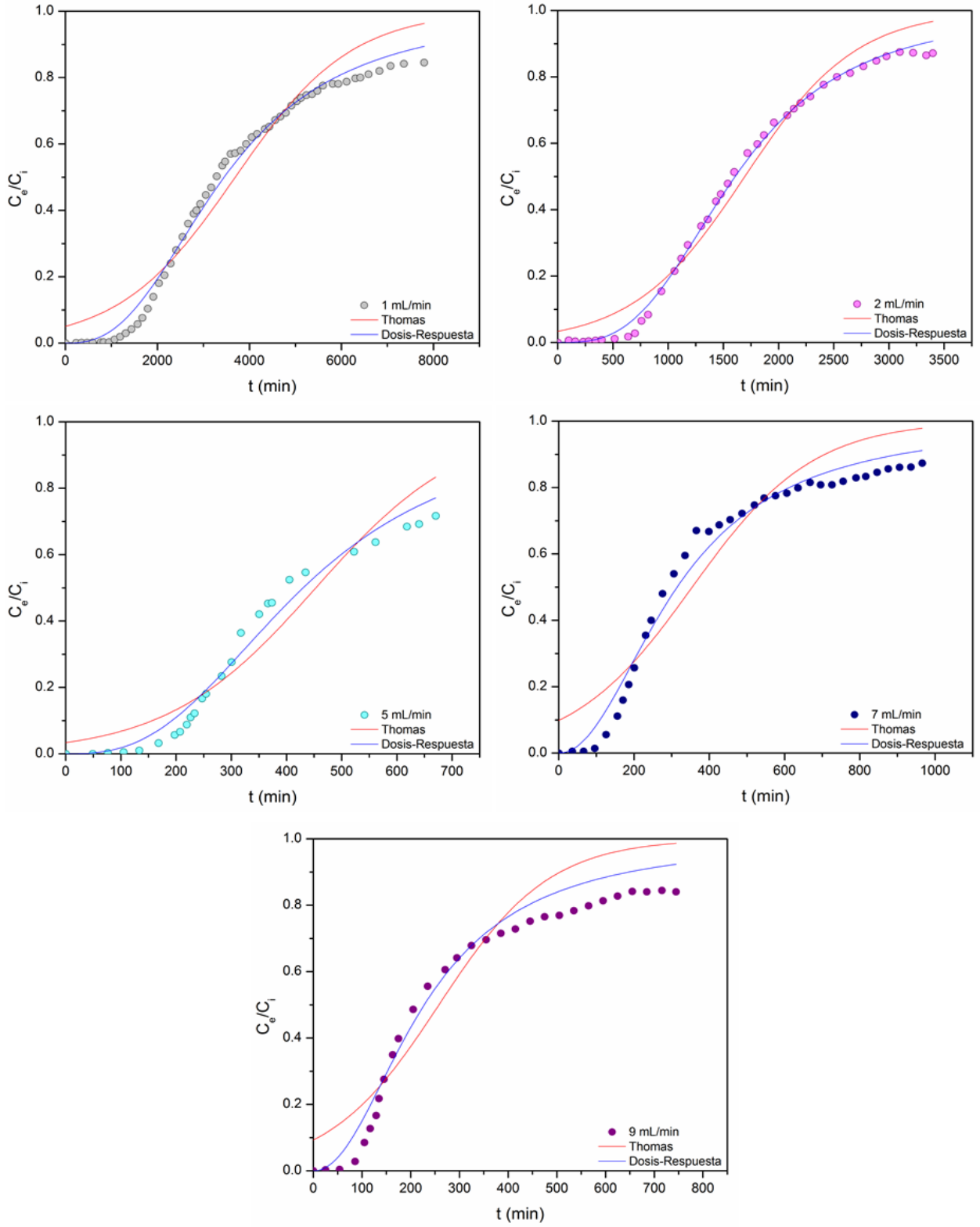


Figura 4.13 Ajuste a los modelos Thomas y Dosis-Respuesta de las columnas de 25 mm.

En el caso de la columna con diámetro interno de 8 mm, las velocidades de flujo evaluadas fueron de 1 y 9 mL/min. Las graficas mostradas en las Figura 4.14 indican un comportamiento similar al obtenido para la columna de 25 mm, pudiendo observar que la pendiente de las gráficas crece en forma proporcional al flujo volumétrico.

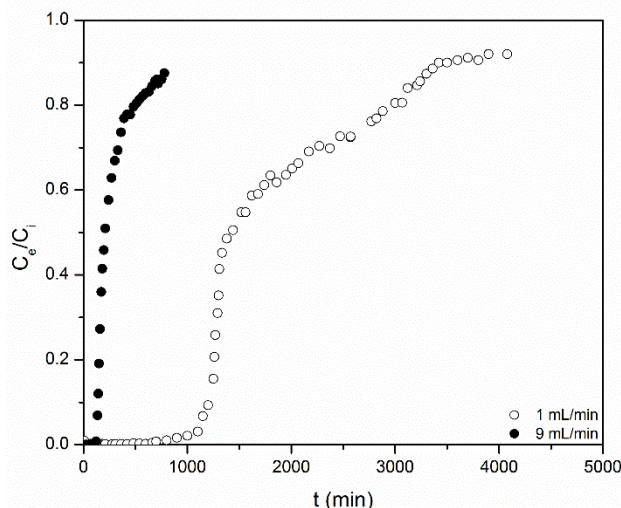


Figura 4.14 Curvas de ruptura para la columna de 8 mm.

Al llevar a cabo el ajuste de los datos experimentales a los modelos matemáticos (Figura 4.15) se obtuvieron factores de determinación mayores para el modelo de dosis-respuesta al igual que en el caso anterior, sin embargo, al comparar los valores de máxima capacidad de adsorción se pudo observar que la capacidad de remoción aumenta con la velocidad de flujo volumétrico, lo que puede ser atribuido al diseño de la columna, ya que al presentar un menor diámetro, la altura del lecho aumenta (empleando una masa de adsorbente de 20 g), generando un mayor tiempo de retención aún con velocidades de flujo altas (9 mL/min), mientras que en el caso de bajas velocidades (1 mL/min) el aumento del tiempo de retención tiene un efecto negativo, provocando que el tiempo de saturación disminuya y por tanto la capacidad de remoción.

Tabla 4.11 Ajuste a los modelos de sistemas de flujo continuo columna de 8 mm.

Flujo volumétrico	Thomas			Dosis-Respuesta		
	K_{th} (mL/min·mg)	q (mg/g)	R^2	A	q_0 (mg/g)	R^2
1 mL/min	0.187	0.88	0.920	3.14	0.84	0.958
9 mL/min	1.00	1.21	0.886	2.30	1.11	0.959

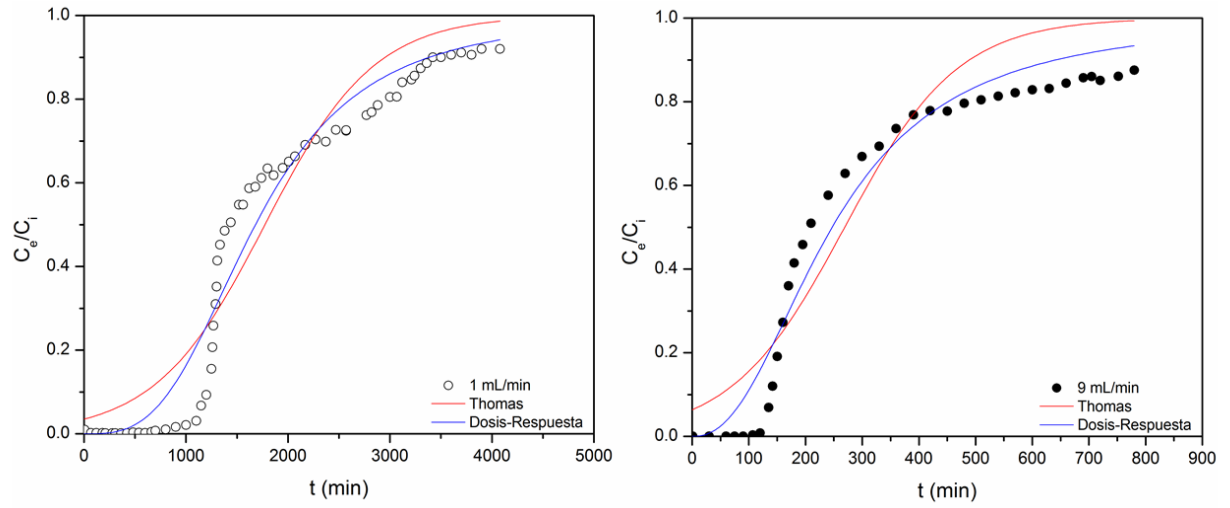


Figura 4.15 Ajuste a los modelos Thomas y Dosis-Respuesta de las columnas de 8 mm.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN

GENERAL

5. DISCUSIÓN GENERAL

A partir de los tratamientos químicos y térmicos aplicados a los geomateriales C, M y P fue posible obtener un total de 39 modificaciones, las cuales fueron caracterizadas a través de diferentes técnicas analíticas. En una primera instancia se realizaron análisis sobre los materiales modificados con Fe^{3+} y Al^{3+} por TGA y DSC para poder establecer las temperaturas del tratamiento térmico, las cuales estuvieron asociadas a las principales pérdidas de peso, debido a la eliminación de agua de hidratación, cristalización y estructural (Elkhalifha *et al.*, 2013; Jevtić *et al.*, 2014; Heibati *et al.*, 2015), estos procesos se caracterizaron por ser de naturaleza química y de carácter endotérmico (Brundu y Cerri, 2015). Por las técnicas de DRX y FTIR fue posible llevar a cabo una caracterización estructural, mediante la identificación de las principales fases cristalinas y grupos funcionales que integran las muestras, además, fue posible observar que los geomateriales son estables frente a los tratamientos químicos y térmicos aplicados, al no observarse cambios significativos en los espectros obtenidos, después de cada modificación (Montes-Luna *et al.*, 2015; Almasri *et al.*, 2018). Mediante MEB se observó que C presenta la morfología típica de una zeolita sedimentaria de estructura monoclinica y de superficie rugosa con cavidades en las que se observan cristales que describen la forma de un cubo o de ataúd. M es un sólido que consta de aglomerados de partículas de tamaño variable que carecen de una morfología definida, y P presentó una textura rugosa, debida al sistema de poros y cavidades de tamaño variable que la integran, lo que le otorga la propiedad de ser un material altamente abrasivo. Además, se observó que los geomateriales modificados con Fe^{3+} y Al^{3+} conservan las características morfológicas de los materiales originales, no obstante, aquellos modificados con Al^{3+} exhiben la presencia de pequeñas partículas blancas atribuidas al $\text{Al}(\text{OH})_3$ formadas durante el proceso de precipitación. Mediante los análisis EDS fue posible conocer la composición química de los materiales, constituidos principalmente por O, Si y Al, con sus respectivas variaciones en función de su naturaleza. Después de cada modificación química, las cantidades de Na, Fe y Al aumentaron, lo que indica que cada tratamiento permite la incorporación de estas especies químicas a las estructuras minerales. A través del método BET, se determinó que el área específica de los materiales modificados químicamente con base clinoptilolita y montmorillonita aumenta en comparación con los materiales originales como resultado de la remoción de partículas e impurezas que obstruyen los poros y cavidades, cabe destacar que las modificaciones con Fe^{3+} presentan las mayores áreas específicas (alrededor de $300 \text{ m}^2/\text{g}$) atribuidas a la presencia de hidróxidos y óxidos como la ferrihidrita (Borgino *et al.*, 2009). Los materiales con base pumita presentaron los valores de área específica más bajos, lo que repercutió de forma negativa en su capacidad de remoción. Con el tratamiento térmico el área

específica de los materiales disminuye de forma proporcional a la temperatura. En el caso del volumen total de poro se aprecia un fenómeno similar, ya que este es un parámetro directamente proporcional al área específica y cuyo valor disminuye como consecuencia del movimiento reticular de la estructura, debido a la remoción de las moléculas de agua (Seraj *et al.*, 2016). Los valores de pcc para los materiales C-Fe, C-Fe 200, M y M-Fe 200 obtenidos fueron de 2.08, 1.96 2.18 y 2.39, respectivamente, los cuales se caracterizan por ser de carácter ácido, como resultado de la naturaleza del precursor empleado en el tratamiento químico, en este caso la solución de $\text{Fe}(\text{Cl})_3$. Para los materiales C-Al 200 y P-Al 200, se obtuvieron valores de pcc de 5.12 y 6.57, como resultado del proceso de precipitación química de Al^{3+} , mediante el incremento del pH en el medio.

Después de la caracterización, se realizó una prueba de remoción de iones F^- con el objeto de identificar a los adsorbentes más eficientes, obteniendo los siguientes resultados: los materiales con base clinoptilolita modificados con Na^+ , Fe^{3+} y Al^{3+} aumentaron sus capacidades de remoción en comparación con el material original, debido a la afinidad que presentan con los iones F^- , ya que estos elementos son considerados como ácidos duros (Pearson 1963) y tienen la capacidad de formar complejos estables en solución con bases duras como el F^- . Por otra parte, la capacidad de remoción de los materiales tiende a disminuir con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico, como resultado de la disminución en los valores de área específica, debido a la formación de óxidos metálicos (Biswas *et al.*, 2016) y a la compactación de los poros por la pérdida de iones OH^- (Gomoro *et al.*, 2012), principales responsables de la remoción de iones F^- . Finalmente, los materiales que presentaron las mayores eficiencias fueron: C-Fe, C-Fe 200, C-Al 200, M, M-Fe 200 y P-Al 200. Estos materiales fueron seleccionados con base en su capacidad de remoción y menor grado de lixiviación de iones Fe^{3+} y Al^{3+} , respectivamente.

Se realizaron pruebas de remoción de iones F^- sobre los materiales C-Fe, C-Fe 200, C-Al 200, M, M-Fe 200 y P-Al 200, en sistema batch en función de las variables tiempo, pH inicial y concentración inicial del adsorbato. Los resultados de cinéticas adsorción obtuvieron un buen ajuste al modelo de pseudo-segundo orden el cual asume una interacción de tipo química entre adsorbato y adsorbente. En el caso de las isothermas, los materiales C-Fe y M-Fe 200 se ajustaron adecuadamente al modelo lineal en el que la capacidad de adsorción aumenta con el incremento de la concentración inicial de iones F^- . El sistema C-Fe 200 fue adecuadamente descrito por el isoterma de Freundlich, modelo que sugiere una adsorción en multicapas, mientras que los materiales C-Al 200, M y P-Al 200 presentaron una mejor correlación al modelo de Sips, que hace referencia a una adsorción de tipo química sobre superficies

heterogéneas. Las capacidades de remoción de los materiales evaluadas presentaron el siguiente orden decreciente: $M > C\text{-Al } 200 > C\text{-Fe} > C\text{-Fe } 200 \approx M\text{-Fe } 200$.

Se colectaron 5 muestras de agua natural en los municipios de Chihuahua, Ojocaliente zona 1, Ojocaliente zona 2, San Luis Potosí y Santa María del Río, en las cuales se encontraron concentraciones de iones F^- de 2.02, 3.37, 3.54, 1.95 y 1.44 mg/L, respectivamente y sobre las cuales se realizaron pruebas de cinéticas e isotermas de adsorción en un sistema por lotes, empleando como materiales adsorbentes a C-Fe, M y M-Fe 200, materiales que presentaron una mayor estabilidad y capacidad de remoción. En forma general se observó que los adsorbentes presentaron un decremento considerable en su capacidad de remoción con respecto a las pruebas en soluciones acuosas, debido a una menor concentración del adsorbato en solución y a la competencia de las especies F^- , CO_3^{2-} y HCO_3^- por los sitios activos de los adsorbentes.

Se realizaron pruebas de adsorción en un sistema continuo variando las velocidades de flujo volumétrico en la alimentación y el radio interno de la columna, empleando 20 g de C-Fe, como material de empaque. Los resultados obtenidos indicaron que el flujo tiene un efecto considerable en el tiempo de retención y eficiencia de la columna, los datos experimentales presentaron un buen ajuste al modelo de dosis-respuesta.

Finalmente, un posible mecanismo involucrado en la captación de F^- puede estar asociado a una adsorción específica que implica reacciones de intercambio en las que el F^- desplaza un ligando de la superficie del adsorbente, este ligando puede ser un anión OH^- o una molécula de agua H_2O .

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

6.1 CONCLUSIONES

La modificación de los geomateriales clinoptilolita y pumita con iones Fe^{3+} y Al^{3+} permitió mejorar sus propiedades texturales, a través de la incorporación de nuevos sitios activos que por consecuencia incrementan la afinidad y capacidad de remoción de los iones fluoruro.

En el caso de la montmorillonita la incorporación de las especies Fe^{3+} y Al^{3+} produjo la reducción de la capacidad de remoción del material original, como resultado de la inhibición de los iones de compensación Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} en el proceso de remoción, principalmente en el caso de los dos últimos que son considerados como ácidos duros, capaces de formar fuertes interacciones con bases duras como los iones F^- y cuya concentración se ve reducida después de cada modificación, donde la fracción soluble del sólido se pierde.

Los materiales modificados con Fe^{3+} presentan una mayor estabilidad en contacto con las soluciones acuosas en comparación con los materiales modificados con Al^{3+} , debido a que durante la modificación por precipitación se favoreció la formación de $\text{Al}(\text{OH})_3$, el cual no se encuentra ligado a la estructura de los minerales permitiendo el transporte por dilución del Al^{3+} al medio acuoso.

Con el tratamiento térmico la capacidad de remoción de los materiales disminuye de forma inversa al incremento de la temperatura principalmente por la reducción del área específica de los materiales como resultado de la pérdida de moléculas de agua de hidratación, cristalización y estructural, las cuales se encuentran asociadas a los iones de compensación y que permiten la coordinación del adsorbato con los sitios activos de los adsorbentes.

El proceso de remoción de iones fluoruro se ve favorecido a valores de pH ácidos, debido a que prevalece una carga positiva en la superficie de los materiales, sin embargo, los resultados demuestran que el valor del pH inicial no presenta una fuerte influencia en la capacidad de remoción de los materiales en el rango de pH estudiado y más aún en el caso de la montmorillonita, ya que se caracteriza por ser un material amortiguador del pH en soluciones acuosas.

Al realizar el ajuste de los datos experimentales de cinéticas de adsorción de soluciones acuosas a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intrapartícula, se obtuvo una mejor correlación al modelo de pseudo-segundo orden el cual sugiere que el proceso de adsorción es promovido por una interacción de tipo química entre adsorbato y adsorbente, mientras que por el modelo de difusión intrapartícula fue posible observar que el proceso de remoción consta de por lo menos dos etapas que incluyen la difusión del sólido a través del volumen de la solución hacia la

superficie externa del adsorbente, caracterizada por una velocidad de adsorción elevada en comparación con la velocidad de remoción de la segunda etapa, en la que se lleva a cabo la difusión del soluto a través de la estructura interna del sólido.

Las isothermas de adsorción en soluciones acuosas presentaron un buen ajuste al modelo de isoterma de Sips, el cual hace referencia a un proceso de adsorción caracterizado por una interacción de tipo química entre adsorbato y adsorbente, sobre una superficie heterogénea. Bajo este contexto, la caracterización de los materiales permitió constatar la información revelada por el ajuste de los datos experimentales a los modelos de cinéticas e isothermas, con el cual se puede inferir que la adsorción es un proceso complejo que ocurre por difusión e interacciones químicas, por tanto, es altamente influenciado por el pH, no sólo por la especiación de las especies químicas presentes en solución, sino por el cambio en la carga superficial de los materiales adsorbente. Por lo cual se sugiere que la remoción se da por la interacción de los grupos OH^- coordinados con los iones Fe^{3+} y los iones F^- .

En las pruebas de remoción con muestras de agua natural se observó que la capacidad de remoción de los materiales disminuye considerablemente por competencia de las especies CO_3^{2-} y HCO_3^- por los sitios activos, estas especies principales responsables del valor de alcalinidad del agua, tienen un poder neutralizante que inhibe la capacidad amortiguadora de sólidos como la montmorillonita, y por tanto el pH de adsorción cambia con respecto a las soluciones acuosas.

En el caso de adsorción de las pruebas en sistemas de flujo continuo se observa que el tiempo de retención de la solución en la columna y la difusión del adsorbato a través de ella ejercen una fuerte influencia en la capacidad de remoción. El análisis de los datos experimentales indica un mejor ajuste al modelo dosis-respuesta que señala que la adsorción es un proceso que involucra una interacción de tipo química y difusión del material adsorbente a lo largo de la estructura interna.

Con respecto a los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción y la caracterización de los materiales un posible mecanismo de remoción puede estar asociado a una adsorción de tipo específica que implica reacciones de intercambio en las que el ion F^- desplaza un ligando de la superficie del adsorbente, el ligando puede ser un anión (OH^-) o una molécula de agua (H_2O).

6.2 SUGERENCIAS

Optimizar el proceso de modificación con iones Fe^{3+} al reducir la concentración de la solución de $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ a 0.1 M e implementando dos ciclos de contacto, en el que la solución se renueve después de 3 horas de operación.

Realizar el estudio termodinámico en las pruebas de soluciones acuosas con el objeto de obtener una mayor información acerca de la naturaleza de los procesos de adsorción.

Realizar un estudio más exhaustivo en sistemas de flujo continuo, evaluando variables como concentración inicial, altura del lecho y dirección del flujo.

7. REFERENCIAS

- Aguilar H.G. Adsorción y catálisis. Primera edición. Universidad Autónoma de Puebla. México. 1985.
- Ahamad K. U., Jawed M. Kinetics, equilibrium and breakthrough studies for Fe (II) removal by wooden charcoal: A low-cost adsorbent. *Desalination* 251 (2010) 137–145, 2010.
- Ahamad K. U., Singh R., Baruah I., Choudhury H., Sharma M. R. Equilibrium and Kinetics Modeling of Fluoride Adsorption onto Activated Alumina, Alum and Brick Powder. *Groundwater for Sustainable Development*. 7 (2018) 452-458.
- Aksu, Z. y Gönen, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*. 39 (2004) 599-613.
- Almasri D.A., Rhadfi T., Atieh M.A., McKay G., Ahzi S. High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal. *Chemical Engineering Journal*. 335 (2018) 1-12.
- Arcos Arévalo A.J. síntesis y caracterización de un criogel a partir de quitosano y su estudio como adsorbente de iones fluoruro y hierro (III) en solución acuosa. Tesis de Doctorado. Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Toluca. México. (2016).
- Azizian S., Eris S., Wilson L.D. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics*. 513 (2018) 99-104.
- Beltran-Valadares P.B. Cocom-Tun H., Casanova-Rosado J.F., Vallejos-Sánchez A.A., Medina-Solís C.E., Maupomé G. Prevalencia de fluorosis dental y fuentes adicionales de exposición a fluoruro como factores de riesgo a fluorosis dental en escolares de Campeche, México. *Revista de Investigación Clínica*. 57 (2005) 532-539.
- Benavente M., Moreno L., Martínez J. Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 42 (2011) 976-988.
- Betancourt-Linares A., Irigoyen-Camacho M.E., Mejía-González A., Zepeda-Zepeda M., Sánchez-Pérez L. 2013. Prevalencia de fluorosis dental en localidades mexicanas ubicadas en 27 estados y el D.F. a seis años de la publicación de la Norma Oficial Mexicana para la fluoración de la sal. *Revista de Investigación Clínica*. 63 (2013) 237-247.

Bhatnagar A., Kumar E., Sillanpää M. Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal*. 171 (2011) 811-840.

Biswas G., Kumari M., Adhikari k., Dutta S. A critical review on occurrence of fluoride and its removal through adsorption with emphasis on natural minerals. *Current Pollution Reports*. 3 (2017) 104-119.

Bosch P., Olguín M.T., Bulbulian S. Zeolitas naturales. Características, propiedades y usos. Ciudad de México, México: Universidad Nacional Autónoma de México. 2011.

Borgino L., Avena M.J., De Pauli C.P. Synthesis and characterization of Fe(III)-montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 341 (2009) 46-52.

Brundu A., Cerri G. Thermal transformation of Cs-clinoptilolite to CsAlSi₅O₁₂. *Microporous and Mesoporous Materials*. 208 (2015) 44-49.

Calderón-Betancourt J., López-Larquin N., Dobarganes-Coca A.M. Características generales de la fluorosis dental. *Revista Electrónica. Dr. Zoilo E. Marinello Vidaurreta*. 12 (2014) 1-10.

Chu, K. H. Prediction of two-metal biosorption equilibria using a neural network. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*. 3 (2003) 119-127.

Conagua. 2011. Estadísticas del agua en México. México, D.F.

Corral-Capulin N.G., Vilchis-Néstor A.R., Gutiérrez-Segura E., Solache-Ríos M. The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three mineral structures and their characterization. *Journal of Fluorine Chemistry*. 213 (2018) 42-50.

Douglas A., James F., Timothy A. Principios de análisis instrumental. 5a Edición. Mc-Graw Hill. España. 2001.

Elkhalifah A., Azmi Bustam M., Murugesan T. Thermal properties of different transition metal forms of montmorillonite intercalated with mono-, di-, and triethanolammonium compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 112 (2013) 929-935.

García-Mendieta A., Olguín M. T., Solache-Ríos M. Biosorption properties of green tomato husk (*Physalis philadelphica Lam*) for iron, manganese and iron-manganese from aqueous systems. *Desalination*. 284 (2012) 167-174.

García-Romero E., Suárez-Barrios M. Las arcillas: Propiedades y usos. Campus.usal.es/~delcien/doc/GA.PDF. [Consultada: 22 de noviembre de 2018].

García-Sánchez J.J., Solache-Ríos M., Martínez-Gutiérrez J.M., Arteaga-Larios N.V., Ojeda-Escamilla M.C., Rodríguez-Torres I. Modified natural magnetite with Al and La ions for the adsorption of fluoride ions from aqueous solution. *Journal of Fluorine Chemistry*. 186 (2016) 115–124.

Gerente C., Lee V., Le Cloirec P., McKay G. Application of Chitosan for removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and model review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 37 (2007) 41-127.

Giles C.H., McEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI.* A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the American Chemical Society*. (1960) 3973-3993.

Gómez-Hortigüela L., Pérez-Pariente J., García R., Chebude Y., Díaz I. Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water. *Separation and Purification Technology*. 120 (2013) 224-229.

Gomoro K., Zewge F., Hundammer B., Megersa N. Fluoride removal by adsorption on thermal treated lateritic soils. *Bulletin of Chemical Society of Ethiopia*. 26 (2012) 361-372.

Guaya D., Valderrama C., Farran A., Armijos C., Cortina J.L. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 271 (2015) 204–213.

Han R., Zou W., Li H., Li Y., Shi J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials B13* (2006) 934–942.

Heibati B., Rodríguez-Couto S., Gazme Turan N., Ozgonenel O., Albadarin A.B., Asif M., Tyagi I., Agarwal S., Gupta K. Removal of noxious dye-Acid Orange 7 from aqueous solution using a natural pumice and Fe-coated pumice Stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 31 (2015) 124-131.

Hidalgo-Gato Fuentes I., Duque de Estrada Riverón J., Mayor Hernández F., Zamora Díaz J.D. Dental fluorosis: no sólo un tema estético. *Revista Cubana de Estomatología*. 44 (2007) 1-12.

- Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B*. 136 (2006) 681-689.
- Huang R., Yang B., Liu Q., Ding K. Removal of fluoride ions from aqueous solutions using protonated cross-linked chitosan particles. *Journal of Fluoride Chemistry*. 2012, 29-34.
- Jadhav S.V., Bringas E., Yadav G.D., Rathod V.K., Ortiz I., Marathe K. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*. 162 (2015) 306-325.
- Jarquín-Yñezá L., Alegría-Torres J.A., Castillo C.G., Mejía-Saavedra J.J. Dental fluorosis and a polymorphism in the COL1A2 gene in Mexican children. *Archives of Oral Biology*. 96 (2008) 21-25.
- Jeppu G.P., Clement T.P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*. 129-130 (2012) 46-53.
- Jevtić S., Arçon I., Rečnik A., Babić B., Mazaj M., Pavlović J., Matijašević D., Nikšić M., Rajić N. The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 197 (2014) 92-100.
- Jiménez B. *La contaminación ambiental en México*. Primera edición. Editorial Limusa. México. 2005.
- Kamble S.P., Dixit P., Rayalu S.S., Labhsetwar N.K. Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. *Desalination*. 249 (2009) 687-693.
- Karthikeyan G., Pius A., Alagumuthu G. Fluoride adsorption studies of montmorillonite clay. *Indian Journal of Chemical Technology*. 12 (2005) 263-272.
- Kitis M., Kaplan S.S. Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles. *Chemosphere*. 68 (2007) 1846-1853.
- Kleinübling S., Guibal E., da Silva E., da Silva M. Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*. 184 (2012) 16-22.
- Kumar E., Bhatnagar A., Ji M., Lee S., Kim S., Lee G., Song H., Choi J., Yang J., Jeon B. Defluoridation from aqueous solution by granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*. 43 (2009) 490-498.

Largitte L., Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*. 109 (2016) 495-504.

Lefèvre G. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloid and Interface Science*. 107 (2004) 109-123.

Loganathan P., Viegneswaran S., Kandasamy J., Naidu R. Defluoridation of drinking water using adsorption processes. *Journal of Hazardous Materials*. 248-249 (2013) 1-19.

López- Romero M., Hernández-Espinosa M.A., Barahona-Argueta C.R., Martínez-Guerrero M. A., Portillo-Reyes R., Rojas-González F. Propiedades fisicoquímicas de la clinoptilolita tratada con fertilizantes a usar como aditivo en el cultivo de pleurotus ostreatus. *Terra Latinoamericana*. 28 (2010) 247-254.

Ma L., Xi Y., He H., Ayoko G.A. Zhu R., Zhu J. Efficiency of Fe–montmorillonite on the removal of Rhodamine B and hexavalent chromium from aqueous solution. *Applied Clay Science*. 120 (2016) 9-15.

Maiti A., Kumar Basu J., De S. Chemical treated laterite as promising fluoride adsorbent for aqueous system and kinetic modeling. *Desalination*. 265 (2011) 28-36.

Malakootian M., Moosazadeh M., Yousefi N., Fatehizadeh A. Fluoride removal from aqueous solution by pumice: case study on kuhbonan water. *African Journal of Environmental Science and Technology*. 5 (2011) 299-306.

Malakootian M., Javdan M., Iranmanesh F. Fluoride removal from aqueous solutions using bauxite activated mines in Yazd Province (case study: Kuhbanan water). *Journal of Community Health Research*. 3 (2014) 103–114.

Malkoc E., Nuhoglu Y. Removal of Ni (II) ions from aqueous solution using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*. B135 (2006) 328-336.

Mamindy Y., Hurel C., Marmier N., Roméo M. Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Science Direct*. 12 (2009) 876-881.

Martins M.G., Martins D.O.T.A., De Carvalho B.L.C., Mercante L.A., Soriano S., Andruh M., Vieira M.D. Vaz M.G.F. Synthesis and characterization of montmorillonite clay intercalated with molecular magnetic compounds. 228 (2015) 99-104.

Meenakshi S., Sairam-Sundaram C., Sukumar R. Enhanced fluoride sorption by mechanichemically activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials*. 153 (2008) 164-172.

Miretzky P., Fernandez Cirelli A., Fluoride removal from water by chitosan derivates and composites: a review. *Journal of Fluorine Chemistry*. 132 (2011) 231–240.

Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*. 91 (2009) 67-77.

Montes-Luna A., Fuentes-López N.C., Perera-Mercado Y.A., Pérez Camacho O., Castruita-de León G., Garcia Rodríguez S.P., García Zamora M. Caracterización de clinotilolita natural y modificda con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*. 28 (2015) 5-11.

Montiel-Cota A., Balcázar-Meza M., Fernández-Ramírez M.V., Morales-Munguía J.C., -Varela-Salazar J. Eliminación de flúor en agua potable utilizando zeolita natural (Clinoptilolita). *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*. XV.2 (2013) 10-14.

NOM-001-SEMARNAT-1996. Límitres máximos permisibles de cintaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. [Consultada: 22 de septiembre de 2018]

NOM-002-SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de los contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de Alcantarillado urbano o municipal. [Consultada: 22 de septiembre de 2018].

NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>. [Consultada: 30 de septiembre de 2018].

Noori-Sepehr M. Zarrabi M., Kazemian H., Amrane A., Yaghmaian K., Ghaffari H.R. 2013a. Removal of hardness agents, calcium and magnesium, by natural and alkaline modified pumice stones in single and binary systems. *Applied Surface Science*. 274 (2013a) 295-305.

Noori Sepehr M., Sivansakar V., Zarrabi M., Senthil Kumar M. Surface modification of pumice enhancing its fluoride adsorption capacity: an insight into kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 228 (2013b) 192–204.

Osorio A., Bazán D., Carhuancho M., Salas N., Zárate G., Lengua R., Aguirre R., Becerra E. Aplicación de la montmorillonita en la descontaminación de efluentes mineros. *Revista de la Sociedad de Química del Perú*. 70 (2004) 18-26.

Pearson R.G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*. 85 (1963) 3533-3539.

Rabelo R.B., Vieira R.S., Luna M.F.T., Guibal E., Beppu M.M. Adsorption of Copper(II) and Mercury(II) Ions onto Chemically-modified Chitosan Membranes: Equilibrium and Kinetic Properties. *Adsorption Science & Technology*. 30 (2012) 1-22.

Raganati F., Alfe M., Gargiulo V., Chirone R., Ammendola P. Isotherms and thermodynamics of CO₂ adsorption on a novel carbon-magnetite composite sorbent. *Chemical Engineering Research and Design*. 134 (2018) 540-552.

Rivas Gutiérrez J., Huerta Vega L. Fluorosis dental: Metabolismo, distribución y absorción del fluoruro. *Revista de la Asociación Dental Mexicana*. 62 (2005) 225-229.

Rodríguez A. Introducción a la espectroscopía de absorción infrarroja para la Caracterización. ININ. México. 2002.

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications. Primera edición. Academic Press. 1999.

Salifu A., Petrusevski B., Ghebremichael K., Modestus L., Buabah R., Aubry R., Amy G.L. Aluminum (hydr)oxide coated pumice for fluoride removal from drinking water: Synthesis, equilibrium, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 228 (2013) 63-74.

Samarghandi M.R., Zarrabi M., Noori-Sepehr M., Panahi R., Forogi M. Removal of Acid Red 14 by pumice stone as a lowcost adsorbent: kinetic and equilibrium study. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 31 (2012) 19-27.

Schwertmann U., Cornell R.M. Iron oxides in the laboratory. 1a Edición. VCH Publishers. USA. 1991.

Senthikumar, R.; Vijayaraghavan, K.; Thilakavathi, M.; Iyer, P. V. R. and Velan, M. Seaweeds for remediation of wastewaters contaminated with zinc (II) ions. *Journal of Hazardous Materials*. 136 (2006) 791-799.

Seraj S., Ferron R.D., Juenger M.C.G. Calcining natural zeolites to improve their effect on cementitious mixture workability. *Cement and Concret Research*. 85 (2016) 102-110.

Sicupira D., Campos K., Vincent T., Leao V., Guibal E. hitosan-based hydrogels for the recovery of precious metals. *Advanced Materials Research*. 71-73 (2009) 733-736.

Sivasankar V., Rajmukar S., Murugesh S., Darchen A. Tamarind (*Tamarindus indica*) fruit Shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater. *Journal of Hazardous Materials*. 225-226 (2012) 164-172.

Singh J., Singh P., Singh A. Fluoride ions vs removal technologies: A study. *Arabian Journal of Chemistry*. 9 (2014) 815-824.

Skoog D. A., Holler J. F., Nieman T. A. *Principios de análisis instrumental*. 5a Edición. Mc GRAW-HILL. Madrid, España. 2001.

Srimurali M., Pragathi A., Karthikeyan J. A study or fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost material. *Environmental Pollution*. 99 (1998) 285-289.

Sun Y., Fang Q., Dong J., Cheng X., Xu J. Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination*. 277 (2011) 121-127.

Suryanarayana C., Grant M. *X-Ray diffraction a practical approach*. Plenum Publishing Corporation. USA. 1998.

Tekin K., Uzun L., Arpa Ç, Bektas S., Denizli A. Preparation and characterization of composite cryogels containing imidazole group and use in heavy metal removal. *Reactive & Functional Polymers*. 71 (2011) 985-993.

Tomar V., Kumar D. A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media. *Chemistry Central Journal*. 7 (2013) 2-15.

Tomar V., Prasad S., Kumar D. Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution media using *Citrus limonum* (lemon) leaf. *Microchemical Journal*. 112 (2014) 97-103.

Tor A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination*. 201(1-2006) 267-276.

Treybal R. E. *Operaciones de transferencia de masa*. 2ª edición. Editorial McGraw Hill. 1993.

- Vasconcelos H., Guibal E., Laus R., Vitali L., Fávere V. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions spray-dried chitosan loaded with Reactive Orange 16. *Materials Science and Engineering C*. 29 (2009) 613-618.
- Vázquez G., Echeverría O. *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. 1a Edición. Fondo de Cultura Económica. México. 2000.
- Vázquez Mejía G., Martínez-Miranda V., Fall C., Linares-Hernández I., Solache-Ríos M. Comparison of Fe–Al-modified natural materials by an electrochemical method and chemical precipitation for the adsorption of F⁻ and As(V), *Environmental Technology*. (2016) 31-37
- Velazquez-Peña G.C. *Influencia de los aniones presentes en el agua sobre la adsorción del ion fluoruro mediante una zeolita modificada*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México. 2014.
- Vhahangwele M., Mugeru G.W., Tholiso N. Defluoridation of drinking water using Al³⁺-modified bentonite clay: optimization of fluoride adsorption conditions. *Toxicological Environmental Chemistry*. 96 (2014) 1294-1309.
- Victorica-Almeida J., Galván-García M., Mendoza-Rosas F. 2002. Estudio de tres procesos para la reducción del contenido de fluoruros en aguas de abastecimiento público y su efecto sobre la remoción de arsénico. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental Cancún, México.
- Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M. Biosorption of copper (II) and cobalt (II) from aqueous solutions by crab and shell particles. *Bioresource Technology*. 97 (2006) 1411-1419.
- Vinati A., Mahanty B., Behera S.K., *Clay and Clay minerals for fluoride removal from water: a state-of-the-art review*. *Applied Clay Science*. 114 (2015) 340–348.
- Wan N.W.S., Fatinathan S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*. 91 (2010) 958-969.
- Wan N.W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. 83 (2011) 1446-1456.
- Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 156 (2010) 11-24.

Weber Jr., Walter J. Physicochemical processes for water quality control. Primera edición. Editorial Wiley. 1972.

Worch E., Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Germany, 2012

Yacamán M., Reyes J. Microscopía electrónica: una visión del microcosmos. 1a Edición. Fondo de Cultura Económica. México. 1995.

Yu X., Tong S., Ge M., Zuo J. 2013. Removal of fluoride from drinking water by cellulose@hydroxyapatite nanocomposites. 92 (2013) 269-275.

Zhang Z., Tan Y., Zhing M. Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite. Desalination. 276 (2011) 246-252.