SEP SES TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE IONES FLUORURO EN AGUA DE POZO DE SEIS MUNICIPIOS DEL ESTADO DE MÉXICO Y PROPUESTA DE REMOCIÓN”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:
CECILIA JUDITH VALDEZ ALEGRÍA

No. CONTROL:
9728D0634

DIRECTOR DE TESIS:
Dra. BEATRÍZ GARCÍA GAÍTAN

CO-DIRECTOR DE TESIS:
Dra. ROSA MARÍA FUENTES RIVAS

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México., 16/diciembre/2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DEPI-395-1166 /2019

C. CECILIA JUDITH VALDEZ ALEGRÍA
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado **"ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE IONES FLUORURO EN AGUA DE POZO DE SEIS MUNICIPIOS DEL ESTADO DE MÉXICO Y PROPUESTA DE REMOCIÓN"**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo

Sin más por el momento, quedo de usted.

A T E N T A M E N T E

"Educación, integridad y ciencia"

EDUCACIÓN | TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

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

JLGR/IMAB

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México., 13/diciembre/2019
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-395-1165/2019

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada **"ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE IONES FLUORURO EN AGUA DE POZO DE SEIS MUNICIPIOS DEL ESTADO DE MÉXICO Y PROPUESTA DE REMOCIÓN"**, que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctora en Ciencias Ambientales presenta la **C. CECILIA JUDITH VALDEZ ALEGRÍA** con número de control **9728D0634,** para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DRA. BEATRÍZ GARCÍA GAITÁN
DIRECTORA DE TESIS

DRA. ROSA MARÍA FUENTES RIVAS
CO-DIRECTORA DE TESIS

EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DRA. MARÍA DE LA LUZ JIMÉNEZ NÚÑEZ
REVISORA DE TESIS

DRA. VERONICA MARTÍNEZ MIRANDA
REVISORA DE TESIS

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
REVISOR DE TESIS

DR. PEDRO AVILA PÉREZ
REVISOR DE TESIS

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS iv
ÍNDICE DE TABLAS v
RESUMEN 1
ABSTRACT 3
INTRODUCCIÓN 5
1. FUNDAMENTOS 8
1.1. Hidroquímica del agua 8
1.2. Agua subterránea 9
1.3. Características fisicoquímicas del agua subterránea 12
1.4. Iones fluoruro en el agua subterránea en el Estado de México 13
1.5. Métodos de remoción de iones fluoruro 14
1.6. Adsorción 15
1.6.1. Cinéticas de adsorción 17
1.6.2. Isotermas de adsorción 19
1.7. Quitosano 22
1.8. Poli (vinil alcohol) 24
1.9. Hidrogeles 27
1.10. Técnicas de caracterización 29
1.10.1. Porcentaje de humedad 30
1.10.2. Espectroscopía de infrarrojo 30
1.10.3. Microscopía electrónica de barrido 30
1.10.4. Método de Brunauer Emmet Teller 31
1.10.5. Punto de carga cero 31
1.10.6. Determinación del peso molecular del PVA 31
1.11. Estado del arte 32
2. METODOLOGÍA 35
2.1. Zona de estudio 35
2.2. Análisis de iones floruro en el agua 35
2.3 Determinación de parámetros fisicoquímicos en el agua subterránea 36

2.4. Análisis de fluoresencia 3D 37
2.5 Análisis de espectrometría de emisión óptica de plasma inducidoo ICP.... 38
2.6. Síntesis de Hidrogel a base de quitosano y poli (vinil alcohol) (Q-PVA) ... 38
3. RESULTADOS 39
4. CONCLUSIONES GENERALES 48
5. FUENTES CONSULTADAS 50

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1.1. Agua subterránea....9
Figura 1.2. Acuífero....10
Figura 1.3. Estructura molecular de la quitina....23
Figura 1.4. Estructura del quitosano....23
Figura 1.5. Obtención del poli (vinil alcohol)....25
Figura 1.6. Fórmula estructural propuesta de Q-PVA....25
Figura 1.7. Estructura química del Etilenglicol diglicil éter....26
Figura 1.8 Tripolifosfato de sodio pentabásico....27
Figura 1.9. Enlace intermolecular entre el Q y TPP....27
Figura 3.1. Georreferenciación de los puntos de muestreo....39
Figura 3.2. Análisis de Fluorescencia 3D, matríz de extracción y emisión a, b, c) Zumpango; d) Tenango de Valle....45
Figura 3.3. Punto de carga cero de hidrogel Q-PVA-NaOH-TPP....46

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 2.1. Métodos analíticos para la cuantificación de parámetros fisicoquímicos 36
Tabla 3.1. Ubicación geográfica de los sitios de muestreo.....40
Tabla 3.2. Cuantificación de parámetros fisicoquímicos muestreo 2019 42

RESUMEN

El contenido de flúor en agua subterránea varía dependiendo de la configuración geológica. Los problemas de fluoruro tienden a ocurrir en lugares donde estos minerales son más abundantes en las rocas. El objetivo del presente trabajo fue analizar el contenido de iones fluoruro en agua de pozo de seis municipios del Estado de México e implementar una propuesta de remoción. En un primer estudio se determinó la presencia y distribución de iones F^- en los acuíferos semiconfinados, ubicados en las cuencas Lerma-Chapala y Valle de México. El alto contenido de iones bicarbonato (HCO^-_3), encontrado está asociado a la alteración de silicatos y la presencia de iones cloruro (Cl^-) por la actividad antropogénica. El valor más alto de iones fluoruro (F^-) (1.31 mg L^{-1}) se identificó en un pozo de la cuenca Lerma-Chapala y en el 25% de las muestras (1.056 mg L^{-1}) de la cuenca Valle de México. El agua subterránea en la cuenca Lerma-Chapala es del tipo Ca-HCO_3 y se ubicó en el campo de precipitación meteórica, con dispersión lateral asociado a la interacción agua-roca; mientras que, el agua en la cuenca Valle de México, fue del tipo Na-HCO_3 y Ca-HCO_3.

Con base en los resultados obtenidos, la concentración de iones F^- no excede el límite máximo permisible (1.5 mg L^{-1}), por lo que no se considero necesario realizar una propuesta de remoción. Sin embargo, se síntetizaron cuatro biopolímeros a base de quitosano-alcohol polivinílico (Q-PVA) entrecruzados con tripolifosfato de sodio pentabásico (TPP) y etilenglicoldiglicidiléter (EDGE), con buena capacidad de remoción de F^- del agua, los cuales pueden ser utilizados para realizar pruebas de adsorción en muestras reales. Las perlas Q-PVA presentaron un área superficial de 63.87 m^2 g^{-1}, 7.6 nm de tamaño de poro, 7.4 punto de carca cero y 98.6% de humedad. El estudio cinético de adsorción se ajustó al modelo de pseudo segundo orden y los datos de equilibrio de adsorción se ajustaron a la isoterma de Freundlich, mostrando una capacidad de adsorción de fluoruro máxima de 12.64 mg g^{-1} a pH 7 y 30°C, para las perlas de Q-PVA-NaOH-TPP. De acuerdo con los parámetros termodinámicos: $-\Delta G^o$, ΔH^o y $-\Delta S^o$, la adsorción de iones fluoruro es espontánea, de naturaleza

endotérmica y no hay cambio de energía de manera aleatoria en la interface sólido/líquido durante el proceso de adsorción.

ABSTRACT

The fluoride content in groundwater varies depending on geological configuration. Fluoride problems tend to occur in places where these minerals are most abundant in rocks. The objective of the present work was to analyze the content of fluoride ions in well water of six municipalities of the State of Mexico and implement a proposal for removal. In a first study, the presence and distribution of F^- ions in the semi-confined aquifers, located in the Lerma-Chapala and Valle de México basins, was determined. The high content of bicarbonate ions (HCO^-_3) found is associated with the alteration of silicates and the presence of chloride ions (Cl^-) due to anthropogenic activity. The highest value of fluoride (F^-) ions (1.31 mg L^{-1}) was identified in a well in the Lerma-Chapala basin and 25% of the samples (1,056 mg L^{-1}) in the Valle de México basin. The groundwater in the Lerma-Chapala basin is of the Ca-HCO^-_3 type and was located in the meteoric precipitation field, with lateral dispersion associated with the water-rock interaction; while, the water in the Valley of Mexico basin, was of the Na-HCO^-_3 and Ca-HCO^-_3 type.

Based on the results obtained, the concentration of F^- ions does not exceed the maximum permissible limit (1.5 mg L^{-1}) so it is not considered necessary to make a removal proposal. However, four biopolymers based on chitosan-polyvinyl alcohol (Ch-PVA) cross-linked with sodium tripolyphosphate pentabasic (TPP) and ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) were synthesized. The characterization of the Ch-PVA beads was performed by way of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The Ch-PVA beads showed a surface area of 63.87 m^2 g^{-1}, a pore size of 7.6 nm, a point of zero charges of 7.4, and 98.6% humidity. The kinetic adsorption study was adjusted to the pseudo-second-order model and the adsorption equilibrium data were adjusted to the Freundlich adsorption isotherm, showing a maximum fluoride adsorption capacity of 12.64 mg g^{-1} at pH 7 and 30 ° C, for the beads of Ch-PVA-NaOH-TPP. According to the thermodynamic parameters: $-\Delta G^o$, $+\Delta H^o$ and $-\Delta S^o$, fluoride ion adsorption is spontaneous, endothermic in nature and

there is no random energy change in the solid/liquid interface during the adsorption process.

INTRODUCCIÓN

La acción protectora del fluor frente al proceso de la caries dental y la calcificación en los huesos, ha sido reconocida desde hace varias décadas a nivel mundial. El aporte de fluor al organismo es mediante el consumo de alimentos y bebidas que contienen iones fluoruros de manera natural y productos fluorados como pasta de dientes y enjuague bucal. Sin embargo, se ha detectado que una ingesta excesiva de fluoruros en el organismo provoca fluorosis, un problema de salud que afecta a la población de varias regiones del mundo, manifestándose en los dientes como manchas blancas opalescentes y daño en la densidad ósea provocando osteoporosis, entre otros.

En el mundo por lo menos 26 países padecen fluorosis endémica: Argentina, China, India, Kenia, México, Sudáfrica, Tanzania y Uganda (De La Cruz, Castillo, Arteaga, Cervantes, & Pinelo, 2013; Valenzuela, Ramírez, Sol, & Reyes, 2011), no sólo a causa de productos fluorados; sino también, por el consumo de agua proveniente de pozos los cuales presentan una contaminación natural por iones fluoruros. El contenido de iones fluoruro en el agua subterránea se debe en gran parte a fenómenos geológicos, resultado de la interacción natural que tiene el agua con algunas de las rocas volcánicas que se encuentran ampliamente diseminadas en la tierra y que constituyen algunos de los principales acuíferos que abastecen de agua a la población. Debido a las altas concentraciones que se reportan de iones fluoruros en el agua en algunas regiones del mundo, se ha tenido la necesidad de estudiar más afondo la calidad del agua subterránea (De La Cruz *et al*., 2013).

En México un 6% de la población es afectada por el contenido de iones fluoruro en el agua subterránea. Además, se tienen reportes de que más de cinco millones de habitantes en México están crónicamente expuestos a elevadas concentraciones de iones fluoruros a través del agua de consumo humano. (Valenzuela *et al*., 2011). En estados como: Aguascalientes, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Estado de México, Jalisco, San Luis Potosí, Hidalgo, Veracrúz, Campeche, Sonora y Zacatecas el

contenido de iones fluoruro en el agua subterránea alcanza y sobrepasa el límite máximo permisible (1.5 mg L^{-1}) establecido por la norma oficial mexicana (NOM-127-SSA1-1994), consecuencia de esto es la presencia de fluorosis (dental y esquelética) presente en la población. Debido a esto, cinco de los estados mencionados anteriormente están excluidos del Programa Nacional de Fluoración de la Sal (PNFS) (Betancourt, Irigoyen, Mejía, Zepeda, & Sánchez, 2013; Palacios, Cabrera, & Hernández, 2012).

En Durango el 35% de la población sufren daños severos en localidades donde el contenido de iones fluoruro supera los 12.0mg L^{-1} en agua subterránea y los niños en edad escolar muestran fluorosis dental. En Jalisco, un 28% de la población presenta ya una fluorosis dental. En Sonora, las concentraciones encontradas en el agua subterránea destinada para consumo humano variaron de 0.1 a 7.8mg L^{-1}. En San Luis Potosí el 70.0% de la población está afectada por fluorosis dental y una evidente fluorosis esquelética (Valenzuela *et al*., 2011).

En el Estado de México el contenido de iones fluoruro en agua subterránea se ha incrementado de manera importante y alarmante a través de los años, específicamente, en los municipios de San Felipe del Progreso, Sultepec, Tenango del Valle, Zumpango, San Francisco Tepojaco y Ecatepec, los cuales son considerados como zonas de alto riesgo para la salud por fluorosis, esto, derivado de un estudio realizado en 1997 por el Instituto de Salud del Estado de México (ISEM). Dado lo anterior seconsideró importante realizar estudios que puedan contribuir a la eliminación del problema de salud causado por los iones fluoruro que se encuentran en el agua de consumo proveniente de pozo, como es el caso de los procesos de adsorción con base a materiales biodegradables buscando sean factibles, eficientes y de bajo costo con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de iones fluoruro en el agua.

Un material biodegradable que ha tenido relevancia en sistemas de adsorción por su facilidad de obtención, manejo y por las diversas formas de moldeo (membranas, microesferas, perlas de gel, películas, etc.), es el quitosano, el cual ha sido estudiado por varios autores, para mejorar el proceso de remoción de iones fluoruros como la preparación de partículas magnéticas de quitosano en métodos de precipitación, incorporación de lantano a perlas de quitosano, quitosano en membranas, modificación de quitosano con zeolita, quitosano con polivinilalcohol, entre otros (Bansiwal, Thakre, Labhshetwar, Meshram, & Rayalu, 2009; Jagtap, Yenkie, Labhsetwar, & Rayalu, 2011; Millán, 2015; Mohapatra, Anand, Mishra, Giles, & Singh, 2009).

Puesto que el contenido de iones fluoruro en el agua subterránea está determinado principalmente por el tiempo de residencia del agua en el acuífero y características de los materiales por donde circula, así como por la presencia de iones en solución (Galicia, Molina, Oropeza, Gaona, & Juárez, 2011), el objetivo de este trabajo de investigación fue determinar la presencia y distribución de iones fluoruro en el agua de pozo de seis municipios y/o localidades del Estado de México que se encuentran en la cuenca Lerma-Chapala y Valle de México y, generar un material a base de quitosano para la remoción de iones fluoruro mediante el proceso de adsorción.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Hidroquímica del agua

En México, la disponibilidad natural de agua estimada para el año 2004 fue de 4,500m^3hab^{-1}. Anualmente México recibe 1,489,000,000m^3 de agua en forma de precipitación. De esta agua, se estima que el 73.1% se evapotranspira y regresa a la atmósfera, el 22.2% escurre por los ríos o arroyos, y el 4.8% restante se infiltra al subsuelo y recarga los acuíferos (CONAGUA, 2013).

Debido a que el agua natural tiene contacto con la atmósfera, la superficie terrestre y el subsuelo, ésta siempre contiene en mayor o menor cantidad iones en solución. Los iones que se forman provienen de procesos de disolución que se llevan a cabo en cuanto el agua se pone en contacto con diversos compuestos y sustancias (generalmente inorgánicas). El agua tiene un ciclo en el cual continuamente está cambiando de estado y de posición. El agua que se evapora del mar, ríos, lagos, lagunas, etc. regresa al mar o a la superficie de la Tierra en forma de lluvia; una parte se infiltra a las capas interiores o subterráneas de la corteza terrestre y el resto permanece en la superficie (González, Fagundo, Carrillo, & Rodríguez, 2012).

El agua es considerada el disolvente universal, por lo que aún y cuando se tenga agua limpia en las nubes, a partir del momento en que entra en contacto con otras sustancias empieza su acción química y disolvente. El poder de dilución del agua consiste en disolver moléculas o compuestos; gran parte de la química de la vida se lleva a cabo en soluciones acuosas; es decir, soluciones en las que el agua es el solvente. El agua subterránea posee pocos sólidos suspendidos y muchos disueltos. La sílice está presente en las rocas ígneas y generalmente se oxidan con el agua, provocando óxidos de silicio. En el agua también se encuentran iones mayoritarios como calcio

(Ca^{2+}), cagnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^{+}), potasio (K^{+}), bicarbonatos (HCO_3^-), sulfatos (SO_4^{2-}) y cloruros (Cl^-) (González *et al*., 2012).

En cierta manera, el origen más importante de estos iones solubles, son los minerales primarios que se encuentran en el suelo, subsuelo y en las rocas expuestas de la corteza terrestre, los cuales son liberados mediante procesos geoquímicos y bioquímicos, dando lugar a nuevas combinaciones que son fácilmente atacados por la intemperización química que comprende: hidrólisis, hidratación, oxidación, reducción, carbonatación y solución (Ribera, 2016).

1.2 Agua subterránea

En el proceso de precipitación el agua se infiltra en el terreno hasta alcanzar cierta profundidad en donde todos los huecos se llenan de agua (poros y fisuras). Esta zona se llama zona de saturación o capa freática (Figura 1.1); siendo esta capa la que aloja el agua subterránea (Ordoñez, 2011).

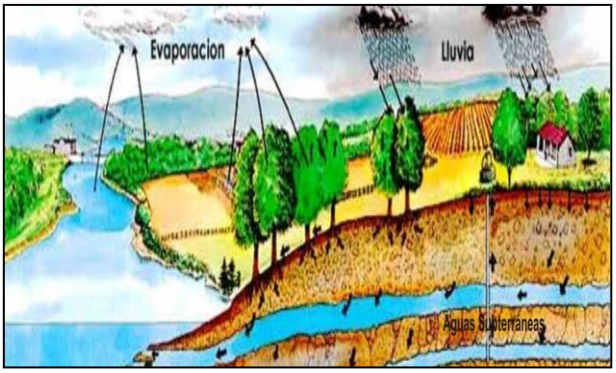


Figura 1.1. Agua subterránea
Fuente: Ordoñez, 2011.

El agua superficial y el agua subterránea están muy relacionadas, pues es muy frecuente que el agua subterránea aflore en fuentes y manantiales para seguir el recorrido superficial; mientras que, en otros casos el agua superficial se infiltra y formar parte del agua subterránea. En muchas ocasiones, los ríos superficiales sirven de

desagüe natural a las corrientes subterráneas, por cuyo cause siguen llevando agua, aun cuando se prolongan los periodos de sequía. El agua subterránea se mueven y ocupa grandes extensiones, con pequeñas variaciones de caudal, con respecto al agua superficial (Ordoñez, 2011).

La capa freática o acuífero es un volumen subterráneo de roca y arena que contiene agua, la cual puede ser colectada mediante perforaciones, túneles o galerías de drenaje. El volumen de agua subterránea que se halla almacenado en los acuíferos depende de factores como: porosidad, permeabilidad, transmisibilidad específica y coeficiente de almacenamiento (Figura 1.2)**.** El 60% del agua extraída se utiliza para la agricultura; 25-40% del agua potable del mundo proviene de las aguas subterráneas (Blarasin *et al*., 2014; Ordoñez, 2011).

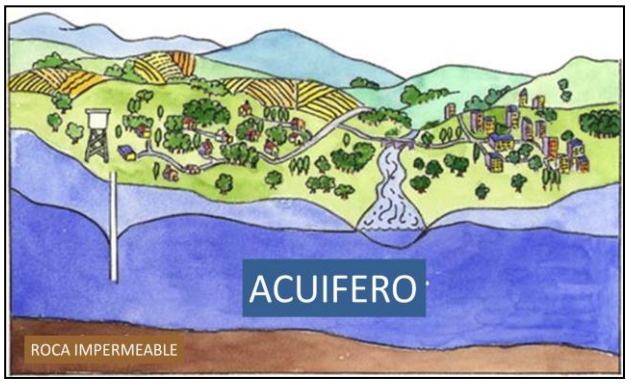


Figura 1.2. Acuífero.
Fuente: Ordoñez, 2011.

La obtención de agua subterránea para abastecimiento, consumo y uso humano se realiza mediante la elaboración de pozos, que son agujeros, excavaciones o túneles hechos desde la superficie de la tierra, perforándola, hasta una profundidad suficiente para alcanzar una reserva de agua subterránea de la capa freática. El pozo generalmente es de forma cilíndrica, se suele tomar la precaución de asegurar las paredes con ladrillo, piedra, cemento o madera, para evitar su deterioro y derrumbe. El agua del subsuelo es un recurso importante, pero de difícil gestión, por su sensibilidad a la contaminación y a la sobreexplotación. Dicha contaminación consiste

en la alteración de la calidad natural del agua en el acuífero, de tal manera que queda total o parcialmente inutilizable, dependiendo el uso que se le dé (Blarasin *et al*., 2014; Ordoñez, 2011).

La mayor parte de la contaminación del agua en el mundo como en México se origina en los usos urbano, industrial y agrícola, sin dejar de lado el impacto de la contaminación natural del agua, que afecta principalmente al agua subterránea próxima a las costas debido a la intrusión salina, la cual normalmente es provocada por la extracción excesiva de agua para consumo humano, debido a los lixiviados de desechos sólidos, descargas de agua residual no incorporadas al drenaje municipal, disolución de minerales y formaciones rocosas. También se presenta un problema general de contaminación difusa en los acuíferos que subyacen en las zonas agrícolas. Por otra parte, la propagación de la contaminación en un acuífero se identifica de tres formas distintas, es decir, según se considere la situación del contaminante (Blarasin *et al*., 2014; Jarrín, Salazar, & Mestre, 2017; Ordoñez, 2011).

1. Propagación desde la superficie. Se presenta cuando se acumulan residuos sólidos, cuyo material soluble es lixiviado o lavado por el agua de lluvia y arrastrado hasta el acuífero. Otra manera es mediante el riego a cultivos con exceso de fertilizantes y plaguicidas (Ordoñez, 2011).

2. Propagación subterránea desde la zona no saturada. Es provocado por la depuración de aguas residuales domésticas y residuos industriales que se depositan en depresiones del terreno o en excavaciones (Ordoñez, 2011).

3. Propagación desde la zona saturada. Es la contaminación más directa y peligrosa, se produce cuando se utilizan pozos de inyección profunda para evacuar las aguas residuales. El bombeo de agua de pozos situados en las proximidades de un cauce superficial contaminado provoca un flujo inducido desde ese cause hacia el pozo.

Después de cierto tiempo de bombeo constante, el pozo explotado extrae agua contaminada (Ordoñez, 2011).

El agua es un recurso que está constantemente afectado por la descarga de contaminantes. También existe otro tipo de contaminación natural en el agua subterránea destinada para consumo humano, la de origen geogénico provocada por los iones fluoruros (F^-), cabe mencionar que no sólo por iones fluoruro se presenta una contaminación natural, ya que la presencia de otros iones (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO^{2-}_4) también provocan una contaminación natural al agua (Lara & Cruz, 2016; Sacramento *et al*., 2015).

Los efectos de los iones fluoruro en el agua de consumo, dependiendo de su concentración en el agua, puede ser para beneficio o perjuicio al organismo. Concentraciones del ión fluoruro menores a 1.0 mg L^{-1} pueden prevenir la caries; sin embargo, a concentraciones mayores de 1.5 mg L^{-1} aumenta el riesgo de contraer una enfermedad llamada fluorosis, provocando desde la aparición de manchas dentales hasta la fractura de los huesos. Reportes recientes muestran que más de 200 millones de personas alrededor del mundo están expuestas a contraer esta enfermedad (Lara & Cruz, 2016; Sacramento *et al*., 2015).

1.3 Características fisicoquímicas del agua subterránea

El agua subterránea posee ciertas características químicas que son determinadas por la composición de la misma y físicas que por lo general son las que generan cierto impacto al consumidor, ya que son detectadas inmediatamente al observar el agua, originadas por factores como la solubilidad de los minerales en el acuífero, tipo de suelo por donde circula el agua, la temperatura, tiempo de residencia, la presencia de gases como dióxido de carbono y oxígeno; dando lugar a procesos como el intercambio iónico, la disolución, precipitación y reacciones oxido reducción (Blarasin *et al*., 2014), y para comprender todos estos procesos se realiza un análisis

fisicoquímico al agua en donde se incluyen la medición de parámetros in situ (temperatura, pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, alcalinidad, dureza, acidez, sólidos totales disueltos, potencial de óxido-reducción) (Appleyard, Wong, Willis, Angeloni, & Watkins, 2004; Árcega, 2010; Collazo & Montaño, 2012; Núñez, 2012; Tellez, 2016).

Además, se analizan parámetros en laboratorio como: cationes (calcio, magnesio, sodio, potasio), aniones (cloruros, bicarbonatos, sulfatos, fosfatos, nitratos), materia orgánica (demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno, nitrógeno amoniacal) (Amaya, 2015; Borch, Kretzschmar, & Kappler, 2010; Burkart & Stoner, 2008; Ioka, Muraoka, & Suzuki, 2016; Miao, Brusseau, Carroll, Carreón, & Johnson, 2011; Ngang & Agbazue, 2016; Oyedele, 2009; Pacheco, Pat, & Cabrera, 2002; Pietrzak, 2011; Rapant, Cvečková, Fajčíková, Sedláková, & Stehlíková, 2017; Wood & Hyndman, 2017).

1.4. Iones fluoruro en el agua subterránea en el Estado de México.

En México, en estados como Chihuahua, Zacatecas, Durango, Baja California, San Luis Potosí, Jalisco, Querétaro y Aguascalientes, entre otros, el contenido de iones fluoruro se presenta principalmente en rocas ígneas y suelos alcalinos (Alarcón *et al*., 2013).

De acuerdo con el reporte emitido por el instituto de Salud del Estado de México (ISEM), los municipios considerados como zonas de alto riesgo para fluorosis dental, ocasionada por el agua que consumen y la sal que incluyen en su dieta, son: San Felipe del Progreso, Sultepec, Tenango del Valle, Zumpango y San Francisco Tepojaco; (Palacios et al., 2012). Mientras que, el laboratorio la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), en su reporte de 1997, realizado por ISEM, recomendó a la población de los municipios Cuautitlán Izcalli, Tenango del Valle y Zumpango de

Ocampo, no consumir sal fluorada debido a que se detectó que el contenido de iones fluoruro proveniente del agua que consumen es igual o mayor a 0.7 mg L^{-1}.
lanís (1987), en su análisis de iones fluoruro en agua para consumo humano realizado a 858 localidades del Estado de México, reportó que en los municipios de Cuautitlán Izcalli y la localidad de San Francisco Tepojaco, la concentración de iones fluoruro fue de 0.75 mgL^{-1}, San Felipe del Progreso (San Agustín), Tenango del Valle (San Fco. Putla, San Pedro Tlanixco, Santiago Cuauxtenco) y Toluca (San Buenaventura, San Lorenzo Tepaltitlán, San Mateo Oxtotitlán), de 0.22 mgL^{-1}, 0.15 mgL^{-1}, 0.18 mgL^{-1}, 0.09 mgL^{-1}, 0.22 mgL^{-1}, 0.06 mgL^{-1}, 0.18 mgL^{-1} y 0.10 mgL^{-1}, respectivamente. En el municipio de Zumpango de Ocampo, en la localidad de San Juan Zitlaltepec, se encontró una concentración alta de 1.0 mgL^{-1}.

1.5. Métodos de remoción de iones fluoruro.

Los métodos tradicionales de remoción de iones fluoruro en el agua, en muchos países, son los procesos fisicoquímicos: precipitación y coagulación con hierro (III), intercambio iónico, osmosis inversa y electrodiálisis. Estos métodos han sido estudiados por eliminar cantidades excesivas de iones fluoruro del agua (2.0-6.0 mg L^{-1}); sin embargo, éstos métodos resultan muy costosos debido a la utilización de gran cantidad de compuestos químicos, electricidad, mantenimiento, la contaminación secundaria (formación de lodos tóxicos) y procedimientos complicados involucrados en el tratamiento tales como la alta concentración de aluminio residual (2.0-7.0 mg L^{-1}) (Bhatnagar, Kumar, & Sillanpää, 2011).

Otro proceso de remoción utilizado es la adsorción, proceso viable, eficaz y económico comparado con los procesos antes mencionados. Algunos de los materiales utilizados para este proceso son: hidroxiapatita, quitosano, amberlita modificada, alúmina activada, hierro, estaño óxido mixto, carbón activado, entre otros (Mourabet et al., 2015).

1.6. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación o mecanismo de eliminación en el que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente alcanzando un equilibrio de adsorción; es decir, la concentración residual obtenida permanecerá sin cambios con el tiempo (Dubey, Gopal, & Bersillon, 2009). Las operaciones de adsorción explotan la capacidad especial de algunos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de la misma. De esta forma, los componentes de la solución pueden separarse (Agouborde, 2008; García, 2014).

La mayoría de los adsorbentes se caracterizan por ser materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos. El área específica interna de los poros es varios órdenes de magnitud superior al área externa y puede alcanzar valores tan elevados como 2000 m^2 g^{-1} de adsorbente. La separación se produce debido a que diferencias de peso molecular o polaridad dan lugar a que algunas moléculas se adhieran más fuertemente a la superficie que otras. El soluto que se adsorbe se denomina adsorbato y el sólido que adsorbe se denomina adsorbente (Agouborde, 2008). Los solutos que se adhieren con mayor facilidad son los compuestos más complejos, molecularmente hablando, y los sólidos más usados son la alúmina activa, arcillas o tierras activadas, carbón activado, gel de sílice, entre otras (Agouborde, 2008).

Los fenómenos de adsorción se clasifican en:

- Adsorción física o de “Van der Waals”: es un proceso reversible y es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida; es decir, las moléculas adsorbidas están ligadas con debilidad a la superficie y el calor de adsorción es bajo, en comparación al calor de vaporización

del adsorbato. Cuando existe el aumento de temperatura la adsorción disminuye considerablemente.

- Adsorción química o quimisorción: es el resultado de la interacción química entre el adsorbato y la superficie del sólido. La fuerza de unión química puede variar considerablemente, la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la adsorción física, el proceso es irreversible (García, 2014).

El término biosorción se refiere a la captación de compuestos por medio de una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico en donde se involucra una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies que van a ser adsorbidas (adsorbato) (Driss, 2010; Pinzón & Vera, 2009; Shroff & Vaidya, 2011; M. Vargas, Cabañas, Gamboa, & Domínguez, 2009).

En la actualidad se conocen un gran número de biosorbentes efectivos para la separación de los metales pesados y otras sustancias. Un factor importante para elegir un biomaterial es su origen, por ejemplo: los residuos procedentes de industrias, organismos de fácil disponibilidad y que se reproduzcan rápidamente. Los biosorbentes deben prepararse o tratarse previamente antes de su utilización para que sean más efectivos y así puedan utilizarse en aplicaciones a largo plazo (Martín, 2008).

Una de las ventajas que tiene la biosorción es su bajo costo de operación, su rapidez y eficacia, tiene la capacidad de recuperar iones al realizar la regeneración del bioadsorbente, para el tratamiento de efluentes contaminantes que contengan bajas concentraciones de iones, reducción de lodos tanto biológicos como químicos ya que se emplea biomasa inerte que no requiere la adición de nutrientes y es resistente a la toxicidad (Vargas *et al.*, 2009).Para llevar a cabo la biosorción se utiliza uno de los sistemas más utilizado, conocido por lotes (batch), mediante un contacto por agitación, debido a que permite obtener los valores óptimos de los diferentes parámetros que influyen en el proceso de adsorción, el cual se ve influenciado por factores como:

cantidad del adsorbente, velocidad de agitación, temperatura y pH de la solución del componente que se adsorbe (Ríos *et al.*, 2013).

1.6.1. Cinéticas de adsorción

Los procesos de adsorción pueden incluir intercambio iónico, quelación, adsorción física y química, y dependen de la interacción adsorbato-adsorbente y las condiciones del sistema que pueden variar ampliamente de un sistema a otro. El análisis más detallado de estas condiciones y de los sistemas, son necesarios para comprender y predecir los mecanismos de difusión y transporte cinético que controlan las tasas de captación. Una cinética de adsorción permite conocer el tiempo en que se realiza un proceso mediante el ajuste de los datos obtenidos a modelos cinéticos, como el modelo de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich, entre otros. Estos modelos han de practicarse antes de la determinación de una isoterma de adsorción (Murillo, Giraldo, & Moreno, 2011).

El modelo cinético de pseudo-primer orden o modelo de Lagergren se basa en la suposición de que a cada ión se le asigna un sitio de sorción del material sorbente, lo que refiere un proceso de fisisorción, debido a la adsorción del adsorbato por medio de las fuerzas de Van der Waals, por lo que en términos de velocidad de reacción se expresa como: (Bisinella et al., 2016; Jinfang, Qian, Huang, & Guodong, 2016; Moussout, Ahlafi, Aazza, & Maghat, 2018):

$$q_t = q_e \left(1-e^{-k_1 t}\right) \qquad 1.1$$

Donde:

k_1 = Constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1}).
q_t = Capacidad de adsorción en un tiempo *t* ($mg\ g^{-1}$)
q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio ($mg\ g^{-1}$).
t = tiempo (min).

La capacidad de adsorción se determina mediante:

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad 1.2$$

Donde:

q = Capacidad de adsorción (mg g^{-1}).
C_i = Concentración inicial del adsorbato (mg L^{-1}).
C_f = Concentración final del adsorbato (mg L^{-1}).
m = masa del adsorbente (g).

El modelo de pseudo-segundo orden desarrollado por Ho-Mc Kay, supone que el adsorbato se sorbe en dos sitios activos del sorbente basado en la adsorción de equilibrio, y se expresa de la siguiente manera (Jinfang et al., 2016; Pérez et al., 2016):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad 1.3$$

Donde:

k_2 = Constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g mg^{-1} min^{-1}).
q_t = Capacidad de adsorción en un tiempo *t* (mg g^{-1}).
q_e = Capacidad de adsorción en el equilibrio (mg g^{-1}).
t = tiempo (min).

El modelo de Elovich, generalmente se aplica a procesos de quimisorción, el cual supone que los sitios activos del adsorbente son hetereogéneos, con diferente energía de activación, basándose en un mecanismo de reacción de pseudo-segundo orden, y se experesa de la siguiente manera (Pinzón & Vera, 2009):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \times \left(\ln(\propto \times \beta)\right) + \frac{1}{\beta} \times \ln(t) \qquad 1.4$$

Donde:

α = velocidad inicial de adsorción (mmol·g-1·min-1) es la velocidad inicial.
β = está relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación por quimi-adsorción (mmol·g^{-1}).
q_t = Capacidad de adsorción en un tiempo *t* (mg g^{-1}).
t = tiempo (h).

1.6.2. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas del adsorbente a una temperatura determinada. Para determinar una isoterma de adsorción, se deben conocer las cantidades del adsorbente y las concentraciones de la solución con la que se ponen en contacto. Se han desarrollado muchos modelos de isotermas de adsorción como el de Freundlich, Lagmuir, Sips (Lagmuir-Freundlich), entre otros, teóricos y empíricos; sin embargo, aún no existe un modelo que pueda describir todos los mecanismos y tipos de curvas que se puedan generar durante el desarrollo de una isoterma. La fórmula más usada para describir la ecuación de adsorción es la isoterma de Langmuir, que supone una adsorción en superficies completamente homogéneas en donde la interacción de las moléculas adsorbidas es despreciable y se representa de la siguiente manera (Inglezakis, Poulopoulos, & Kazemian, 2018; Jinfang *et al*., 2016; Pandi, Periyasamy, & Viswanathan, 2017; Pérez *et al*., 2016):

$$q = \frac{q_m K_A C}{1 + K_A C} \qquad 1.5$$

Donde:

q = capacidad de adsorbato por unidad de peso del adsorbente (mg g^{-1}).
q_m = masa del soluto adsorbido/ masa adsorbida en una monocapa (mg g^{-1}).
C = concentración del soluto en la solución (mg L^{-1}).
K_A = constante relacionada a la entalpía de adsorción.

Este modelo también asume que la adsorción está limitada a que las moléculas del soluto forman una monocapa, que no son libres para moverse en la superficie del sólido y que la entalpía de adsorción es la misma para todas las moléculas. Por otra parte, el modelo de Freundlich, supone una adsorción en multicapas en una superficie heterogénea, considera que los sitios de adsorción son fuertes y la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción, el modelo se expresa con la siguiente ecuación (Inglezakis *et al*., 2018; Jinfang *et al*., 2016; Pandi *et al*., 2017; Pérez *et al*., 2016):

$$q_e = K_F\, C_e^{b_F} \qquad 1.6$$

Donde:

q_e = Cantidad de adsorbato por unidad de peso del adsorbente (mg g^{-1}).
K_F = Constante de equilibrio que indica capacidad de adsorción ($mg^{1-b_F}\, 3L^{b_F}/g$).
b_F = Exponente de la isoterma de Freundlich.
C_e = Concentración de adsorbato en solución al equilibrio (mg L^{-1}).

La isoterma de Sips es una combinación de las isotermas de Langmuir y Freundlich, puede derivarse del comportamiento de la ecuación; es decir, a una concentración baja de sorbato se reduce a al isoterma de Freundlich; a una concentración alta de sorbato, la ecuación se comportaría como una isoterma de Lagmuir. Por otra parte Langmuir también consideró el caso de una molécula que ocupa dos sitios, y suponiendo que

las tasas de adsorción y desorción son proporcionales, se tiene (Gerente, Lee, Le Cloirec, & McKay, 2007; Nethaji, Sivasamy, & Mandal, 2013):

$$q_e = \frac{q_m\,(ks\ Ce)^n}{1+(ks\ Ce)^n} \qquad 1.7$$

Dnde:

q_e = Capacidad de adsorción en equilibrio (mg g^{-1}).
ks = Constante de equilibrio de Sips ($mg^{1-n}\ L^{3n} g^{-1}$).
Ce = Concentración del adsorbato en la solución en el equilibrio (mg L).
n = Exponente adimensional de Sips.

Análisi de Chi-cuadrada

El análisis de Chi-cuadrada (X^2) en un análisis estadístico, permite hacer inferencias con base en datos obtenidos, y el cual ayuda a identificar el modelo de isoterma más adecuado como Freundlich, Lagmuir, Spis, entre otros; este análisis usa los datos obtenidos experimentalmente, así como los datos mediante los ajustes a los modelos de isotermas.

El análisis es la suma de los cuadrados de la diferencia entre los datos experimentales y los datos obtenidos del ajuste al modelo analizado, dividido entre el dato correspondiente del ajuste a los modelos de isotermas.

$$X^2 = \sum \frac{(q_t - q_{tm})^2}{q_m} \qquad 1.8$$

Donde:

q_{tm} y q_t = son las capacidades de adsorción obtenidas mediante los modelos de isotermas y la capacidad de adsorción experimental (mg g^{-1}), respectivamente. Cuando se obsevan valores bajos de bajos X^2 indica que los datos experimentales presentan un ajuste adecuado al modelo analizado (Viswanathan & Meenakshi, 2010).

Suma de error de cuadrados (SSE)

Para identificar que modelo cinético representa mejor los datos experimentales se realiza el cálculo de la SSE. Este asume que el modelo que tiene los datos más bajos de SSE describe mejor el proceso analizado. A fin de obtener los valores de SSE, se utilizan las capacidades de adsorción obtenidas de datos experimentales y de los modelos cinéticos (Largegren, Ho.McKay y Elovich), mediante la siguiente ecuación (Sairam Sundaram, Viswanathan, & Meenakshi, 2009):

$$SSE = \sum \frac{(q_t - q_{tm})^2}{q_m^2} \qquad 1.9$$

Donde:

q_m y q_{tm} = son las capacidades de adsorción obtenidas mediante los modelos cinéticos, para este análisis, y la capacidad de adsorción experimental (mg g^{-1}), respectivamente.

1.7. Quitosano

La quitina (N-acetil-D-glucos-2-amina) (Figura 1.3) es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. Es un polisacárido natural que se encuentra en los cangrejos, camarones, langostas, corales, medusas, mariposas, mariquitas, setas y hongos. Sin embargo, los caparazones de crustáceos marinos son ampliamente

utilizados como fuentes primarias para su producción. La quitina ha ganado importancia en biotecnología ambiental debido a su buena capacidad de adsorción (Sharma, Kaur, Sharma, & Sahore, 2011; Venkatesan & Kim, 2010).

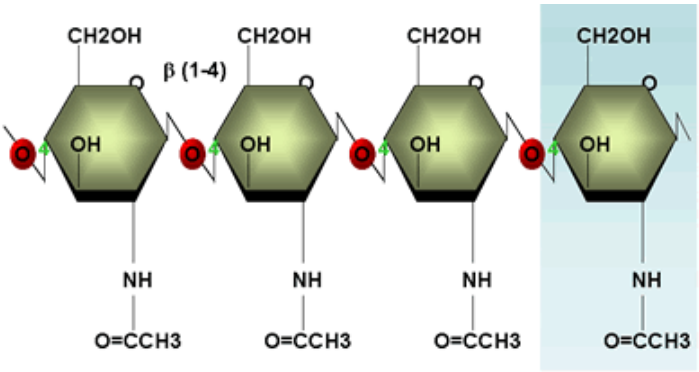


Figura 1.3 Estructura molecular de la quitina

El quitosano ((β(1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y β(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa), considerada una sustancia químicamente amigable para el tratamiento de aguas, es un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos, caparazones de crustáceos y forma parte de los exoesqueletos de los insectos, así como en levaduras y algas; sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis (desacetilación) de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas.

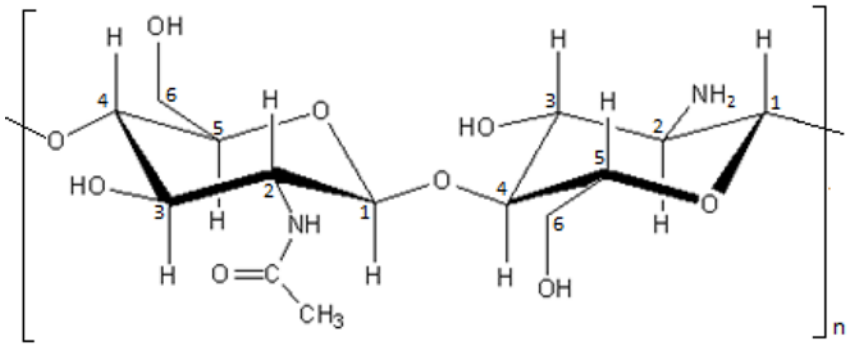


Figura 1.4. Estructura del quitosano.
Fuente: Lárez, 2008

En la Figura 1.4 se observa la estructura del quitosano (Lárez, 2008). Cuando el grado de desacetilación de la quitina alcanza aproximadamente el 50% (en función del origen del polímero) se vuelve soluble en medios ácidos acuosos. La solubilidad se produce por la protonación del grupo funcional NH_2 en la posición C-2 de la unidad de repetición D-glucosamina, mediante el cual el polisacárido se convierte en un polielectrolito en medios ácidos. La presencia de grupos NH_2 en el quitosano es la razón por lo que exhibe un potencial mucho mayor en comparación con la quitina para su uso en diferentes aplicaciones (Honarkar & Barikani, 2009).

El uso de quitosano en ortopedia ha sido impulsado debido a su capacidad de inducir y promover formación ósea, solo o en combinación con fosfatos de calcio (Liu, Xu, Zhuang, & Cheng, 2014), por su capacidad para producir fibras que proporcionan resistencia, y por la posibilidad de generar recubrimientos bioactivos sobre sustratos de titanio con mínima degradación bajo exposición (Ayala et al., 2014). El quitosano también ha sido utilizado para la ingeniería de tejidos en la fabricación de matrices que soportan el crecimiento celular, posee propiedades antibacteriales y antifúngicas. Este tipo de matrices exigen una estructura tridimensional porosa (con porcentajes de porosidad y diámetros de poro definidos) con propiedades mecánicas apropiadas para cada aplicación (Gómez, Padilla, Martínez, & Vaca, 2013; Liu et al., 2014).

1.8. Poli (vinil alcohol)

El poli (vinil alcohol) (PVA) es un polímero sintético obtenido por la hidrólisis parcial del poliacetato de vinilo, para eliminar los grupos acetato (Figura 1.5). El PVA es altamente soluble en agua caliente (80-90°C aproximadamente) y generalmente tiene un grado de hidrólisis del 90 %, es un polímero biocompatible, biodegradable, no tóxico, no cancerígeno, tiene buenas propiedades mecánicas y es estable durante largos periodos, aún en condiciones variables de temperatura y pH (Baker, Walsh, Schwartz, & Boyan, 2012). Es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica como excipiente y en la biomedicina para la elaboración de diversos materiales como: hidrogeles,

espumas, esponjas, películas, etc.; los cuales son capaces de simular tejidos naturales que son fácilmente aceptados por el cuerpo humano (Papancea, Valente, Patachia, Miguel, & Lindman, 2008; Patel & Vavia, 2010).

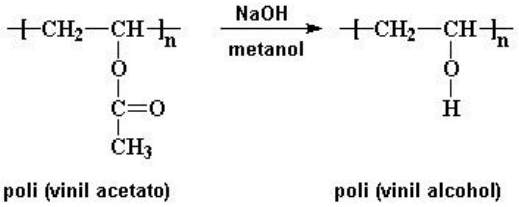


Figura 1.5 Obtención del poli (vinil alcohol).

En la actualidad la mezcla de polímeros se ha utilizado como un método eficaz para proveer nuevos materiales poliméricos deseables para usos prácticos. Jin y Bai (2002) reportan que al mezclar el quitosano con PVA, este adquiere buenas propiedades mecánicas y químicas. En la Figura 1.6 se observa que el PVA se une a los sitios activos (grupos amino) del quitosano (Jin & Bai, 2002; Liu et al., 2014)(Ruingfang *et al*., 2014).

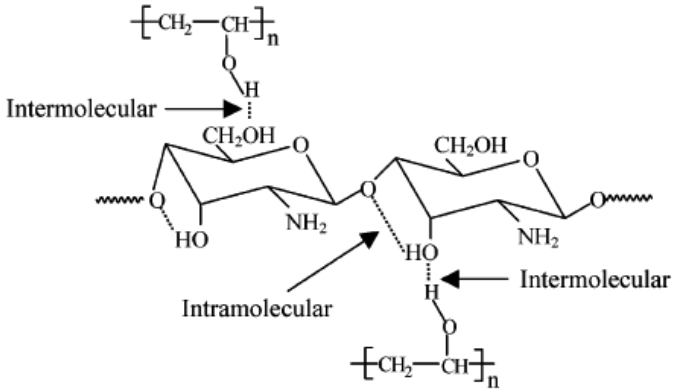


Figura 1.6. Fórmula estructural propuesta de Q-PVA
Fuente: Jin y Bai, 2002

Si se incrementa la densidad de entrecruzado, el contenido de agua, la capacidad de hinchamiento y el tamaño de poro en la red polimérica decrece. El etilenglicol diglicidil éter (Figura 1.7) es un entrecruzante para polímeros con grupos amino y carboxilo, es un compuesto que contiene dos grupos funcionales epoxi (éteres cíclicos constituidos

por un anillo de tres miembros) ambos localizados al final de cada molécula. Esos éteres son mucho más reactivos que otros éteres debido a su alta energía asociada a las considerables tensiones que existen en el anillo de tres miembros (Berger et al., 2004; Chiou & Li, 2002).

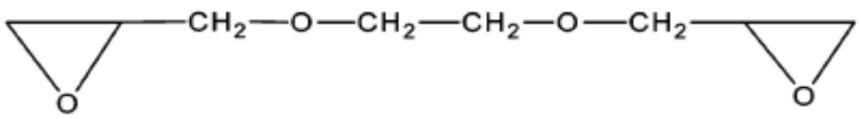


Figura 1.7. Estructura química del Etilenglicol diglicidil éter.

Para este tipo de agente entrecruzante la abertura del anillo epóxico ocurre simultáneamente con la reacción de entrecruzamiento. En el caso del quitosano y la xantana, la abertura del anillo epóxico y la interacción química de los grupos funcionales amino, carboxilo e hidroxi pueden ocurrir tanto en un medio ácido, como en un medio básico (Chiou & Li, 2002; Van, Sagle, Sharma, La, & Freeman, 2011). Los epóxidos son reactivos muy versátiles porque pueden reaccionar con una grupos nucleofílicos (ceden electrones) y forman una gran variedad de productos (Yurkanis, 2008).

El tripolifosfato de sodio (TPP), es un buen reticulante debido a sus propiedades multivalentes y a su inexistente toxicidad. Esta molécula contiene grupos fosfatos (Figura 1.8) capaces de interactuar con el quitosano mediante interacciones electrostáticas. Sin embargo, se ha demostrado que las moléculas de quitosano se unen de forma selectiva con el TPP generando varios complejos intra e intermoleculares, donde los sitios de unión (grupos amino) en la cadena de quitosano se unen a los iones hidroxilo que reducen la rigidez de la cadena, por otro lado, los iones tripolifosfóricos forman enlaces intramoleculares que pliegan las cadenas dando lugar a una fase sólida super densa, rica en polímeros, coexistente con su sobrenadante (Kaloti & Bohidar, 2010; Thein, Khine, & Naing, 2011), como se muestran en la Figura 1.9.

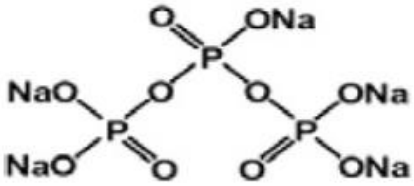


Figura 1.8. Tripolifosfato de sodio
Fuente: Joswiak et al; 2017

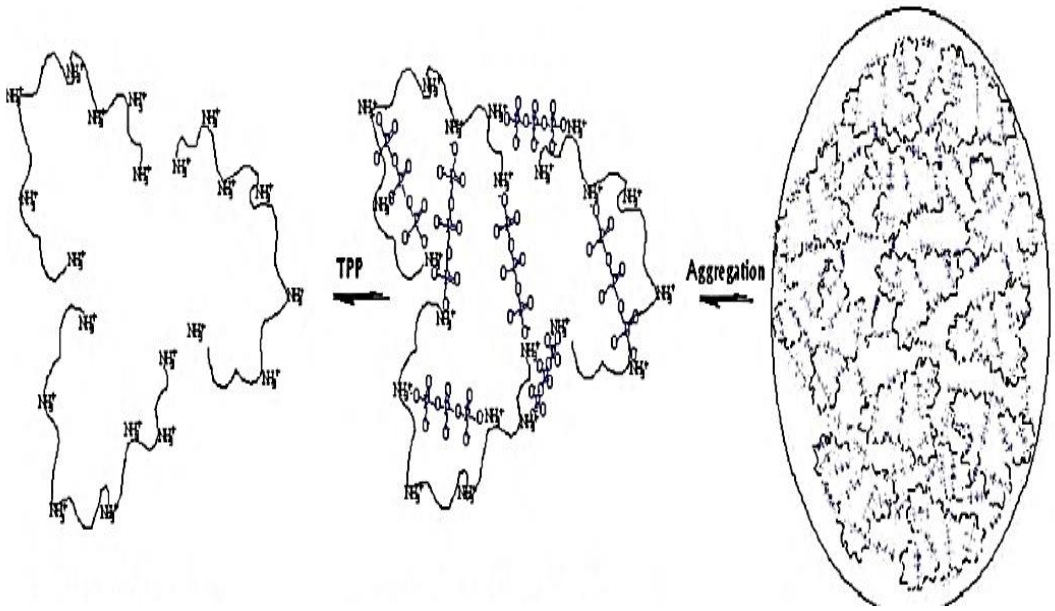


Figura 1.9. Enlace intermolecular entre el Q y TPP, Fuente Kaloti y Bohidar, 2010

1.9. Hidrogeles.

Un hidrogel es un material polimérico entrecruzado en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que se hincha en contacto con el agua, formando materiales blandos y elásticos, y que retiene una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse (Arredondo, Patiño, Londoño, & Echeverri, 2011).

Para poder sintetizar un hidrogel, además de los elementos normales de cualquier reacción de polimerización, tales como: el disolvente, monómero o monómeros y el iniciador, se puede necesitar de un agente entrecruzante, que va a ser el responsable de la estructura reticulada del gel. Los sólidos poliméricos son especialmente aptos para formar geles gracias a su estructura de largas cadenas. La flexibilidad de estas cadenas hace posible que se deformen para permitir la entrada de moléculas de disolvente dentro de su estructura tridimensional. Los geles se pueden clasificar en dos tipos, en función de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen (Arredondo *et al*., 2011)

Los geles físicos, presentan una red tridimensional formada por uniones que no son completamente estables. Generalmente, las uniones son del tipo de Van der Waals, muchos más débiles que las uniones covalentes. Estos geles dan origen a las mallas no entrecruzadas.

Geles químicos. Son aquellos en los que la red está formada a través de enlaces covalentes. Este tipo de enlace es muy fuerte y cuando se disocia conduce a la degradación del gel dando lugar a las mallas entrecruzadas (Arredondo *et al*., 2011).

Con respecto al hinchamiento, la diferencia fundamental entre polímeros entrecruzados y no entrecruzados reside en que, en los primeros, la entrada de líquido no puede separar las cadenas por estar químicamente unidas mientras que, en los segundos, la entrada de líquido puede desenmarañar las cadenas, separándolas, debido a que las fuerzas que las mantienen unidas son de origen físico.

La apariencia externa que tiene un gel depende de su proporción líquido-sólido. En el caso de los polímeros entrecruzados, los geles mantienen su aspecto de sólidos elásticos. Pero en el caso de polímeros no entrecruzados, a medida que aumenta la proporción de líquido se va pasando desde dicho aspecto de sólido elástico al de líquido viscoso (Spotti, 2013).

Los hidrogeles son de carácter hidrófilo debido a la presencia en la estructura de grupos solubles en agua (-OH, -COOH, -$CONH_2$, SO_3H), y son insolubles en agua por la existencia de una red polimérica tridimensional en su estructura, presentan una consistencia suave y elástica, la cual está *determinada* por el monómero hidrófilo de partida y la baja densidad de entrecruzamiento del polímero y se hinchan en agua aumentando considerablemente su volumen hasta alcanzar un equilibrio químico-físico, pero sin perder su forma. La forma no hidratada se denomina xerogel (Lárez, 2008; Spotti, 2013).

Aquellos hidrogeles que contienen grupos hidrófilos en su estructura se hinchan en mayor grado que aquellos que contienen grupos hidrófobos, los cuales se colapsan en presencia de agua, minimizando su interacción con las moléculas de agua y dando como resultado hidrogeles mucho menos hinchados (Arredondo et al., 2011; Spotti, 2013).

Algo que puede afectar el hinchamiento es la relación de entrecruzamiento, que se define como la relación entre los moles del agente entrecruzante y los de las unidades repetidas del monómero. A mayor entrecruzamiento, mayor cantidad de agente entrecruzante es incorporado en la estructura del hidrogel. Los hidrogeles muy entrecruzados tienen una estructura más compacta y se hinchan mucho menos comparándolos con el mismo hidrogel con un entrecruzamiento menor (Spotti, 2013).

El proceso de entrecruzamientoes es una unión real de conexión entre dos o más segmentos de las mismas cadenas o de diferentes cadenas. La red tridimensional del polímero es estabilizada por el agente reticulante el cual puede presentar enlaces covalentes, cargas complejas, enlaces de hidrógeno, van der Waals o interacciones hidrófobas. El grado de entrecruzamiento de un hidrogel determina sus propiedades de hinchamiento y, por tanto, su aplicabilidad (Berger et al., 2004).

1.10. Técnicas de caracterización.

Técnicas como: porcentaje de humedad, punto de carga cero, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, Método de Brunauer-Emmet-Teller, peso molecular por viscosimetría capilar, entre otros, permiten identificar los grupos funcionales del material, morfología, área superficial, tamaño de poro etc.

1.10.1. Porcentaje de humedad.

La humedad es una variable física definida como la cantidad de agua absorbida en un sólido, que depende de la afinidad del material por el agua. La determinación del contenido de humedad de materiales poliméricos como los hidrogeles permite clasificarlos dependiendo de su capacidad para absorber agua, dentro de las siguientes categorías: hidrogel de hinchamiento bajo (20-50%), de hinchamiento medio (50-90%), de hinchamiento alto (90-99.5%) o superabsorbente (> 99.5) (Kamoun, Chen, Mohy, & Kenawy, 2015).

1.10.2. Espectroscopía de infrarroja.

La espectroscopía infrarroja es una técnica analítica ampliamente utilizada que permite la identificación y semi-cuantificación de los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados. (Piqué & Vázquez, 2012).

1.10.3. Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM), permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos generando información morfológica del material analizado (Chen, Liu, Chen, & Chen, 2008).

1.10.4. Método de Brunauer-Emmet-Teller.

El método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) se basa en considerar las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas, que son de naturaleza física, hacen que el método sólo sea aplicable a fenómenos de adsorción física. Se incluyen en todos los casos en los que las moléculas del adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica, es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula. Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida (Y. M. Vargas et al., 2008).

1.10.5. Punto de carga cero.

El pH al cual la carga neta total en la superficie de un material adsorbente es cero se define como el punto de carga cero (PCC). A este pH, la cargas positivass y negativas de la superficie son iguales; es decir, la carga es neutra, a pH´s más altos que el PCC en la solución la superficie de sorbente está cargada negativamente y podría interactuar con especies de metal positivo mientras que a pH´s más bajo que PCC, la superficie sólida está cargada positivamente y podría interactuar con especies negativas (Amaringo & Hormaza, 2013; Babić, Milonjić, Polovina, & Kaludierović, 1999; Fiol & Villaescusa, 2009; Franks & Meagher, 2003; Menéndez, Illán-Gómez, y León, & Radovic, 1995).

1.10.6. Determinación del peso molecular del PVA.

La viscosimetría de soluciones diluidas se relaciona con la medida de la habilidad propia de un polímero para aumentar la viscosidad de un disolvente a una temperatura determinada; es decir, se define como la medida de la capacidad de una molécula para aumentar la viscosidad de un disolvente en ausencia de interacciones intermoleculares

y se relacion con el peso molecular del polímero (Giraldo, 2015; Kasaai, 2006; Rinaudo, 2006; Yamakawa, 2001).

1.11. Estado del arte.

El flúor es uno de los componentes más abundantes que se encuentran en las aguas subterráneas en todo el mundo y crea un problema importante en el suministro de agua potable segura. La presencia generalizada de flúor por encima del límite prescrito en el agua subterránea destinada al consumo humano ha causado problemas de salud multidimensionales (Bansiwal *et al*., 2009). Por tal razón los métodos biológicos que se emplean para la remoción de iones fluoruro a adquirido una gran importancia sobre todo por el costo-beneficio que se obtiene.

Entre los diferentes métodos para eliminar F^- del agua, la adsorción es la más utilizada, en la cual es importante considerar la capacidad de adsorción y los aspectos económicos (Deng, Liu, Huang, & Sun, 2016). Los estudios sobre la desfluorización del agua consideran diferentes adsorbentes, entre los que se incluyen a la fluorapatita (FAP) modificada con calcita (Deng et al., 2016), la alúmina activada (Chatterjee & De, 2014), polvos de hoja (Bharali & Bhattacharyya, 2015) bockcita de titanio enriquecida, (Kamal, Krishnan, Regina, Saraswathy, & Karthik, 2015), óxido férrico (Nur *et al*., 2014), caliza en polvo (Gogoi & Dutta, 2016) y Helecho de agua (Zazouli *et al*., 2014).

En 2011, Miretzky y Cirelli sintetizaron quitosano para la adsorción de iones F^- del agua potable, y observaron que los iones cloruro, bicarbonato, carbonato y sulfato compiten con los iones F^- en el proceso de adsorción.

Kusrini y col., en 2015 utilizaron un complejo de quitosano modificado con praseodimio, encontrando que la eliminación de iones fluoruro depende del pH de la solución, la concentración de la solución, el tipo de aniones competidores, y la afinidad adsorbente, obteniendo una masa óptima de praseodimio en quitosano para la adsorción de iones

F^- del 15% en peso, con un porcentaje de adsorción del 72%. Los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de Langmuir con una capacidad de adsorción máxima (qmáx) de 15.87 mg g^{-1}, y en el estudio cinético los datos se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden con una capacidad máxima de adsorción (qmáx) de 8.20 mg g^{-1}.

Shen y col., en 2016 sintetizaron quitosano con Ca^{2+} el cual obtuvo una alta eficiencia de desfluoración en un amplio rango de pH de 3 a 12, la presencia de iones coexistentes no representó una competencia considerable para la adsorción de iones F^- en agua de campo, proponiendo como posible mecanismo principal de adsorción el intercambio iónico y el intercambio por interacciones electrostáticas apoyado por la presencia de grupos amino protonados de la matriz de quitosano en condiciones ácidas.

En 2016, Jingfang y col., incorporaron Ce (III) al quitosano para la remoción de iones F^- encontrando que un aumento de la dosis del adsorbente mejoró la eliminación de iones F^-, por otro lado, el aumento de la concentración inicial de iones F^- disminuyó la adsorción. El pH óptimo para la adsorción fue de 3 o menos. La presencia de aniones coexistentes como PO^{3-}_4, CO^{2-}_3, SO^{2-}_4 y Cl^- interfirió en el proceso de adsorción de iones F^-.

Pandi y col., en 2017, sintetizaron quitosano modificado con hidrotalcita revestido de óxido de hierro magnético para la remoción de iones F^-, obteniendo una capacidad de adsorción de 0.0050 mg kg^{-1}. Los datos experimentales siguieron el modelo de la isoterma de Lagmuir. La sorción de fluoruro es de naturaleza espontánea y endotérmica. El mecanismo de sorción es por intercambio iónico y complejación.

Zhang y col., en 2017 desarrollaron membranas de quitosano con zirconio y óxido de grafeno las cuales mostraron que la eliminación de iones F^- fue eficaz en un amplio

rango de pH de 3–11, con una disminución en la capacidad de adsorción de 11.16 a 1.64 mg g^{-1} cuando la dosis de las membranas se incrementó de 1.0 a 8.0 g L^{-1}.

Akbari y col., en 2018, utilizaron quitosano a diferentes pesos para remover iones F^- del agua a diferentes concentraciones con un pH de 7. La eliminación de iones F^- mejoró a medida que aumentó la dosis de quitosano, con un tiempo de contacto de 180 min y una concentración inicial de F^- de 5 mg L^{-1}, con una eficiencia de remoción del 12.8% para una concentración de adsorbente de 1 g L^{-1} y aumentó al 87% con una dosis de adsorbente de 5 g L^{-1}. Los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de Langmuir y al modelo de pseudo-segundo orden con valores de correlación para ambos de 0.997.

2. METODOLOGÍA

A continuación, se describe la metodología seguida para el desarrollo de la investigación.

2.1. Zona de estudio

Para un adecuado desarrollo de este proyecto de investigación; así como, la obtención de resultados confiables en la cuantificación de iones fluoruros en agua de pozo pertenecientes a seis municipios del Estado de México (El Oro, San Felipe del Progreso, Cuautitlán Izcalli, Tenango del Valle, Toluca y Zumpango de Ocampo), fue necesario la gestión de actividades de muestreo y el desarrollo de las técnicas experimentales en laboratorio.

En el Estado de México se encuentran nueve acuíferos (1501 Valle de Toluca, 1502 Ixtlahuaca-Atlacomulco, 1503 Polotitlán, 1504 Tenancingo, 1505 Villa Victoria-Valle de Bravo, 1506 Chalco-Amecameca, 1507 Texcoco, 1508 Cuautitlán-Pachuca, 1509 Temascaltepec), que son los que alimentan a la zona subterránea del Estado. De estos acuíferos, cinco (1501, 1502, 1504, 1505 y 1508), son los que alimentan la zona subterránea de los municipios de Toluca, El Oro, San Felipe del Progreso, Tenango del Valle, Cuautitlán Izcalli y Zumpango de Ocampo. Los sitios de muestreo en cada municipio se escogieron en base al volumen de extracción.

2.2. Análisis de iones fluoruro en el agua

La recolección, transporte y almacenaje de las muestras se realizado mediante el procedimiento establecido en la norma NOM-230-SSA1-2002, también se realizó la medición de parámetros *in situ* (pH, conductividad eléctrica, temperatura, oxígeno disuelto, ORP y STDs) con un potenciómetro multiparamétrico marca Thermo Scientific Orion Star modelo A329 alcalinidad y acidez. La cuantificación de iones fluoruro se

llevo a cabo de acuerdo a la norma NMX-AA-077-SCFI-2001, donde se establece el método potenciométrico.

2.3. Determinación de parámetros fisicoquíquímicos en el agua subterránea.

Adicionalmente a la determinación iones fluoruro y parámetros *in situ*, se realizó la cuantificación de dureza, iones cloruro, cloro libre, bicarbonatos, nitratos, sulfatos, fosfatos, nitrógeno amoniacal, DBO y DQO (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Métodos analíticos para la cuantificación de parámetros fisicoquímicos.

Determinación	Método	Referencia
Temperatura	In situ	NMX-AA-007-SCFI-2000
pH	In situ	NMX-AA-008-SCFI-2016
Conductividad eléctrica	In situ	NMX-AA-093-SCFI-2000
Cloruros	Mediante titulación con nitrato de plata 0.01 N, indicador cromato de potasio al 5%.	NMX-AA-073-SCFI-2001
Cloro libre	Mediante titulación con solución SAF, solución amortiguadora de fosfato y solución DFD.	NMX-AA-108-SCFI-2001
Alcalinidad	Mediante titulación con ácido sulfúrico 0.02 N e indicador anaranjado de metilo	NMX-AA-036-SCFI-2001
Dureza	Mediante titulación con solución EDTA 0.01 M, indicador negro de eriocromo T.	NMX-AA-072-SCFI-2001
STD	In situ	NMX-AA-034-SCFI-2015
OD	In situ	NMX-AA-012-SCFI-2001
ORP	In situ	NMX-AA-008-SCFI-2011
HCO^{-}_{3}	APHA. Method 4500-P: Standard Method for the Examination of Water.	
NO^{-}_{3}	Método especrofotométrico	NMX-AA-079-SCFI-2001
NH^{+}_{4}	Método especrofotométrico Método	NMX-AA-154-SCFI-2011
SO^{-2}_{4}	especrofotométrico	
PO^{-3}_{4}	Método especrofotométrico	NMX-AA-029-SCFI-2001
DQO	Método especrofotométrico	NMX-AA-030-scfi-2001
DBO	Método electrométrico	NMX-AA-028-SCFI-2001

SAF: sulfato ferroso amoniacal hexahidratado; DFD: Oxalato de N, N-dietil-p-fenilendiamina; EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético

Para cada uno de los parámetros a cuantificar los reactivos que se utilizaron fueron: agua desionizada, nitrato de plata marca Fermont al 99.2% de pureza, ácido sulfúrico marca Jalmer al 98.0% de pureza, anaranjado de metilo marca J.T. Baker, eriocromo

negro T marca J.T. Baker, sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (SAF) marca J.T. Baker al 100% de pureza, Oxalato de N,N-dietil-p-fenilendiamina (DFD) marca HACH, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) marca J.T. Baker al 100% de pureza y cromato de potasio marca Meyer 99.0% de pureza.

2.4. Análisis de Fluorescencia 3D

Este análisis se llevó a cabo mediante el procedimiento propuesto por Westerhoff *et al*. (2001) (Fuentes, Ramos, Jiménez, & Esparza, 2015). Para éste análisis se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo LS55. En la caracterización de las muestras se obtuvieron 45 espectros de emisión individuales, los cuales fueron registrados a las longitudes de onda de excitación (λexc) entre 200 y 420 nm y longitudes de onda de emisión (λem) entre 250 y 600 nm. Además, se obtuvieron tres tipos de análisis de fluorescencia: el primero pertenece al perfil de MEE, el segundo corresponde a los espectros de emisión y el tercero a los espectros sincronizados. Los perfiles de la MEE, así como los de exploración de la emisión, fueron hechos sobre un rango de longitudes de onda de excitación (λexc= 540 nm) y de emisión (λem= 200 nm). Las muestras de agua se analizaron a una concentración de 2 mg/L de DQO (ajustada por dilución) y con un valor de pH de 3, el cual se ajustó mediante la adición de ácido clorhídrico. A 290 nm, se colocó un filtro que se utilizó en todos los análisis con el fin de eliminar las interferencias de la luz del pico denominado Raleigh de segundo orden (segunda de Raleigh). Los perfiles de la matríz de exitación y emisión (MEE) fueron corregidos, al restar a todos los espectros la MEE del agua destilada (factor de corrección blanco) medida durante el análisis de las muestras con la finalidad de eliminar la interferencia que provocan los picos de Raman.

2.5. Análisis por espectrometría de emisión óptica de plasma inducido, o ICP

El análisis por ICP proporciona una rápida identificación y detección del contenido de trazas de metales en solución acuosa, como: Li, Na, Mg, K, Ca, Al, B, Ba, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, Sr, V, Zn, S, entre otros.

2.6. Sintetisis de hidrogeles a base de quitosano y poli (vinil alcohol) (Q-PVA)

Con la finalidad de eliminar los iones fluoruro del agua de pozo, se llevó a cabo, la sintetisis de hidrogeles a base de quitosano y poli (vinil alcohol) (Q-PVA), realizando pruebas de efecto del pH, caracterización del hidrogel por medio del cálculo del porcentaje de humedad, punto de carga cero, área superficial por el método BET, espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Así como, el ajuste a modelos cinéticos e isotérmicos, determinación de parámetros termodinámicos y mecanismo de adsorción, los cuales se presentan en el Anexo 2.

El peso molecular del PVA se calculó por viscosimetría, se preparó una solución madre de PVA (100 mL) a una concentración de 1.8 g/100, posteriormente se tomaron alícuotas de 10, 20 y 30 ml de la solución madre y se aforaron en 50 mL de agua destilada, de cada solución se tomaron 4.8 mL y se colocan en un viscosímetro marca Ostwald, para cada solución se tomó el tiempo que le llevo a la solución bajar del aforo superior al aforo inferior del bulbo del viscosímetro.

3. RESULTADOS

En la Figura 3.1 se presenta un mapa de georreferencia de los puntos de muestreo, el mapa se elaboró con ayuda del software ARGIS 10.4.1. Los pozos muestreados se ubican en los municipios de Toluca, Tenango del Valle, El Oro, San Felipe del Progreso, Cuautitlán Izcalli y Zumpango de Ocampo. Las coordenadas geográficas de los treinta y cuatro pozos muestreados se muestran en la Tabla 3.1, cabe mencionar que en dicha tabla se adicionron 8 puntos de muestreo, los cuales están ubicados en los municipios del Oro, Toluca y Metepec, analizados en temporada de estiaje en el año 2019.

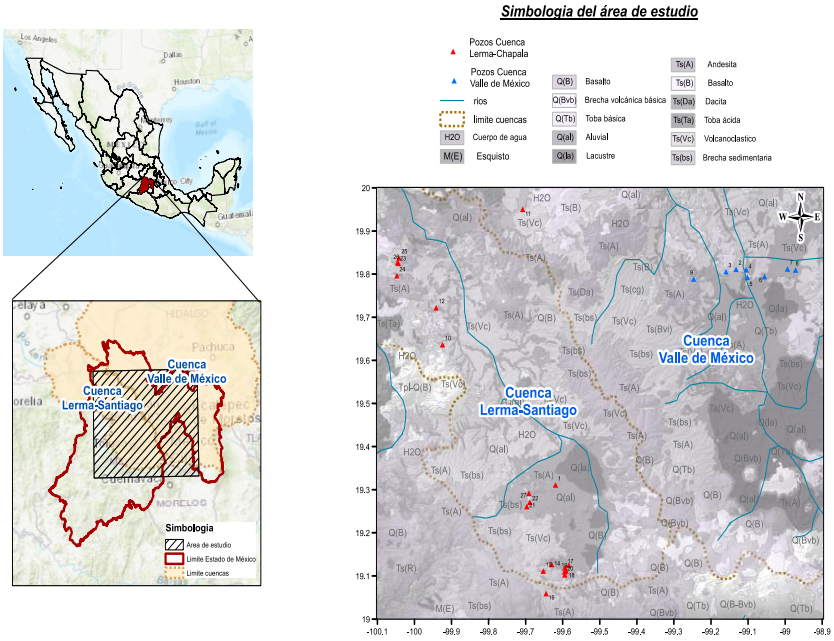


Figura 3.1. Georreferenciación de los puntos de muestreo

Tabla 3.1. Ubicación Geográfica de los sitios de muestreo

Punto de muestreo	Fecha de muestreo (dd/mm)	Coordenadas		Altitud (m)	Nombre del pozo	Ubicación
		Longitud W	Latitud N			
1	21-mar	99º37´9.60´´	19º18´39.53´´	2619	Pozo 3, San Lorenzo Tepaltitlán	Toluca
2	24-mar	99º 07´5.24´´	19º48´40.34´´	2251	Pozo San Juan Zitlaltepec	Zumpango de Ocampo
3	24-mar	99º09´33.96´´	19º48´20.17´´	2259	Pozo San José la Loma	Zumpango de Ocampo
4	24-mar	99º06´17.11´´	19º48´36.57´´	2257	Pozo 240	Zumpango de Ocampo
5	24-mar	99º06´06.50´´	19º47´33.43´´	2254	Pozo Tres, San Juan	Zumpango de Ocampo
6	24-mar	99º03´20.17´´	19º47´38.41´´	2263	Pozo Paseos del Lago	Zumpango de Ocampo
7	24-mar	98º59´36.89´´	19º48´42.24´´	2267	Pozo San Juan de Gpe.	Zumpango de Ocampo
8	24-mar	98º58´17.65´´	19º48´34.21´´	2274	Pozo Hermes	Zumpango de Ocampo
9	24-mar	99º14´47.08´´	19º47´18.3´´	2337	Pozo San Francisco Tepojaco	Cuautitlán Izcalli
10	27-mar	99º55´26.57´´	19º28´11.04´´	2550	Pozo San Agustín	San Felipe del Progreso,
11	27-mar	99º42´27.61´´	19º57´1.05´´	2570	Pozo San Felipe del Progreso	San Felipe del Progreso
12	27-mar	99º56´28.01´´	19º43´20.26´´	2570	Pozo 1	San Felipe del Progreso
13	28-mar	99º35´00´´	19º07´30´´	2593	Pozo Santiago Cuauxustenco	Tenango del Valle
14	28-mar	99º37´46.05´´	19º7´35.89´´	2720	Pozo San Fco. Putla	Tenango del Valle,

Tabla 3.1. Continuación.

Punto	Fecha	Coordenadas	Altitud	Nombre del pozo	Ubicación

de muestreo	de muestreo			(m)		
	(dd/mm)	Longitud W	Latitud N			
15	28-mar	99º39´7.45´´	19º 6´41.43´´	2852	Pozo San Miguel Balderas	Tenango del Valle
16	28-mar	99º38´40.33´´	19º3´32.80´´	2774	Pozo San Pedro Tlanixco	Tenango del Valle
17	28-mar	99º35´37.05´´	19º07´08.49´´	2616	Pozo Orizaba	Tenango del Valle
18	28-mar	99º35´26.03´´	19º6´43.27´´	2610	Pozo León Guzmán	Tenango del Valle
19	28-mar	99º35´41.96´´	19º06´35.04´´	2615	Pozo Piña Chang	Tenango del Valle
20	28-mar	99º35´39.00´´	19º06´09.61´´	2660	Pozo San Pedrito	Tenango del Valle
21	24-may	99 º41´48.05´´	19º15´38.52´´	2749	Pozo Cuaunzontle, San Buenaventura	Toluca
22	24-may	99º41´19.58´´	19º16´15.37´´	2724	Pozo Los Arbolitos Tres, San Buenaventura	Toluca
23	26-may	100º 02´42´´	19º9´37.20´´	2830	Pozo Agua Escondida	El Oro
24	26-jun	100º 2´49.95´´	19º47´45.85´´	2650	Pozo Tapaxco	El Oro
25	26-jun	100º02´30.93´´	19º50´15.35´´	2570	Pozo Venta del Aire	El Oro
26	26-jun	100º49´37.20´´	19º49´30.10´´	2585	Pozo Tultenango	El Oro
27	17-ago	99º41´28.36´´	19º17´28.67´´	2709	Pozo El Trigo, San Mateo Oxtotitlán	Toluca
28	29-mar	100º8´23.8´´	19º47´37.03´´	2839	Manantial 1	El Oro
29	29-mar	100º8´26.52´´	19º47´1.60´´	2884	Manantial 2	El Oro
30	29-mar	100º7´51.22´´	19º47´19.79´´	2870	Manantial 3	El Oro
31	29-mar	100º08´19.9´´	19º47´39.9´´	2842	Planta Pot. Ent. y Sal.	El Oro

La discusión y los resultados obtenidos del análisis y cuantificación de iones F^-, parámetros fisicoquímicos (Temperatura, pH, CE, Cl^-, Cloro libre, Alcalinidad, Dureza, HCO^-_3, SO^{-2}_4, NO^-_3, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ y K^+); así como, el diagrama de Gibbs, la correlación de iones F^- con los parámetros fisicoquímicos, la distribucipon espacial de CE, F^- y HCO^-_3, y el diagrama de Piper, de las 27 muestras, que se analizaron en temporada de estiaje del año 2017 se muestran en el Anexo 1.

Con la finalidad de corroborar los datos obtenidos en el muestreo del año 2017 (Anexo 1), se llevó a cabo un segundo muestreo en el año 2019, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2. Con estos últimos datos obtenidos se está redactando un tercer artículo en el que se reportarán los procesos hidrogeoquímicos presentes y la identificación de materia orgánica por fluorescencia 3D (Figura 3.2) en la zona de estudio.

Tabla 3.2. Cuantificación de parámetros fisicoquímicos muestreo 2019

No.	F^-	Cl^-	SO^{-2}_4	PO^{-3}_4	NO^-_3	HCO^-_3	NH^+_4	DQO	DBO
	(mg L^{-1})								
2	0.99	88.90	72.00	0.00	6.30	73.59	0.02	33.00	N/D
3	1.10	64.70	44.00	0.00	7.80	63.00	0.04	0.35	N/D
4	0.67	22.20	68.00	0.00	9.20	51.00	0.04	1.10	N/D
5	0.69	111.20	109.00	0.00	4.20	82.00	0.04	3.70	N/D
16	0.10	16.20	7.00	7.00	6.20	52.00	0.00	0.00	0.00
18	0.25	12.50	13.00	18.90	1.40	82.00	0.02	0.00	0.00
19	0.17	16.20	7.00	6.00	7.80	87.00	0.00	0.00	0.00
20	1.43	16.00	28.00	33.70	12.00	76.00	0.00	1.00	0.00
23	0.21	12.10	26.00	33.00	2.50	227.00	0.00	0.00	0.00
24	0.09	12.10	6.00	3.20	2.20	131.00	0.00	0.00	0.00
25	0.29	10.10	8.00	3.90	6.60	201.00	0.00	0.00	0.00
26	0.19	10.50	9.00	3.40	5.60	211.00	0.00	0.00	0.00
28	0.07	14.20	11.00	1.10	5.20	64.00	0.00	6.10	0.00
29	0.06	12.10	11.00	0.90	2.50	56.00	0.00	6.90	0.00
30	0.06	46.40	10.00	0.00	14.00	71.00	1.30	5.80	N/D
31	0.07	46.40	8.00	0.00	12.10	65.00	0.10	1.70	N/D
32	0.08	40.10	10.00	0.00	5.80	71.00	-0.40	3.40	N/D

Tabla 3.2. Continuación…

No.	Flujo	Prof.	T	pH	CE	Alcalinidad	Acidez	DUREZA	ORP	OD	STD
	(L s^{-1})	(m)	(°C)		(µS cm^{-1})	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})	mV	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})
2	76	110	25	7.7	130	60	0	114.0	16.4	8.2	615
3	10-11	106	25	7.5	1530	52	0	96.0	29.2	5.8	764
4	50	90	25.2	7.5	1123	45	0	446.0	30.3	6.4	559
5	23.9	120	25	7.4	1508	67	0	227	34.9	8.0	740
16	300	20	18.8	7.4	111	43	5.0	30.0	46	6.5	55
18	17.0	100	15.2	7.5	169	67	5.0	42.0	-13	5.4	83
19	30-35	300	16.1	7.6	178	71	5.0	48.0	-18.4	6.2	87
20	2.8	2.0	12.4	7.9	279	62	7.0	71.0	-38.8	8.0	138
23	15	200	20.4	7.5	407	186	0	125.0	-13.4	7.8	202
24	25	115	24.9	7.2	204	107	6.0	61.0	7.8	4.8	100
25	31.34	140	23.1	7.4	302	165	9.0	81.0	-6.7	4.8	149
26	25	200	24.9	7.5	335	173	0	103.0	-12.2	4.8	165
28	ND	ND	18.0	8.8	125	53	0	60.0	-81.6	7.8	62
29	ND	ND	17.6	8.7	124	46	0	53.0	-79.1	7.2	62
30	ND	ND	15.4	6.6	277	58	32.0	85.0	45.7	5.9	138
31	ND	ND	16.4	7.0	216	53	9.0	105.0	16.4	7.0	106
32	ND	ND	20.5	6.7	197	58	14.0	100.0	45.1	7.0	97

Tabla 3.2. Continuación…

No.	Li	Na	Mg	K	Ca	Al	B	Ba	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	Pb	Si	Sr	V	Zn	S
	(mg L^{-1})																			
2	0.05	229.4	12.30	19.80	17.65	0.01	0.78	0.07	0.01	0.04	0.19	0.01	0.02	0.17	0.03	35.98	0.28	0.14	0.04	21.32
3	0.04	185.1	13.40	17.60	20.49	0.01	0.79	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.03	0.05	0.02	37.77	0.30	0.08	0.02	12.93
4	0.06	176.1	18.70	22.40	25.77	0.01	0.69	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.02	38.23	0.46	0.05	0.01	18.03
5	0.07	234.3	26.10	21.60	32.82	0.01	0.97	0.10	0.01	0.01	0.21	0.03	0.02	0.35	0.02	40.91	0.53	0.02	0.01	28.00
16	0.01	7.60	3.90	4.80	5.08	0.0	0.04	0.00	0.0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.10	0.02	29.99	0.06	0.01	0.01	1.07
18	0.00	13.40	6.40	3.60	7.12	0.01	0.05	0.02	0.01	0.26	0.15	0.00	0.02	0.37	0.02	29.97	0.06	0.01	0.03	4.13
19	0.01	12.90	7.40	3.10	8.26	0.02	0.05	0.01	0.01	0.26	0.00	0.00	0.01	0.23	0.02	27.18	0.09	0.02	0.05	2.10
20	0.07	18.60	6.30	3.90	21.00	0.01	0.04	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.01	0.97	0.02	21.63	0.09	0.13	0.03	8.95
23	0.02	32.50	12.70	9.60	32.80	0.01	0.01	0.10	0.01	0.14	0.00	0.00	0.02	0.19	0.02	37.16	0.37	0.02	0.03	8.80
24	0.01	13.50	8.40	4.80	14.2	0.01	0.03	0.02	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	0.12	0.02	29.80	0.15	0.01	0.05	1.18
25	0.01	28.25	9.22	7.38	19.08	0.01	0.01	0.06	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.05	0.02	37.16	0.20	0.03	0.06	2.11
26	0.01	27.03	10.95	8.77	25.34	0.00	0.02	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.10	0.02	37.61	0.27	0.02	0.04	3.24
28	0.00	4.44	4.13	1.80	9.34	0.04	0.00	0.01	0.02	0.04	0.00	0.00	0.01	0.21	0.02	16.58	0.24	0.00	0.11	1.33
29	0.00	4.93	4.82	2.18	10.51	0.04	0.00	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.01	0.08	0.02	19.59	0.27	0.00	0.12	1.41
30	0.00	3.94	3.43	1.41	8.17	0.04	0.00	0.01	0.01	0.05	0.00	0.00	0.01	0.34	0.00	13.57	0.20	0.00	0.09	1.24
31	0.00	5.11	4.33	1.24	14.13	0.03	0.00	0.05	0.02	0.05	0.01	0.00	0.00	0.59	0.00	5.00	0.20	0.00	0.03	3.49

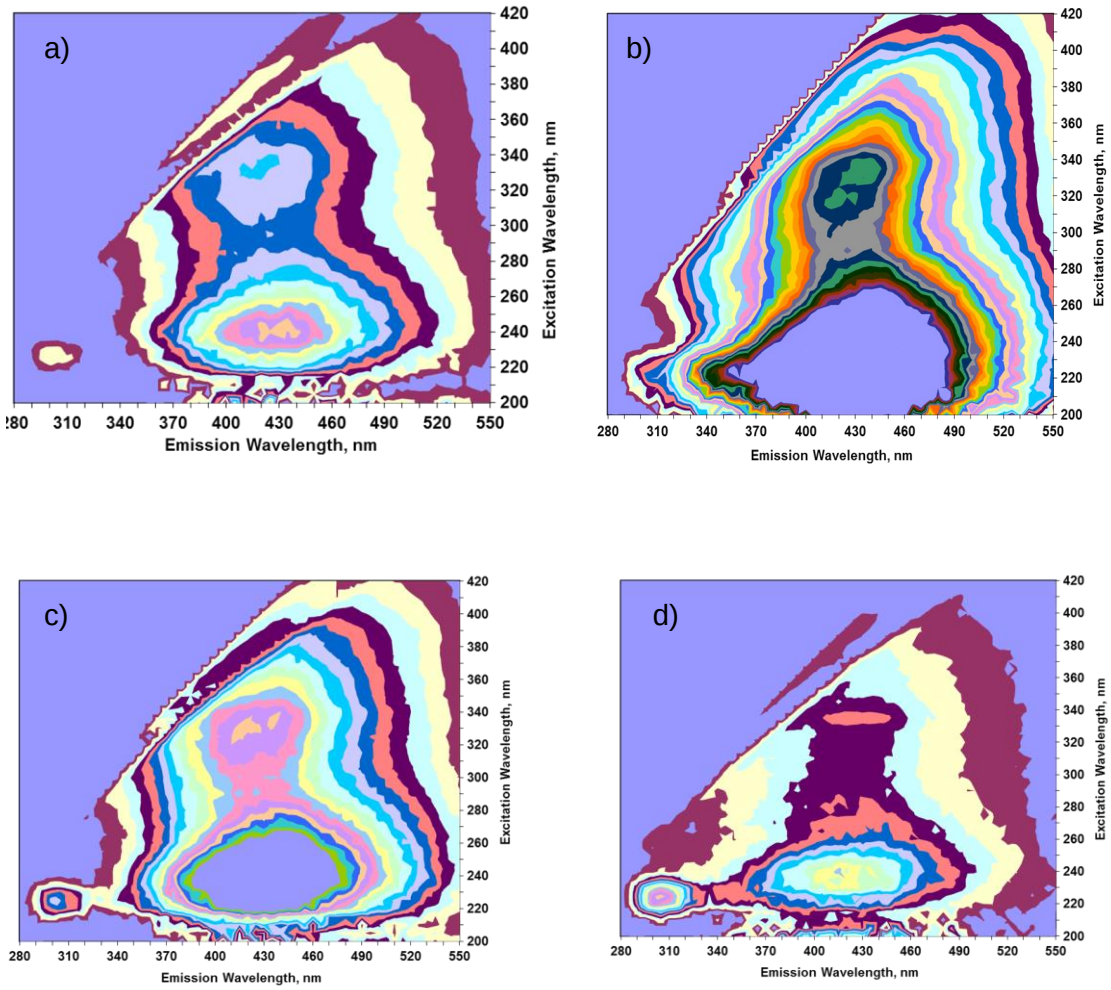


Figura. 3.2. Análisis de Fluorescencia 3D, matriz de exitación y emisión; a, b y c) Zumpango; d) Tenango de Valle

Los resultados de la síntesis de los hidrogeles, pruebas de adsorción, caracterización del hidrogel, ajustes a modelos cinéticos e isotérmicos, parámetros termodinámicos y mecanismo de adsorción se encuentran en el Anexo 2.

De acuerdo con los análisis realizados, la concentración de iones F- no excede el límite máximo permisible (1.5 mg L^{-1}, NOM-127-SSA1-1994) por lo que no se considero necesario realizar una propuesta de remoción. Sin embargo, se síntetizaron cuatro hidrogeles a base de quitosano, con buena capacidad de remoción de iones F^- del

agua, los cuales pueden ser utilizados para realizar pruebas de adsorción en muestras reales (Anexo 2).

Como parte de la caracterización de los hidrogeles se determinó el punto de carga cero (PCC) y el peso molecular del PVA. En la Figura 3.3 se observar un valor de 7.4, cuando el pH de la solución es menor al PCC del material su carga total será positiva, por otro lado, si el pH de la solución es mayor la superficie del hidrogel tendrá una carga negativa (Franks & Meagher, 2003).

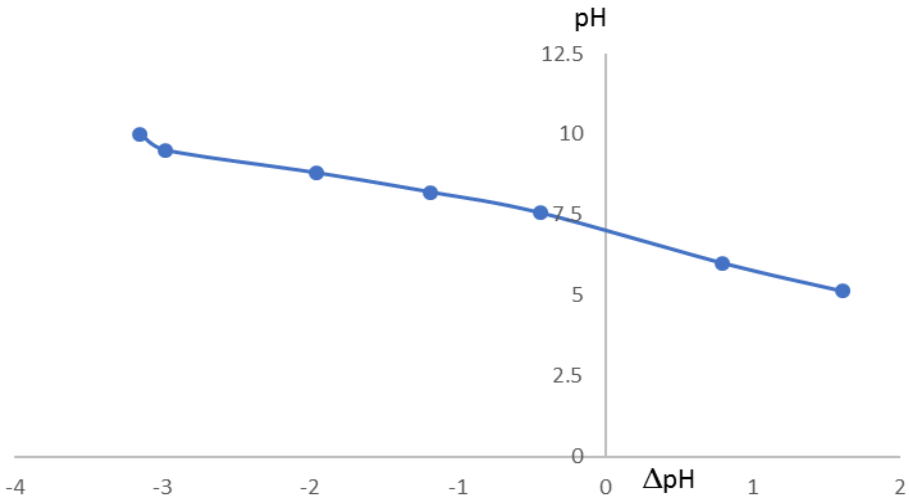


Figura 3.3. Punto de carga cero de hidrogel Q-PVA NaOH-TPP

El cálculo del peso molecular del PVA se llevó a cabo mediante la ecuación de Straudinger. El alcohol polivinílico tiene grados diferentes basándose en su viscosidad, es decir, una viscosidad ultra baja se encuentra entre 13,000-23,000 g mol^{-1}, una viscosidad baja está entre 31,000-50,000 g mol^{-1}, una viscosidad media se encuentra entre 85,000-124,000 g mol^{-1} y una viscosidad alta está entre 46,000-186,000 g mol^{-1} (Zaragoza, 2003).

Después de realizar los cálculos correspondientes se obtuvo un peso molecular de 13305.62 g mol^{-1}, con este resultado y de acuerdo a la clasificación de Zaragoza (2003)

se puede suponer que el PVA se encuentra dentro de la clasificación de polímero de viscosidad ultra baja.

4. CONCLUSIONES GENERALES

El agua subterránea en la cuenca Lerma Chapala es neutra a ligeramente alcalina y en la cuenca Valle de México en su mayoría es alcalina.

El alto contenido de iones bicarbonatos, en ambas cuencas, puede estar asociado a un proceso de alteración de silicatos, provenientes de los minerales de feldespato. La fuente de iones Cl- podrían haber sido derivada de actividades antropogénicas, debido a que el valor más alto de STD, se encontró en la cuenca del Valle de México.

Los valores altos de STD también pueden estar relacionados con un proceso de intercambio iónico y actividad agrícola.

El alto contenido de iones F^- en la cuenca Lerma-Chapala alcanzó los 1.31 mg L^{-1}. En la cuenca Valle de México el valor más alto fue 1.056 mg L -1 (25% de las muestras).

El agua del acuífero de la cuenca Lerma-Chapala es del tipo Ca-HCO^-_3 y el agua de los pozos de la cuenca Valle de México, del tipo Na-HCO^-_3 y Ca-HCO^-_3.

La fuente de iones F^- puede ser la contaminación del suelo como consecuencia del uso de fertilizantes y pesticidas fosfatados que se lixivian hacia el acuífero. A la fecha no se tiene registro del riesgo a la salud por exposición al F^-.

La capacidad de adsorción de iones fluoruro de las perlas de hidrogel de Q-PVA NaOH TPP fue de 14.3 mg g^{-1} a pH 5, 11.9 mg g^{-1} a pH 6 y 13.4 mg g^{-1} a pH 7, y un porcentaje de remoción de 14.6%, 13.3% y 14.1% respectivamente.

CONCLUSIONES GENERALES

Los materiales sintetizados se consideran de hinchamiento alto con 98.6% de humedad, punto de carga cero a pH de 7.4, estructura altamente porosa y de naturaleza mesoporosa.

Los datos experimentales se ajustaron a la isoterma de adsorción de Freundlich a pH 7 a 30ºC con una R^2 de 0.99 y una X^2 de 0.74, describiendo un proceso de fisisorción que se lleva a cabo en multicapas, con un mecanismo de adsorción electrostático.

El estudio cinético muestró que la cinética de adsorción sigue el modelo de pseudo-segundo orden a pH 7 y 50ºC, con R^2 de 0.99 y una SSE de 0.0I. El estudio termodinámico muestra un proceso de naturaleza espontánea y endotérmica de la adsorción de flúor.

5. FUENTES CONSULTADAS

Agouborde, L. I. (2008). *Remoción de metales pesados por medio de adsorbentes no convencionales*. Universidad de la Frontera, Temuco, Chile.

Alarcón, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H. B., Gutierrez, M., Reyes, V. M., … Sracek, O. (2013). Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials*, *262*, 960–969. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005

Amaringo, F., & Hormaza, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes, 27–36.

Amaya, Á. (2015). *Evaluación hidrogeoquímica e hidroquímica de la subcuenca del rio aranchacal*. Universidad del Salvador, Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Retrieved from http://ri.ues.edu.sv/8237/1/Evaluación hidrogeoquímica e hidroquímica de la subcuenca del río Aranchacal.pdf

Appleyard, S., Wong, S., Willis, B., Angeloni, J., & Watkins, R. (2004). Groundwater acidification caused by urban development in Perth, Western Australia: source, distribution, and implications for management. *Soil Research*, *42*(6), 579–585. https://doi.org/10.1071/sr03074

Árcega, I. (2010). *“ Caracterización Hidrogeoquímica del Acuífero del Valle de Villa Hidalgo , San Luis Potosí , México ”, Maestría*. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Arredondo, A., Patiño, J. F., Londoño, M. E., & Echeverri, C. E. (2011). Matríz a partir de un hidrogel de Alcohol Polivinílico (PVA) combinada con sulfadiazina de platacon potencial aplicación en el manejo y control de la sepsis en heridas dérmicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, *12*(4), 178–187.

Ayala, A., Colina, M., Molina, J., Vargas, J., Rincón, D., Medina, J., … Cárdenas, H. (2014). Evaluación de la actividad antifúngica del quitosano contra el hongo

Mycosphaerella Fijiensis Morelet que produce la Sigatoka negra que ataca el plátano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, *15*(6), 312–338.

Babić, B. M., Milonjić, S. K., Polovina, M. J., & Kaludierović, B. V. (1999). Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, *37*(3), 477–481. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4

Baker, M. I., Walsh, S. P., Schwartz, Z., & Boyan, B. D. (2012). A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, *100 B*(5), 1451–1457. https://doi.org/10.1002/jbm.b.32694

Bansiwal, A., Thakre, D., Labhshetwar, N., Meshram, S., & Rayalu, S. (2009). Fluoride removal using lanthanum incorporated chitosan beads. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *74*(1), 216–224. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.07.021

Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. A., & Gurny, R. (2004). Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *57*(1), 19–34. https://doi.org/10.1016/S0939-6411(03)00161-9

Betancourt, A., Irigoyen, M. E., Mejía, A., Zepeda, M., & Sánchez, 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 fluoruración de la sal. *Revista de Investigacion Clinica*, *65*(3), 237–247. https://doi.org/10.1016/j.molonc.2014.09.008

Bharali, R. K., & Bhattacharyya, K. G. (2015). Biosorption of fluoride on Neem (Azadirachta indica) leaf powder. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *3*(2), 662–669. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.007

Bhatnagar, A., Kumar, E., & Sillanpää, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal*, *171*, 811–849. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.028

Bisinella, F., Nivaldo, A., Borda, C. E., Ribeiro, C., Espinoza, F. R., Beramasco, R., & Curvelo, N. (2016). Monolayer-multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, *284*,

1328–1341. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.085

Blarasin, M., Cabrera, A., Matteoda, E., Felizzia, J., Maldonado, L., Bécher, F. N., & Giuliana, J. (2014). *Cuadernos de estudios de aguas subterráneas. El agua subterránea y la actividad ganadera-tambera*. https://doi.org/10.13140/2.1.3652.3846

Borch, T., Kretzschmar, R., & Kappler, A. (2010). Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics - Environmental Science & Technology (ACS Publications). *Environmental Science & Technology*, *44*, 15–23. https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200020032x

Burkart, R., & Stoner, D. (2008). Chapter 7 . Nitrogen in Groundwater Associated with. In J. L. H. and R. F. Follet (Ed.), *Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management* (pp. 177–202). Lincoln, Nebraska. Retrieved from http://digitalcommons.unl.edu/usdaarsfacpub

Chatterjee, S., & De, S. (2014). Adsorptive removal of fluoride by activated alumina doped cellulose acetate phthalate (CAP) mixed matrix membrane. *Separation and Purification Technology*, *125*, 223–238. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.055

Chen, A., Liu, S., Chen, C., & Chen, C. (2008). Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, *154*(1–3), 184–191. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.009

Chiou, M., & Li, H. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*, *93*(2), 233–248. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00030-4

Collazo, M. P., & Montaño, J. (2012). *Manual de Agua Subterránea* (1st ed.). Montevideo. https://doi.org/978-9974-594-09-8

CONAGUA. (2013). Estadísticas del Agua en México,Edición 2013. *CONAGUA*, 176. Retrieved from www.conagua.gob.mx

De La Cruz, D., Castillo, I., Arteaga, M., Cervantes, A., & Pinelo, P. (2013). Análisis de la concentración de fluoruro en aguas embotelladas de diferentes entidades

federativas de la República Mexicana Analysis of the concentration of fluoride in bottled water in different Mexican states. *Revista ADM*, *70*(2), 81–90. Retrieved from www.medigraphic.com/adm%0Awww.medigraphic.org.mx

Deng, L., Liu, Y., Huang, T., & Sun, T. (2016). Fluoride removal by induced crystallization using fluorapatite/calcite seed crystals. *Chemical Engineering Journal*, *287*, 83–91. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.011

Driss, S. B. (2010). *Aprovechamiento de hueso de aceituna. Biosorción de iones metálicos*. Universidad de Granada.

Dubey, S., Gopal, K., & Bersillon, J. L. (2009). Utility of adsorbents in the purification of drinking water: A review of characterization, efficiency and safety evaluation of various adsorbents. *Journal of Environmental Biology*, *30*(3), 327–332.

Fiol, N., & Villaescusa, I. (2009). Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, *7*(1), 79–84. https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0

Franks, G. V., & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *214*(1–3), 99–110. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00366-7

Fuentes, R. M., Ramos, J. A., Jiménez, M. C., & Esparza, M. (2015). Caracterización de la materia orgánica disuelta en agua subterránea del Valle de Toluca mediante espectrofotometría de fluorescencia 3D. *Rev. Int. Contam. Ambie*, *31*(3), 253–264.

Galicia, L., Molina, N., Oropeza, A., Gaona, E., & Juárez, L. (2011). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, *27*(4), 283–289.

García, N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales*. Universidad de Oviedo.

Gerente, C., Lee, V. K. C., Le Cloirec, P., & McKay, G. (2007). Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *37*(1), 41–127. https://doi.org/10.1080/10643380600729089

FUENTES CONSULTADAS

Giraldo, J. D. (2015). Propiedades, Obtención, Caracterización Y Aplicaciones Del Quitosano. *ResearchGate*, (May). https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3350.9287

Gogoi, S., & Dutta, R. K. (2016). Fluoride removal by hydrothermally modified limestone powder using phosphoric acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(1), 1040–1049. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.004

Gómez, C. S., Padilla, M., Martínez, V., & Vaca, F. (2013). Quitosana: alternativa terapéutica. *Rev Mex Periodontol*, *4*(3), 120–122.

González, A., Fagundo, J. R., Carrillo, J. J., & Rodríguez, R. (2012). Geoquímica de los sistemas de flujo de agua subterránea en rocas sedimentarias y rocas volcanogénicas de Loreto, BCS, México. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, *64*(3), 319–333. https://doi.org/10.18268/bsgm2012v64n3a5

Honarkar, H., & Barikani, M. (2009). Applications of biopolymers I: Chitosan. *Monatshefte Fur Chemie*, *140*(12), 1403–1420. https://doi.org/10.1007/s00706-009-0197-4

Inglezakis, V., Poulopoulos, S., & Kazemian, H. (2018). Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, *272*, 166–176. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.026

Ioka, S., Muraoka, H., & Suzuki, Y. (2016). Redox potential of shallow groundwater by 1-month continuous in situ potentiometric measurements. *Applied Water Science*, *7*(6), 3095–3101. https://doi.org/10.1007/s13201-016-0436-x

Jagtap, S., Yenkie, M. K. N., Labhsetwar, N., & Rayalu, S. (2011). Defluoridation of drinking water using chitosan based mesoporous alumina. *Microporous and Mesoporous Materials*, *142*(2–3), 454–463. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.028

Jarrín, A. E., Salazar, J. G., & Mestre, M. M.-F. (2017). Evaluación del riesgo a la contaminación de los acuíferos de la Reserva Biológica de Limoncocha, Amazonía Ecuatoriana. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2030

Jin, L., & Bai, R. (2002). Mechanisms of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads. *Langmuir*, *18*(25), 9765–9770. https://doi.org/10.1021/la025917l

Jinfang, L., Qian, L., Huang, R., & Guodong, W. (2016). Synthesis of a novel Ce(III)-incorporated cross-linked chitosan and its effective removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Rare Earths*, *34*(10), 1053–1061. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60134-5

Kaloti, M., & Bohidar, H. (2010). Kinetics of coacervation transition versus nanoparticle formation in chitosan-sodium tripolyphosphate solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *81*(1), 165–173. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.07.006

Kamal, B., Krishnan, G. N., Regina, M. Y., Saraswathy, S., & Karthik, V. (2015). Removal of fluoride from aqueous solutions & synthetic solutions by various adsorbents - Review. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, *8*(1), 131–136.

Kamoun, E., Chen, X., Mohy, M., & Kenawy, E. (2015). Crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels for wound dressing applications: A review of remarkably blended polymers. *Arabian Journal of Chemistry*, *8*(1), 1–14. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.07.005

Kasaai, M. R. (2006). Intrinsic viscosity-molecular weight relationship and hydrodynamic volume for pullulan. *Journal of Applied Polymer Science*, *100*(6), 4325–4332. https://doi.org/10.1002/app.22324

Lara, K., & Cruz, I. (2016). Estudio de la contaminación de flúor en el agua subterránea del acuífero de la cuenca alta del río laja. *Vol 2 .Nro 1*. https://doi.org/10.13271Thfia.2016.25

Lárez, C. (2008). Algunas potencialidades de la quitina y el quitosano para usos relacionados con la agricultura en Latinoam??rica. *Revista Cientifica UDO Agricola*, *8*(1), 1–22.

Liu, R., Xu, X., Zhuang, X., & Cheng, B. (2014). Solution blowing of chitosan/PVA hydrogel nanofiber mats. *Carbohydrate Polymers*, *101*(1), 1116–1121. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.056

Martín, M. A. (2008). *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados*. *tesis*. Universidad De Granada,Facultad De Ciencias.

Menéndez, J. A., Illán-Gómez, M. J., y León, C. A. L., & Radovic, L. R. (1995). On the

difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, *33*(11), 1655–1657. https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)96817-R

Miao, Z., Brusseau, L., Carroll, C., Carreón, C., & Johnson, B. (2011). Sulfate reduction in groundwater : characterization and applications for remediation. *Environ Geochem Health*, *34*, 539–550. https://doi.org/10.1007/s10653-011-9423-1

Millán, B. M. (2015). *Evaluación de la adsorción de fluoruros utilizando perlas de hidrogel Q-EGDE-PVA. Maestría.* Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca.

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

Mourabet, M., El Rhilassi, A., El Boujaady, H., Bennani, M., El Hamri, R., & Taitai, A. (2015). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology. *Journal of Saudi Chemical Society*, *19*, 603–615. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.03.003

Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H. (2018). Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, *4*, 244–254. https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001

Murillo, Y. S., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol sobre hueso de bovino por espectrofotometría UV-VIS. *Revista Colombiana de Química*, *40*(1), 91–103. Retrieved from http://www.redalyc.org/pdf/3090/309026686007.pdf

Nethaji, S., Sivasamy, A., & Mandal, A. B. (2013). Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from Juglans regia shell biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *10*(2), 231–242. https://doi.org/10.1007/s13762-012-0112-0

Ngang, U., & Agbazue, E. (2016). A Seasonal Assessment of Groundwater Pollution due to Biochemical Oxygen Demand , Chemical Oxygen Demand and Elevated

Temperatures. *IORS Journal of Appplied Chemistry*, *9*(7), 66–73. https://doi.org/10.9790/5736-0907016673

Núñez, E. (2012). *Estudio hidrogeológico del proyecto Chobo, Capítulo 6: Hidroquímica*. (Duran, Ed.). Gauayas, Cantón Milagro; Ecuador.

Nur, T., Loganathan, P., Nguyen, T. C., Vigneswaran, S., Singh, G., & Kandasamy, J. (2014). Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide: Solution chemistry and modeling. *Chemical Engineering Journal*, *247*, 93–102. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.009

Ordoñez, J. (2011). Aguas Subterráneas — Acuíferos, (cartilla Técnica) Global water partnership south américa.1r ed. Lima, Perú. *Sociedad Geografica de Lima.*, *1*, pág. 2-44. Retrieved from http://www.gwp.org/Global/GWP-SAm_Files/Publicaciones/Varios/Aguas_Subterraneas.pdf

Oyedele, K. F. (2009). Total Dissolved Solids (TDS) Mapping In Groundwater Using Geophysical Method, *2*(3), 21–31.

Pacheco, J., Pat, R., & Cabrera, A. (2002). Análisis del ciclo del nitrógeno en el medio ambiente con relación al agua subterránea y su efecto en los seres vivos. *Ingeniería, Revista Académica*, *6*(3), 73–81. https://doi.org/10.1109/ICCSN.2011.6013626

Palacios, R. G., Cabrera, D. A., & Hernández, J. C. (2012). Fluorosis en niños de dos escuelas primarias del municipio de Ecatepec en el Estado de México. *Archivos de Investigación Materno Infantil*, *4*(1), 39–42.

Pandi, K., Periyasamy, S., & Viswanathan, N. (2017). Remediation of fluoride from drinking water using magnetic iron oxide coated hydrotalcite/chitosan composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, *104*, 1569–1577. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.037

Papancea, A., Valente, A. J. M., Patachia, S., Miguel, M. G., & Lindman, B. (2008). PVA-DNA cryogel membranes: Characterization, swelling, and transport studies. *Langmuir*, *24*(1), 273–279. https://doi.org/10.1021/la702639d

Patel, A., & Vavia, P. (2010). Evaluation of synthesized cross linked polyvinyl alcohol as potential disintegrant. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*,

13(2), 114–127. https://doi.org/10.18433/j3xs3d

Pérez, A., Díaz, P., Rangel, J., Cerino, F., Ovando, V., & Alcalá, V. (2016). Fluoride adsorption capacity of composite based on chitosan-zeolite-algae. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, *15*(1), 139–147.

Pietrzak, S. (2011). *Phosphates in Groundwater Under Grasslands in Poland*. Raszyn, Polan.

Pinzón, M. L., & Vera, L. E. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *DYNA (Colombia)*, *76*(160), 95–106.

Piqué, T., & Vázquez, A. (2012). Uso De Espectroscopía Infrarroja Con Transformada De Fourier (Ftir) En El Estudio De La Hidratación Del Cemento. *Concreto y Cemento. Investigación y Desarrollo*, *3*(2), 62–71.

Rapant, S., Cvečková, V., Fajčíková, K., Sedláková, D., & Stehlíková, B. (2017). Impact of calcium and magnesium in groundwater and drinking water on the health of inhabitants of the Slovak Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *14*(3). https://doi.org/10.3390/ijerph14030278

Ribera, F. (2016). Salinidad y aguas subterráneas. *Hidrogeología Emergente. 50 Aniversario CIHS.*, 97–110.

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, *31*(7), 603–632. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

Ríos, N., Carranza, R., García, R., Blanco, A., García, B., & Mendizabal, E. (2013). Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, *14*(5), 257–263.

Sacramento, N. G., Armendáriz, C. R., Fernández, Á. J. G., González, G. L., De La Torre, A. H., & Girones, C. R. (2015). El agua de consumo como fuente de exposición crónica a fluoruro en Tenerife; Evaluación del riesgo. *Nutricion Hospitalaria*. https://doi.org/10.3305/nh.2015.31.4.8564

Sairam Sundaram, C., Viswanathan, N., & Meenakshi, S. (2009). Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*, *163*(2–3), 618–624. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.009

Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., & Sahore, V. (2011). A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, *183*, 151–195. https://doi.org/10.1007/s10661-011-1914-0

Shroff, K. A., & Vaidya, V. K. (2011). Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of Mucor hiemalis. *Chemical Engineering Journal*, *171*(3), 1234–1245. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.034

Spotti, M. J. (2013). *Estudio de Propiedades Y Estructura de Geles Mixtos Proteína-Polisacarido. Influencia de la Reaccion Glicosilación*. Universidad Nacional del Litoral.

Tellez, A. (2016). *Química Ambiental MSc.*

Thein, K., Khine, W., & Naing, K. (2011). Studies on the Sorption Behavior of Dyes on Cross-linked Chitosan Beads in Acid Medium. *2011 International Conference on Biomedical Engineering and Technology IPCBEE*, *11*, 174–178.

Valenzuela, L., Ramírez, J., Sol, J. A., & Reyes, J. A. (2011). Alternativas para la eliminación doméstica de fluor en el agua de consumo humano. *Informacion Tecnologica*, *22*(2), 23–32. https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000200004

Van, E., Sagle, A., Sharma, M., La, Y., & Freeman, B. (2011). Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance. *Journal of Membrane Science*, *367*(1–2), 273–287. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.001

Vargas, M., Cabañas, D., Gamboa, M., & Domínguez, X. (2009). Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanasol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. *Ingeniería*, *13*(3), 39–43.

Vargas, Y. M., Gómez, V., Vázquez, E., García, A., Aguilar, G., Murrieta, H., & Salmón, M. (2008). Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencia Geología*, *25*(1), 135–144. Retrieved from

http://www.scielo.org.mx/pdf/rmcg/v25n1/v25n1a8.pdf

Venkatesan, J., & Kim, S. (2010). Chitosan composites for bone tissue engineering - An overview. *Marine Drugs*, *8*(8), 2252–2266. https://doi.org/10.3390/md8082252

Viswanathan, N., & Meenakshi, S. (2010). Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*, *178*(1–3), 226–232. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.067

Wood, W., & Hyndman, D. (2017). Groundwater Depletion: A Significant Unreported Source of Atmospheric Carbon Dioxide. *Earth's Future*, *5*(11), 1133–1135. https://doi.org/10.1002/2017EF000586

Yamakawa, H. (2001). Modern Theory of Polymer Solutions, 1–434. Retrieved from http://www.molsci.polym.kyoto-u.ac.jp/archives/redbook.pdf

Yurkanis, P. (2008). *Quimica Organica* (5a.). California, Santa Barbara. Retrieved from www.pearsoneducacion.net

Zaragoza, D. (2003). Inmovilización de células de Rliodococcus rhodochrous en criogeles de alcohol polivinílico, 26–27.

Zazouli, M., Mahvi, A. H., Dobaradaran, S., Barafrashtehpour, M., Mahdavi, Y., & Balarake, D. (2014). Adsorption of Fluoride From Aqueous Solution By modified Azolla Filiculoides, *47*(December), 349–358.

ANEXO 1

resources

MDPI

Article

Presence and Distribution of Fluoride Ions in Groundwater for Human in a Semiconfined Volcanic Aquifer

Cecilia Judith Valdez-Alegría [1], Rosa María Fuentes-Rivas [2], José Luis García-Rivas [1], Reyna María Guadalupe Fonseca-Montes de Oca [3] and Beatriz García-Gaitán [1,*]

1 Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Colonia Agrícola Bellavista, Metepec 52149, Estado de México, Mexico; cvaldeza@hotmail.com (C.J.V.-A.); joseluisgarciarivas279@gmail.com (J.L.G.-R.)

2 Facultad de Geografía, Universidad Autónoma del Estado de México, Cerro de Coatepec s/n, Ciudad Universitaria, Toluca 50110, Estado de México, Mexico; rmfuentesr@uaemex.mx

3 Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km.14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, Toluca 50200, Estado de México, Mexico; mgfonsecam@uaemex.mx

* Correspondence: beatrizggmx@yahoo.com; Tel.: +52-722-2087224

Received: 30 April 2019; Accepted: 14 June 2019; Published: 20 June 2019

Abstract: Dental and emaciated fluorosis is derived from the chronic intake of fluoride ions (F^-) by consumption of food, tooth products and drinking water from groundwater. Recent reports indicate that in some regions of Mexico, the incidence of fluorosis in temporary and permanent dentitions have increased in recent years. The purpose of the present investigation was to determine the presence and distribution of F^- ions in semi-confined aquifers, located in the basins of Lerma-Chapala and Valley of México. Temperature (T), pH, electrical conductivity (EC) and alkalinity were determined in situ, in 27 groundwater wells. The hardness, chloride ions (Cl^-), free chlorine (Cl_2), total dissolved solids (TDS) and bicarbonates (HCO_3^-), were determined in the laboratory. The high content of bicarbonate ions (HCO_3^-) is associated with the alteration of silicates and the presence of chloride ions (Cl^-) due to the anthropogenic activity. The highest value of fluoride ions (F^-) (1.31 mg/L) was identified in a well of the Lerma-Chapala basin and in 25% of the samples (1.056 mg/L) of the Valley of México basin. The groundwater in the Lerma-Chapala basin is of the Ca-HCO_3 type and the water in the Valley of Mexico basin is Na-HCO_3 and Ca-HCO_3. According to the Gibbs diagram, the water of the Toluca Valley aquifer is recharged by local meteoric precipitation and consequent the water-rock interaction occurs. The correlation analysis shows the significant relationship between F^- and CE (R = 0.5933), F^- and alkalinity (R = 0.6924), F^- and HCO_3^- (R = 0.6924) and F^- and TDS (R = 0.5933). The correlations confirm that the content of fluoride ions present in groundwater is associated with high concentrations of bicarbonate ions and the presence of sodium, due to a process of alteration of the silicates.

Keywords: fluoride; groundwater; dental fluorosis; health risk; natural pollution; anthropogenic contamination

1. Introduction

Groundwater is the largest source of drinking water; its accessibility can be threatened not only by the introduction of pollutants from human activities, but also by natural processes [1]. The natural contamination of groundwater due to geological environments can be an important factor that limits its usage for human consumption. The high or low concentration of certain ions in the water is a

major problem, as they make it unsuitable for consumption. Fluoride is one of the ions that cause health problems. The weathering of the fluorine-rich rocks, fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$, fluorite (CaF_2) and, cryolite (Na_3AlF_6) and the infiltration of rainwater through them, increases the concentration of fluoride in the groundwater causing natural contamination. Fluorite is found in sedimentary rocks and cryolite is found in igneous rocks. These minerals are almost insoluble in water; therefore, they can only be present in groundwater when conditions favor their dissolution or when industrial effluents with high concentrations of F^- ions are discharged into water bodies [2].

Contamination by fluoride ions (F^-) dissolved in groundwater, intended for human consumption, is an epidemic problem around the world [3,4]. The World Health Organization (WHO) recommends a maximum limit of F^- ions content to 1.5 mg/L. The consumption of fluoride ions in concentrations significantly higher than this limit (1.5 mg/L), can cause the following problems: dental and skeletal fluorosis, osteoporosis, arthritis, infertility, brain damage, Alzheimer's and thyroid. In addition, it also increases the risk or susceptibility to kidney diseases and cancer [2,5–12]. It may also cause a deficient development of the human brain; reducing, among other effects, the intellectual coefficient (IQ) on school-age children [13].

At least 26 countries around the world, namely Argentina, Canada, Chile, the United States, Hungary, Italy, Pakistan, China, India, Kenya, Mexico, South Africa, Tanzania and Uganda, suffer from endemic fluorosis due to consumption of groundwater with high content of fluoride ions, originated largely from geological phenomena. The result of the natural interaction of the water with some of the volcanic rocks widely dispersed in the soil, that compose some of the main aquifers used as water supply for the population [3,4,14,15].

In Mexico, the main source of water supply for human consumption is from groundwater; in the states of Aguascalientes, Chihuahua, Durango, Mexico, Guanajuato, Jalisco, San Luis Potosi, Sonora, Zacatecas and Morelos. In certain areas, it has been detected that concentrations of fluoride ions in the water exceed the permissible limit according to the norm NOM-127-SSA1-2001 (1.5 mg/L); for this reason, five states of the above mentioned are excluded from the National Fluoridation of Salt Program (Programa Nacional de Flouracion de la Sal-PNFS) [16]. Valenzuela et al. [15] reported that over five million Mexican inhabitants are chronically exposed to high concentrations of fluoride ions through water consumption.

Alanís (1987), in the study carried out in 858 towns of the State of Mexico, reported and classified concentrations of fluoride ions into: low, medium, optimal and high, for the quantification in groundwater [17,18]. Results were: 672 (78.32%) water samples showed low concentration (0.0 to 0.29 mg/L), 167 (19.46%) samples average concentration was observed (0.3 to 0.69 mg/L), 13 locations showed an optimum concentration of (0.7 to 0.99 mg/L) and, finally, high concentration were found in six sites (1.0 to 1.5 mg/L). The municipality of Cuautitlán Izcalli, in the town of San Francisco Tepojaco, had an optimum concentration of 0.75 mg/L. In the municipality of San Felipe del Progreso, low concentrations were found in both the well bearing the same name of the municipality and in the San Agustín well (0.26 mg/L and 0.17 mg/L, respectively). In the municipality of Tenango del Valle, in the localities of San Francisco Putla, San Pedro Tlanixco and Santiago Cuautzenco, low concentrations (0.18 mg/L, 0.09 mg/L and 0.22 mg/L, respectively) were found.

On the other hand, in the municipality of Toluca, in the town of San Buenaventura, San Lorenzo Tepaltitlán and San Mateo Oxtotitlán, low concentrations were reportedly 0.06 mg/L, 0.18 mg/L and 0.10 mg/L respectively; while in the municipality of Zumpango de Ocampo, in the town of San Juan Zitlaltepec, a high concentration of 1.0 mg/L of fluoride ions was reported in the water. Ten years later, in 1997, the Institute of Health of the State of Mexico (ISEM) conducted a study of groundwater intended for human consumption: the physicochemical analysis laboratory of the National Water Commission (CONAGUA) reported that in the municipalities of Cuautitlán Izcalli, Tenango del Valle and Zumpango de Ocampo, the water presented a high content of F^-, which means that the children of those municipalities are exposed to a chronic intake of F^- during their dental growth, causing dental fluorosis.

The purpose of this study was to determine the presence and distribution of fluoride ions in the groundwater for human use and consumption in six municipalities of the State of Mexico, four located in the aquifers within the limits of the Lerma-Chapala Basin and two in the basin of the Valley of Mexico, and to establish the health risk from its consumption.

2. Materials and Methods

2.1. Study Area

The study area is located within the limits of the Lerma-Chapala basin and the Valley of Mexico basin. The region of the Lerma-Chapala basin is located in the center west of the Mexican republic with an extension is 53,591 km^2, which is equivalent to 3% of the country's territorial extension. It houses 11% of the population and includes territories of five states: State of Mexico (9.8%), Querétaro (2.8%), Guanajuato (43.8%), Michoacán (30.3%) and Jalisco (13.4%) [19]. The water from the Lerma-Chapala basin supports human as well as agricultural and industrial needs. Within this basin, specifically in the jurisdiction of the State of Mexico, are the aquifers Valley of Toluca, Ixtlahuaca-Atlacomulco, Tenancingo and Villa Victoria-Valley of Bravo; these aquifers feed the underground zone of the municipalities of El Oro, San Felipe del Progreso, Tenango del Valle and Toluca (Figure 1).

The Valley of Mexico Basin is located in the center-south of the Transverse Neovolcanic Axis, has an average altitude of 2240 m above sea level and an approximate area of 9600 km^2. It is limited to the north by the Sierra de Pachuca and the Sierra de Tezontlalpan, to the south by the Sierra de Chichinautzin, to the east by the Sierra Nevada, the Sierra Calpulalpan and the Sierra de Tepozán and to the west by the Sierra of Monte Bajo and the Sierra de las Cruces. The aquifer 1508 is found in this basin (Cuautitlán-Pachuca), which feeds the underground zone of the municipalities of Cuautitlán Izcalli and Zumpango de Ocampo (Figure 1).

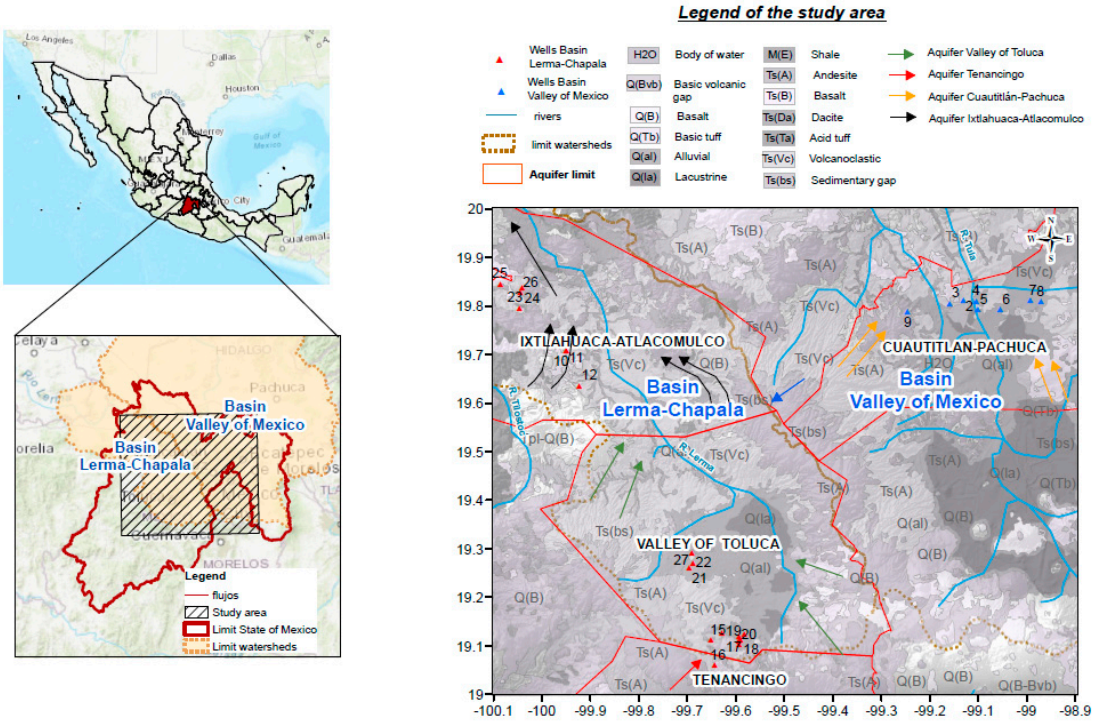


Figure 1. Location of the study area and location of the sampling points within the limits of the Lerma—Chapala and Valley of México basins.

According the porosity the Toluca Valley aquifer is divided in two types: porous and fractured. The porous aquifer is built up from unconsolidated clastic deposits, which fill the basin of the Toluca Valley, represented by tuffs, sands, alluvial deposits (Qal) and lacustrine deposits (Qla) of the Tarango

formation. The aquifer with fractured porosity is build up from andesites (Tpv) and ancient basalts. With these porosity geological properties, the aquifer is integrated as a free upper aquifer and the aquifer with fractured medium as a semiconfined lower aquifer. Even when both layers are divided by impermeable materials, they are considered part of the same aquifer [20,21]. As for the aquifer flow system of the Toluca Valley, it is formed by three main directions, the first originates from the Sierra de las Cruces towards the foothills west-circulation, the second comes from the Nevado de Toluca North direction with exit at Ixtlahuaca, and the third originates from the infiltrations of the Nevado east-northeast direction [20]. This aquifer is characterized by a non-totally impermeable top, formed by aquitards, which allow vertical water infiltration so it can receive recharges or lose water through the top or the base [22,23], the aquifer is located in the physiographic region known as the Trans-Mexican Neovolcanic Belt [22,24].

2.2. Sampling

Within the limits of the basins mentioned before, 27 sampling sites were located, mainly in the municipalities of Cuautitlán Izcalli, El Oro, San Felipe del Progreso, Tenango del Valle, Toluca and Zumpango de Ocampo (Figure 1). The sampling was carried out during the rainy season, the sampling for the quantification of: fluoride ions, temperature, pH, electrical conductivity (EC), alkalinity, hardness, chlorides (Cl^-), free chlorine (Cl_2) and bicarbonates (HCO_3^-), as well as its preservation, was carried out following the procedures established in the norm NOM-230-SSA1-2002 and [25]. For the collection of the samples polyethylene bottles were used previously submerged in an acid solution during an hour and rinsed with deionized water. After collection and transport, the samples were kept refrigerated at 4 °C until their analysis in the laboratory [25].

The physicochemical parameters in situ were determined for each of the samples: pH, temperature (T) and electrical conductivity (EC). The samples were measured in triplicate and consecutive way, an average value of the measurements was obtained [25]. The quantification of fluoride ions (F^-), of each of the samples, was performed three times using the potentiometric method, according to the procedure established in the standard NMX-AA-077-SCFI-200. Likewise, the physicochemical parameters, alkalinity, hardness, Cl^-, HCO_3^- and Cl_2 were carried out following the procedures set by [25].

3. Results and Discussion

Table 2 shows the results of the physicochemical parameters obtained in situ: temperature, pH and electrical conductivity, of the 19 water samples collected in the Valley of Toluca aquifer and the Tenango del Valle aquifer, both located within the limits of the Lerma-Chapala basin; it also shows the concentrations of fluoride ions (F^-), chloride ions (Cl^-), alkalinity ($CaCO_3$), hardness ($CaCO_3$) and bicarbonates (HCO_3^-). The majority of physicochemical in situ parameters showed great spatial variation, except Temperature and pH. The low values of temperature and pH were identified near the recharge zones (Xinanteclatl Volcano, Nevado de Toluca) and increase in the direction of the groundwater flow. According to the determined pH values, the analyzed water is considered neutral to slightly alkaline, the pH values ranged between 6.99 and 7.96, with an average value of 7.51; the values of pH and temperature found in the Valley of México basin (Table 1) ranged between 7.0 and 7.8 and from 21.8 °C to 30.2 °C, respectively. The temperature of the water in the Valle of Mexico basin is higher, by 5 °C, than the temperature reported for the samples from the Lerma-Chapala basin, where the maximum value was 25.5 °C, the minimum of 13.8 °C and the average of 19.15 °C.

In relation to the values of electrical conductivity, significant spatial differences were observed (Figure 2). The highest EC value was found in well 11 (609 µS/cm) located in the municipality of San Felipe del Progreso, a shallow well (72 m), which indicates that the water is more mineralized at this point and that it may be receiving infiltrated surface water. The EC values ranged between 99 and 609 µS/cm, while the mean value was 268.47 µS/cm. The highest values were observed in the municipalities of San Felipe del Progreso, Tenango del Valle, El Oro and Toluca, the values increase

towards the central part of the Lerma-Chapala basin, parallel to the groundwater flow (Figure 2). Meanwhile, the highest value of EC, observed in the Valley of México basin in the municipality of Zumpango de Ocampo, corresponds to well 5 (1642 µS/cm) and the lowest value in the municipality of Cuautitlán Izcalli, in well 9 (492.3 µS/cm).

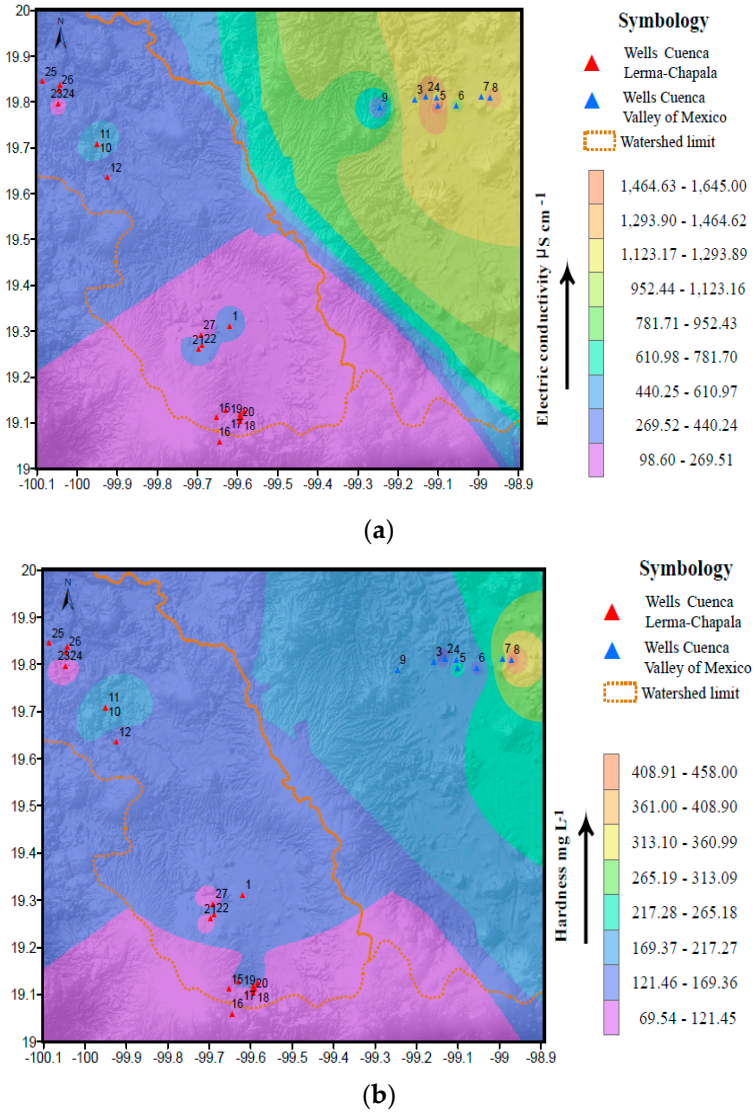


Figure 2. (**a**) Spatial distribution of electrical conductivity of 27 groundwater samples from the Lerma—Chapala and Valley of México basins; (**b**) Spatial distribution of hardness of 27 groundwater samples from the Lerma—Chapala and Valley of México basins.

Table 1. In situ, physicochemical and fluoride ions parameters of water samples from the wells located in the Valley of Mexico basin.

ID	Depth	T	pH	EC	F^-	Cl^-	Alkalinity	Cl_2	Hardness	HCO_3^-	TDS
	(m)	(°C)		(µS/cm)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
MPL			6.5–8.5		1.5	250	300	0.2–1.5	500	N.E	1000
2	110	23.9	7.0	1388	1.06	79.9	538	S/C	129	656	888.3
3	82	25.1	7.6	1237	1.01	62.4	574	0.7	179	700	791.7
4	90	24.5	7.8	1230	0.79	79.9	452	S/C	204	551	786.2
5	120	27.2	7.5	1642	0.70	124.8	600	S/C	244	732	1050.9
6	-	30.2	7.8	1053	0.51	99.4	372	S/C	149	454	673.9
7	-	23.1	7.8	1193	0.39	60.4	413	S/C	269	504	763.5
8	-	26.2	7.3	1346	0.29	36.6	641	S/C	458	782	861.4
9	-	21.8	7.7	492	0.36	13.7	335	S/C	189	408	315.1
max	120	30.2	7.8	1642	1.06	124.8	641	0.7	458	782	1050.9
min	82	21.8	7.0	492	0.29	13.7	335	0.7	129	408	315.1
average		24.94 ± 2.31	7.57 ± 0.23	904.75 ± 509.8	0.51 ± 0.31	52.72 ± 37.65	370.17 ± 200.2	1.06 ± 0.56	192.67 ± 98.82	421.36 ± 231.78	766.4 ± 213.2

T.: Temperature; CE: Electrical conductivity; F^-: Fluorides; Cl^-: Chlorides; Cl_2: Residual chlorine; HCO_3^-: Bicarbonates; STD: Total dissolved solids; MPL: maximum permissible limit, N.E: not specified.

Table 2. In situ parameters, physicochemical and fluoride ions of water samples from the wells located in the Lerma—Chapala basin.

ID	Depth	T	pH	EC	F^-	Cl^-	Alkalinity	Cl_2	Hardness	HCO_3^-	TDS
	(m)	(°C)		(µS/cm)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
MPL			6.5–8.5		1.5	250	300	0.2–1.5	500	N.E	1000
1	-	19.9	7.4	284.0	0.17	25.4	181.0	S/C	159.0	221.0	181.6
10	96	25.5	7.7	391.0	0.26	0.0	290.0	S/C	159.0	354.0	249.9
11	72	21.2	7.4	609.0	0.49	7.8	387.0	S/C	249.0	472.0	390.0
12	-	23.1	7.9	281.0	0.17	3.9	146.0	S/C	149.0	178.0	179.9
13	137	19.1	7.2	217.0	0.23	7.8	130.0	S/C	119.0	159.0	138.9
14	-	18.0	7.0	258.0	0.12	0.1	130.0	S/C	133.0	159.0	165.3
15	-	18.0	7.2	157.0	0.18	3.9	125.0	S/C	87.0	152.0	100.5
16	300	18.0	7.3	99.0	0.13	7.8	103.0	1.0	103.0	126.0	63.14
17	-	20.0	8.0	307.0	0.16	11.7	146.0	S/C	189.0	178.0	196.7
18	100	16.2	7.3	167.0	0.29	11.7	144.0	0.3	77.0	176.0	106.6
19	300	16.5	7.8	162.0	0.23	7.8	139.0	0.3	129.0	169.0	103.7
20	200	13.8	7.9	264.0	1.31	7.8	114.0	0.5	70.0	139.0	169.1
21	-	18.8	7.5	287.0	0.21	16.9	118.0	0.8	101.0	143.0	183.9
22	250	19.3	7.5	300.0	0.06	25.7	102.0	1.0	172.0	124.0	192
23	115	25.4	7.4	206.0	0.06	10.3	87.0	1.3	87.0	106.0	132.0
24	140	24.4	7.6	307.0	0.32	12.5	132.0	1.0	117.0	161.0	196.6
25	200	25.6	7.6	340.0	0.36	24.8	132.0	1.0	127.0	161.0	217.6
26	200	21.9	7.7	423.0	0.21	27.9	166.0	1.3	160.0	202.0	270.9
27	200	19.9	7.5	244.0	0.019	2.3	156.0	0.0	98.0	191.0	155.9
max	300	25.6	8.0	609.0	1.31	27.9	387.0	1.3	249.0	472.0	390.0
min	72	13.8	7.0	99.0	0.02	0.0	87.0	0.0	70.0	106.0	63.1
average		20.20 ± 3.36	7.51 ± 0.28	269.1 ± 113.67	0.30 ± 0.28	11.4 ± 8.83	154 ± 70.62	0.80 ± 0.51	130.8 ± 44.31	198.5 ± 89.89	178.7 ± 72.8

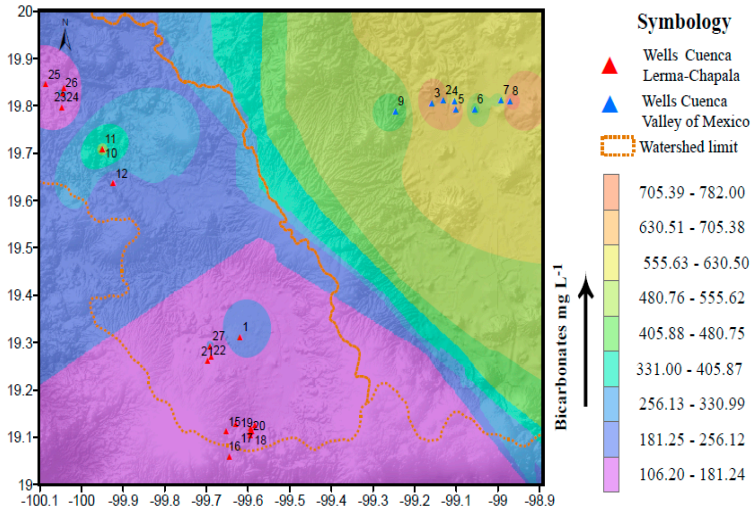
T.: Temperature; CE: Electrical conductivity; F^-: Fluorides; Cl^-: Chlorides; Cl_2: Residual chlorine; HCO_3^-: Bicarbonates; STD: Total dissolved solids; MPL: maximum permissible limit, N.E: not specified.

The hardness in the water was classified by the World Health Organization [12], based on the concentrations of $CaCO_3$ (mg/L), such as: soft (0–60), moderately hard (61–120), hard (121–180) and very hard (>180). During the study conducted in the Lerma-Chapala Basin it was found that in 47.37% of the wells, located in the municipalities of Tenango del Valle, Toluca and El Oro, the water is moderately hard; 42.11% of the wells located in the municipalities of San Felipe del Progreso, Tenango del Valle, Toluca and El Oro, the water is hard and in 10.53% of the wells, located in the municipalities of San Felipe del Progreso and Tenango del Valley, the water is very hard. Furthermore, the highest value of alkalinity, well 11 (387.04 mg/L), exceeds the maximum limit allowed by the official Mexican standard (NOM-127-SSA1-2000); the smallest value was found in well 23 (87.08 mg/L), located in the municipality of El Oro.

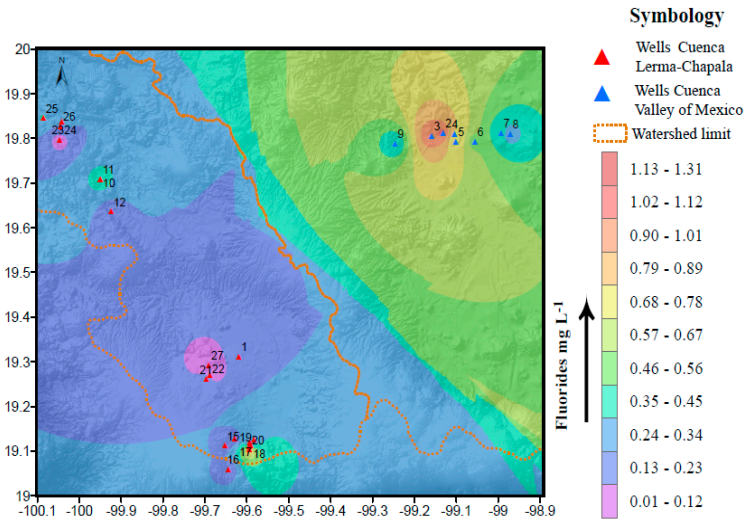
In the Valley of Mexico Basin, the concentration of hardness showed that in 37.5% of the wells, located in the municipality of Zumpango de Ocampo, the water is hard; in 62.5% of the wells located in the municipalities of Cuautitlán Izcalli and Zumpango de Ocampo, it is very hard. According to the type of water found in this study, it was detected that with respect to soft and moderately hard water, it can be assumed that there is a minimum amount of dissolved salts, the hard and very hard waters contain a high volume of chemical elements such as Calcium and Magnesium [26].

In the Lerma-Chapala basin (Table 2), the HCO_3^- concentration ranged between 106 and 472 mg/L, with a mean value of 198 mg/L. However, in the Valley of Mexico basin (Table 1) the highest value reached 781.47 mg/L (well 8), in the municipality of Zumpango de Ocampo and the lowest value was of 408.27 mg/L (well 9); that is, 40% and 74% higher, respectively, than those found in the Lerma-Chapala basin (Figure 3). The presence of bicarbonates in the water can be due to the presence of CO_2, at a CO_3^{2-} dilution, or to the alteration of silicates [24,27,28]. The high content of bicarbonate ions, in both basins, can be associated to a great extent with a process of alteration of silicates, coming from the feldspar minerals, this alteration is carried out by the charge of the hydrogen ions towards the minerals releasing the silicates [29,30]. In addition to the silicate weathering, anthropogenic sources may also be responsible for the variation of groundwater chemistry in the study area. Likewise, the source of Cl^- ions could have been derived from anthropogenic activities such as agricultural activities, this last because the highest total dissolved solids (TDS) value was found in the Valley of Mexico basin, in well 5 (1050.9 mg/L), these high values of TDS may be related to an ion exchange process and possible agricultural activity [31].

The spatial distribution of the F^- ions is shown in Figure 3. The wells that show the highest concentration of these ions are located towards the center of the Valley of Mexico basin, far from the recharge zones and in a well close to the area of recharge of the Lerma-Chapala Basin, one of the activities carried out in the zones is agriculture, which could indicate that the source of fluorine in the water is associated with this activity. The evolution of the presence of the F^- ions is observed towards the center of the basins and specifically in the Lerma-Chapala Basin in the direction of the surface water flow (Lerma River). According to the classification established by the WHO, the content of fluoride ions in the wells located in the Lerma-Chapala Basin, mainly the wells from San Juan Zitlaltepec, San José La Loma, Santiaguito, San Juan (municipality of Zumpango de Ocampo) and San Pedrito (Tenango del Valle) is considered medium to high [32]. In 1987, Alanis, in the study conducted in 108 municipalities of the State of Mexico, reported low values of fluorides (0 to 29 mg/L), medium (0.3 to 0.69 mg/L), optimal (0.7 to 0.99 mg/L) and high (1.0 to 1.5 mg/L); that is, they do not exceed the maximum limit allowed by standard NOM-127-SSA1-2000 (1.5 mg/L) (Table 2). Referring to the classification carried out by the WHO, in this study it was found that 78.95% of the wells have a low content of F^- ions, 15.79% a medium content of F^- ions and 5.26% a high content of F^- ions, the highest value found in this basin was 1.31 mg/L [17,18].



(**a**)



(**b**)

Figure 3. (**a**) Spatial distribution of Bicarbonate from 27 groundwater samples from the Lerma—Chapala and Valley of México basins; (**b**) Spatial distribution of Fluoride ions from 27 groundwater samples from the Lerma—Chapala and Valley of México basins.

In the Valley of Mexico basin, it can be observed that distribution of F^- ions content is as follows: 12.5% of the wells of the is low range, 37.5% in the average range, 25% optimum range and in 25% a high content range (Table 1). It has been mentioned that when the filtration water is rich in calcium ions, water of the Ca-HCO_3 type, and comes into contact with a material rich in Na^+, the ion exchange process is observed in magnitude, releasing Na^+ ions and favoring the release of F^-, so that the water that reaches the aquifer is of the Na-HCO_3 type, and therefore, the concentration of F^- ions tends to be greater than 1.0 mg/L. In contrast, when the water in the aquifer is of the Ca-HCO_3 type, the concentration of F^- ions tends to be less than 1.0 mg/L [17,28,33–35].

According to this behavior and the data obtained from samplings (Tables 3 and 4) that the water in the aquifers of the Lerma-Chapala basin is of the Ca-HCO_3 type (Figures 4 and 5) [24,28,36]; however, for water from wells in the Valley of México basin, 75% could be of the Na-HCO_3 type and 25% of the Ca-HCO_3 type. Thus, it is possible to say that the hardness in the water of the Lerma-Chapala basin is a mostly due to calcium and in the Valley of México basin only 25% of the wells have calcium hardness.

The F^- ion presence can be from soil contamination as a result of the use of phosphate fertilizers and pesticides leached into the aquifer. As of this date, there is no documented or recorded health risk due to exposure to F^- in the study area.

Table 3. Concentrations of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, $SO_4{}^{2-}$ and $NO_3{}^-$ ions of water samples from the wells with higher fluoride ion content, located in the Valley of Mexico basin.

ID	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	$SO_4{}^{2-}$	$NO_3{}^-$
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
2	14.81	18.71	31.00	6.05	71.59	6.3
3	19.04	11.77	19.40	3.74	43.63	7.8
4	19.04	96.85	161.53	31.47	67.92	9.2
5	10.58	48.76	81.19	15.79	108.66	4.2
max	19.04	96.85	161.53	31.47	108.66	9.2
min	10.58	11.77	31.00	6.05	43.63	4.2
average	15.87 ± 4.05	44.02 ± 38.71	73.28 ± 64.66	14.25 ± 12.61	72.95 ± 26.85	6.88 ± 2.14

Table 4. Concentrations of Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, $SO_4{}^{2-}$ and $NO_3{}^-$ ions of water samples from the wells with higher fluoride ion content, located in the Lerma—Chapala basin.

ID	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	$SO_4{}^{2-}$	$NO_3{}^-$
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
16	8	2.43	3.8	0.701	6.62	6.2
18	10	4.13	6.65	1.25	13.42	1.4
19	10	5.59	9.08	1.73	7.07	7.8
20	22	3.89	6.24	1.18	27.67	12
23	14	6.32	10.3	1.97	8.13	6.6
24	18	8.75	14.36	2.76	6.01	2.2
25	20	12.88	21.27	4.11	9.1	5.6
26	20	18.23	30.2	5.85	26.07	2.5
max	22	18.23	30.2	5.85	27.67	12
min	8	2.43	3.8	0.7	6.01	1.4
average	16.14 ± 5.76	7.24 ± 5.24	11.84 ± 8.75	2.27 ± 1.71	13.01 ± 8.86	5.54 ± 3.50

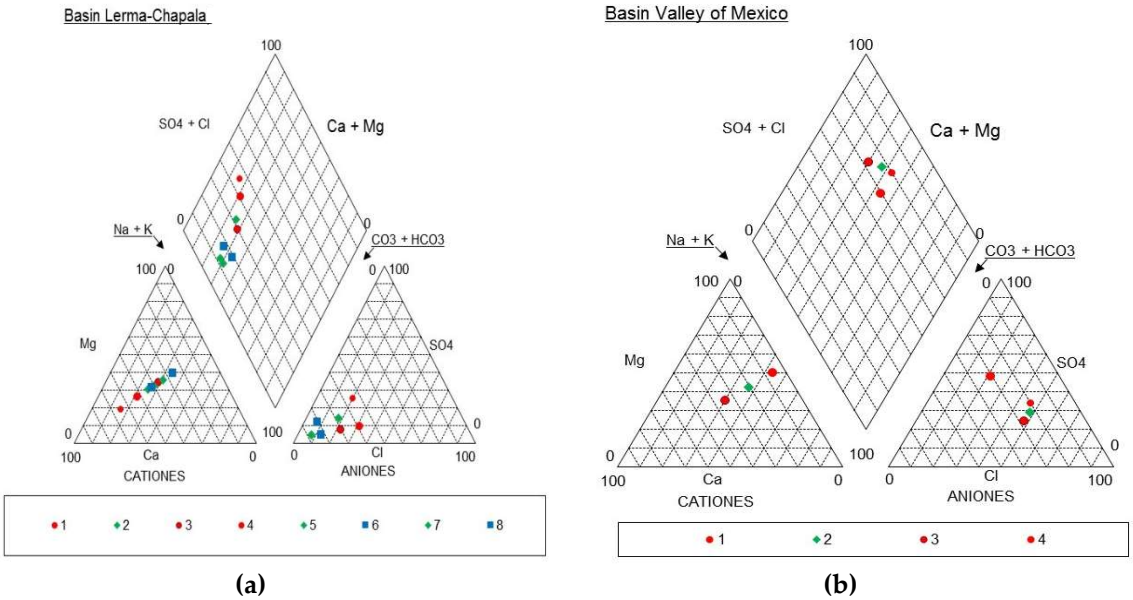


Figure 4. Piper diagram, water type classification of (**a**) the Lerma—Chapala basin and (**b**) the Valley of Mexico basin.

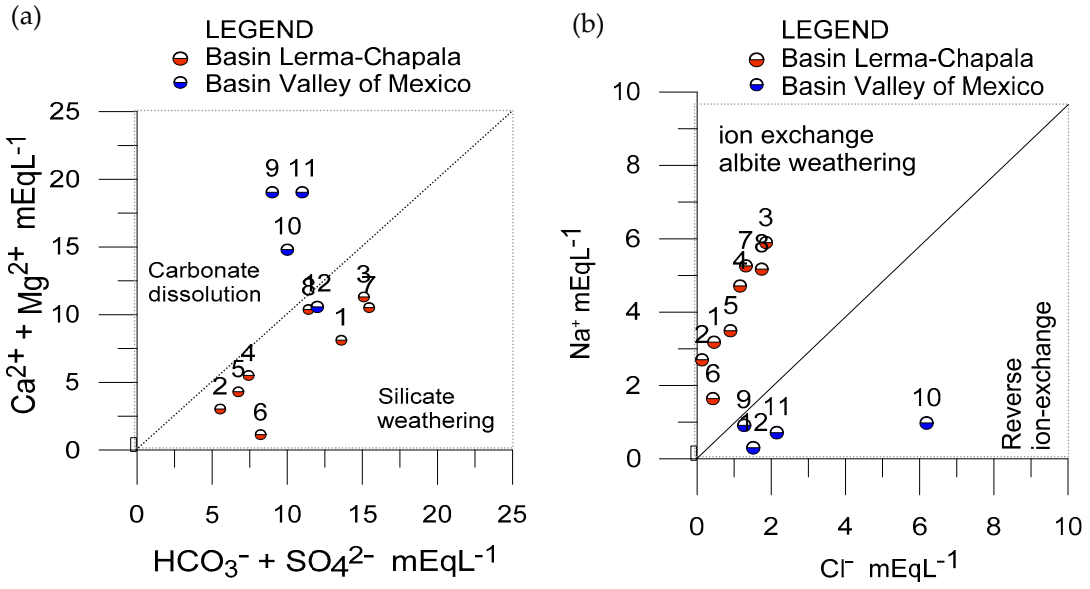


Figure 5. Relationship between concentration of (**a**) (Ca^{2+} + Mg^{2+}) and (HCO_3^- + SO_4^{2-}), (**b**) Na^+ and Cl^-.

Analyzing the concentrations of F^- ions and hardness, found in the aquifers of this basin (Table 5), we observe an inverse relationship (R = −0.69) between both parameters; that is, in the wells where high hardness values are reached (200 to 460 mg/L) the concentration of F^- ions is less than 1.0 mg/L; however, wells with hardness values between 120 and 200 mg/L, the concentration of F^- ions is greater than 1.0 mg/L (R = −0.88). The correlation analysis of the above-mentioned parameters (Table 5) shows a significant and strong relationship between the fluoride ions and electrical conductivity (R = 0.5933), alkalinity (R = 0.6924), bicarbonates (R = 0.6924) and TDS (R = 0.5933) (Figure 6). While the relationship between fluoride ions and chloride ions and crude chlorine is shown inverse (R = −0.0208 and R = −0.3520, respectively). In addition, a relationship between electrical conductivity and calcium hardness is established, where it was observed that calcium ions control the electrical conductivity more than other ions.

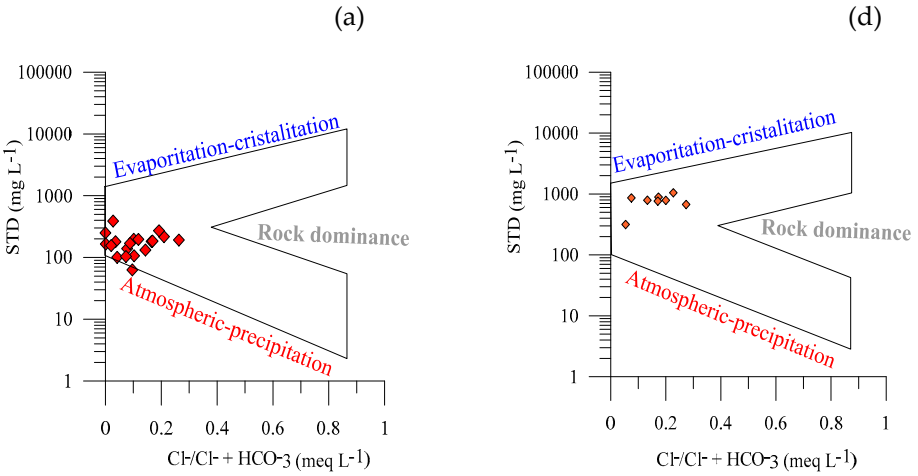


Figure 6. *Cont.*

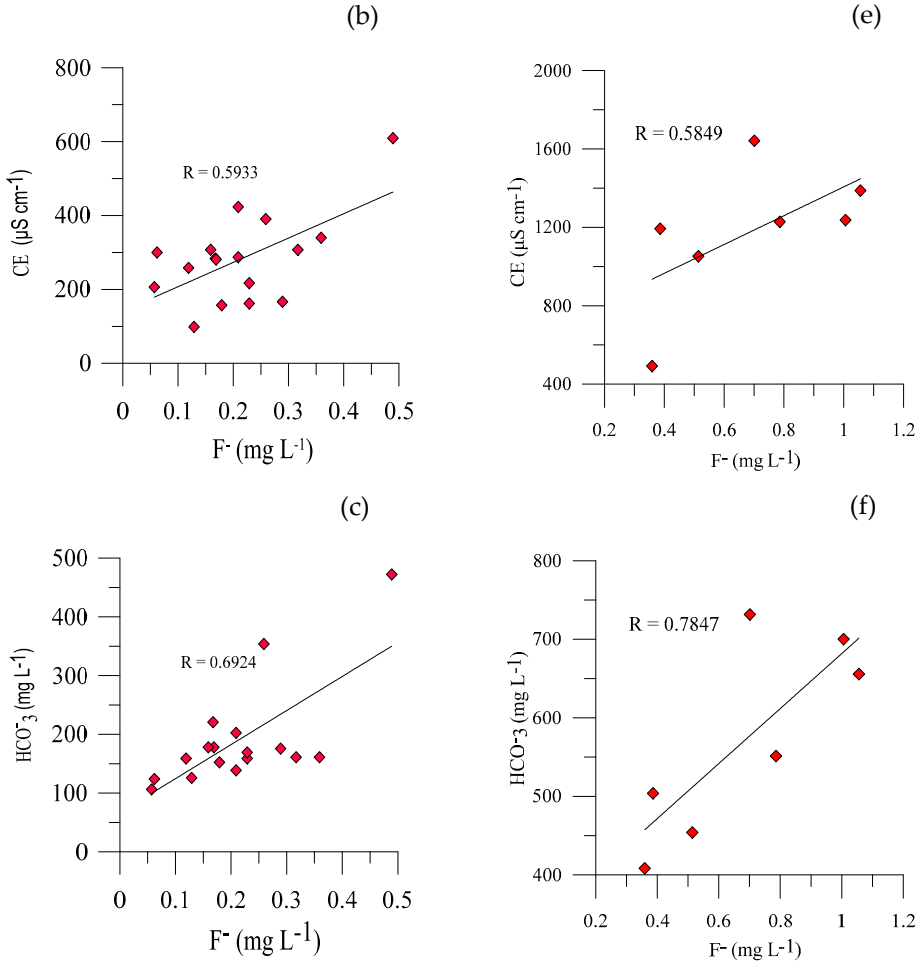


Figure 6. (**a**) Gibbs Diagram Cuenca Lerma-Chapala. TDS relationship $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$, identification of the process that control the chemistry of groundwater, (**b**) correlation EC and F^-, (**c**) correlation HCO_3^- and F^-, (**d**) Gibbs Diagram Cuenca Valley of México, (**e**) EC correlation and F^-, (**f**) correlation HCO_3^- and F^-.

Table 5. Correlation matrix of in situ parameters, fluoride and physicochemical ions of the water samples from the wells located in the Lerma-Chapala basin.

	F^-	pH	EC	T	Cl^-	Alkal	Cl_2	Hard	HCO_3^-	STD
F^-	1.0000									
pH	0.0833	1.0000								
CE	0.5933	0.2389	1.0000							
T	0.1909	0.3172	0.4726	1.0000						
Cl^-	−0.0208	0.1609	0.2091	0.1175	1.0000					
Alcal	0.6924	0.1061	0.7881	0.2245	−0.2051	1.0000				
Cl_2	−0.3520	−0.1225	0.4659	0.7574	0.4242	−0.2310	1.0000			
Hard	0.3367	0.3257	0.7778	0.2026	0.0947	0.7159	0.4018	1.0000		
HCO_3^-	0.6924	0.1061	0.7881	0.2245	−0.2051	1.0000	−0.2310	0.7159	1.0000	
STD	0.5933	0.2389	1.0000	0.4726	0.2091	0.7881	0.4659	0.7779	0.7881	1.0000

Table 6 shows the correlation of fluoride ions with respect to temperature, pH, electrical conductivity, chlorides, alkalinity, free chlorine, hardness, bicarbonates and TDS. The correlations between fluoride ions, electrical conductivity, alkalinity, bicarbonates and TDS are positive; this allows us to observe that the content of fluoride ions present in groundwater is associated with high concentrations of bicarbonate ions and possibly the presence of sodium, due to a process of alteration of the silicates at the time of residence of the water. With regard to the presence of alkalinity, a strong

relationship with fluorides is observed which could be due to the presence of calcium salts and their control by ion exchange [37,38].

Table 6. Correlation matrix of in situ parameters, fluoride ions and physicochemical parameters of water samples from wells located in the Valley of Mexico basin.

	F^-	T	pH	CE	Cl^-	Alkalinity	Hardness	HCO_3^-	STD
F^-	1.0000								
T	0.2247	1.0000							
pH	−0.4236	0.0624	1.0000						
CE	0.5493	0.4594	−0.3998	1.0000					
Cl^-	0.3525	0.8033	−0.2157	0.8593	1.0000				
Alkalinity	0.7884	0.2220	−0.7585	0.8272	0.5695	1.0000			
Hardness	−0.2153	−0.4211	−0.2490	0.4326	0.1138	0.2706	1.0000		
HCO_3^-	0.7884	0.2220	−0.7585	0.8272	0.5699	1.0000	0.2706	1.0000	
STD	0.5493	0.4594	−0.3998	1.0000	0.8593	0.8272	0.4326	0.8272	1.0000

In addition to the parameters analyzed in situ, the concentration of residual chlorine was determined before the disinfection process. In 52.6% of the wells, chlorine was observed, with values ranging between 0.3 and 1.3 mg/L; this parameter was called crude chlorine (Table 2). Crude chlorine may be present in the aquifer due to a reduction process that involves the presence of organic matter. In 2019, in the study conducted by Fonseca, in some wells of the Toluca Valley; evidence was obtained of the presence of crude chlorine, mainly in those wells with anthropogenic organic matter content [28].

In the Alanis study (1987), the reported concentrations of fluoride ions helped to observe if there had been any significant variation in some sampling sites over time [32]. With this study it can be observed that there is no significant difference with respect to time, in some sampling sites the concentration shows a decrease in fluoride ions; this behavior is important because a low content would mean a low contribution of fluorides to humans when consuming this water. CONAGUA facilitated a report made in 1997 by the Institute of Health of the State of Mexico (ISEM), where it proposes to the population of the municipalities of San Felipe del Progreso, Sultepec, Tenango del Valle, Zumpango, Cuautitlan Izcalli, Ecatepec, Texcoco and Tlalnepantla not to consume fluoridated salt in its daily diet, because these areas are considered of high risk for fluorosis; this may be due to the fact that the content of fluoride ions in the groundwater depends on the depth at which the water is extracted, geological characteristics of the place and the time of contact of the water with the ground.

Using a Gibbs diagram, the processes that could be occurring in the aquifer were analyzed; according to the diagram, relationship of TDS and $Cl^-/(Cl^- + HCO_3^-)$ (Figure 6a). It is observed that the water from the aquifer of the Lerma-Chapala basin comes from meteoric precipitation (rain and its rapid infiltration), with lateral dispersion associated with water-rock interaction; this suggests that the control mechanism of the groundwater chemistry is due to the high rainfall that reaches 1300 mm/year [23] and the weathering of volcanic rocks, mainly silicates. Samples show $HCO_3^- > Cl^-$; however, the larger content of Cl^- was observed in well 26, this could be associated with infiltration of wastewater, associated with the local recharge and the greater interaction is presented by the sample 22. According to the data found, in the Lerma-Chapala basin, it is possible to consider that the local infiltration water is of the $CaHCO_3$ type, little evolved. Water from the aquifer of the Valley of Mexico is located in the area of evaporation with lateral dispersion and little evolution. This behavior is observed in the farming areas that receive subsurface runoff by agricultural return waters, raising the sodium and TDS content.

4. Conclusions

The physicochemical parameters in situ showed great spatial variation, except T and pH. The low values of temperature and pH were identified near the recharge zones and increase in the direction of

the groundwater flow. The water analyzed in the Lerma Chapala basin is neutral to slightly alkaline and in the Valley of Mexico basin it is mostly alkaline.

The high content of bicarbonate ions, in both basins, can be associated to a process of alteration of silicates, coming from the feldspar minerals. The source of Cl^- ions could have been derived from anthropogenic activities, because the highest TDS value was found in the Valley of Mexico basin. High values of TDS can also be related to an ion exchange process and possible agricultural activity.

The highest EC value was found in the shallowest well, which suggests that the water is more mineralized at this point and that it may be receiving infiltrated surface water. In the Lerma-Chapala basin, the EC increases towards the central part parallel to the flow of groundwater.

The high content of F^- ions in the Lerma-Chapala basin reached 1.31 mg/L. In the Valley of México basin, the highest value was 1056 mg/L (25% of the samples). Wells with high hardness values (200 to 460 mg/L) have F^- ion concentration less than 1.0 mg/L; however, for wells with hardness values between 120 and 200 mg/L, the concentration of F^- ions is greater than 1.0 mg/L.

The aquifer water from the Lerma-Chapala basin is of the Ca-HCO_3 type and the water from the wells of the Valley of México basin, of the Na-HCO_3 and Ca-HCO_3 types. Therefore, the hardness in the water of the Lerma-Chapala basin is mostly calcium, in the Valley of Mexico basin only 25% of the wells have calcium hardness. The source of ions F^- can be soil contamination as a result of the use of phosphate fertilizers and pesticides that leach into the aquifer. Up to this date, there is no record of the health risk due to exposure to F^-.

Author Contributions: Investigation, J.L.G.-R., B.G.-G. and R.M.G.F.-M.d.O.; writing—original draft preparation, R.M.F.-R. and C.J.V.-A.; writing—review and editing, R.M.F.-R.; funding acquisition, J.L.G.-R.

Funding: This research received external funding from the Program for Professional Development Teacher, for the Superior Type (PRODEP) DSA/103.5/16/10542.

Acknowledgments: The authors thankfully acknowledge the support of the Technological Institute of Toluca, the corresponding water and sanitation agencies of Cuautitlán Izcalli, El Oro, San Felipe del Progreso, Tenango del Valle, Toluca and Zumpango de Ocampo for the permissions granted for the development of this project. Ricardo Contreras Martínez of the National Institute of Statistics and Geography, Subdirectorate of Geography, Department of Basic Information and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) for the scholarship given to C.J.V.-A.

Conflicts of Interest: The authors declare that they no conflicts of interest.

References

1. Carrillo, J.; Cardona, A.; Edmunds, W. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosı basin, Mexico. *J. Hydrol.* **2002**, *261*, 24–47. [CrossRef]
2. Mohapatra, M.; Anand, S.; Mishra, B.K.; Giles, D.E.; Singh, P. Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Manag.* **2009**, *91*, 67–77. [CrossRef] [PubMed]
3. Edmunds, W.M.; Smedley, P.L. Fluoride in Natural Waters Springer. In *Essentials of Medical Geology*; Elsevier Academic Press: Schmallenberg, Germany, 2005; p. 832.
4. Ozsvath, D.L. Fluoride and environmental health: A review. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.* **2009**, *8*, 59–79. [CrossRef]
5. World Health Organization (WHO). *Fluoride in Drinking-Water Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*; WHO: Geneva, Switzerland, 2004.
6. Harrison, P. Fluoride in water: A UK perspective. *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 1448–1456. [CrossRef]
7. Fan, X.; Parker, D.J.; Smith, M.D. Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Res.* **2003**, *37*, 4929–4937. [CrossRef] [PubMed]
8. Bhatnagar, A.; Kumar, E.; Sillanpää, M. Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chem. Eng. J.* **2011**, *171*, 811–840. [CrossRef]
9. Ruiz, A.; Ortiz, M.; Duarte, M. Determination of fluoride in drinking water and in urine of adolescents living in three counties in Northern Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode. *Microchem. J.* **2005**, *81*, 19–22. [CrossRef]

10. Mandinic, Z.; Curcic, M.; Antonijevic, B.; Carevic, M.; Mandic, J.; Djukic-Cosic, D.; Lekic, C.P. Fluoride in drinking water and dental fluorosis. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 3507–3512. [CrossRef] [PubMed]
11. Pontigo, A.; Medina, C.; Borges, A.; Patiño, N.; Islas, A.; Maupome, G. Prevalence and severity of dental caries in adolescents aged 12 and 15 living in communities with various fluoride concentrations. *J. Public Health Dent.* **2007**, *67*, 8–13. [CrossRef]
12. OMS. *OMS|Guías Para la Calidad del Agua Potable, Tercera Edición*; WHO: Geneva, Switzerland, 2006; Volume 3, pp. 300–301.
13. Wang, S.; Wang, Z.; Cheng, X.; Li, J.; Sang, Z.; Zhang, X.; Han, L.; Qiao, X.; Wu, Z.; Wang, Z. Arsenic and Fluoride Exposure in Drinking Water: Children's IQ and Growth in Shanyin County, Shanxi Province, China. *Environ. Health Perspect.* **2007**, *115*, 643–647. [CrossRef] [PubMed]
14. De la Cruz, D.; Chaires, I.; Mejía, M.; Sandoval, A.; Bolaños, P. Análisis de la concentración de fluoruro en aguas embotelladas de diferentes entidades federativas de la República Mexicana Analysis of the concentration of fluoride in bottled water in different Mexican states. *Rev. ADM* **2013**, *70*, 81–90.
15. Valenzuela, L.; Ramírez, J.; Sol, J.; Reyes, J. Alternativas para la eliminación doméstica de fluor en el agua de consumo humano. *Inf. Tecnol.* **2011**, *22*, 23–32. [CrossRef]
16. Betancourt, A.; Irigoyen, M.E.; Mejía, A.; Zepeda, M.; Sánchez, L. 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 fluoruración de la sal. *Rev. Investig. Clin.* **2013**, *65*, 237–247.
17. Porter, T.A.; Jóhannesson, G.; Moskalenko, I.V. The FRaNKIE code: A tool for calculating multi-wavelength interstellar emissions in galaxies. In Proceedings of the 34th International Cosmic Ray Conference (ICRC2015), The Hague, The Netherlands, 30 July–6 August 2015.
18. La, D.E. Real academia nacional de medicina. *Real Acad. Nac. Med.* **1980**, *XCVII*, 429–462.
19. Instituto Nacional de Ecología (INE). *Diagnóstico Bio-Físico y Socio-Económico de la Cuenca Lerma-Chapala*; INE: Mexico City, México, 2003; Volume 58, pp. 8–19.
20. CONAGUA. *Determinación de la Disponibilidad de Agua en el Acuífero Valle de Toluca, Estado de México*; Comision Nacional del Agua: Mexico City, Mexico, 2002.
21. Sánchez Hernández, J.M. Redes de Monitoreo del Agua Subterránea en el Acuífero del Valle de Toluca. Propuesta de su Distribución Espacial Mediante el Manejo de Factores Hidrogeológicos, Ambientales y Socioeconómicos. Master's Thesis, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca, Mexico, 2013.
22. Del Campo, M.M.; Hirata, R.; Esteller, M.; Expósito, J. *Dinámica De Niveles Piezométricos en un Acuífero Multicapa Sometido a Explotación Intensiva: Acuífero Del Valle De Toluca, México*; Rev. Latino-Americana de Hidrogeologia: Mexico, Mexico, 2012; pp. 88–99.
23. Brunett, E.; Baró, J.; Cadena, E.; Esteller, M. Pago por servicios ambientales hidrológicos: Caso de estudio Parque Nacional del Nevado de Toluca, México. *CIENCIA Ergo-Sum* **2010**, *17*, 286–295.
24. Fuentes-Rivas, R.M.; Ramos-Leal, J.A.; Jiménez-Moleón, M.D.; Esparza-Soto, M. Caracterización de la materia orgánica disuelta en agua subterránea del Valle de Toluca mediante espectrofotometría de fluorescencia 3D. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2015**, *31*, 253–264.
25. American Public Health Association (APHA). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater)*; APHA: Washington, DC, USA, 2012.
26. Millán, F.; Mathison, J.; Alvares, M.; Jarbouh, W. Estudio comparativo de la dureza del agua en el estado Mérida y algunas localidades del centro y occidente de Venezuela. *Cienc. Ing.* **2003**, *24*, 39–46.
27. Frape, S.K.; Blyth, A.; Blomqvist, R.; McNutt, R.H.; Gascoyne, M. Deep Fluids in the Continents: II. Crystalline Rocks. *Treatise Geochem.* **2003**, *5*, 605.
28. Fonseca, R. Comportamiento fisicoquímico e hidrogeoquímico del agua del acuífero del Valle de Toluca y su impacto en la calidad de agua de consumo. Ph.D. Thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, N.L., Mexico, 2019.
29. Fakharany, E.; Gomma, M.; Gado, H.; Eissa, M. Relation of groundwater composition to weathering and alteration of silicate minerals in Basement aquifer at Wadi Hodein Basin, southeastern Desert, Egypt. Available online: https://www.researchgate.net/publication/306055906_Relation_of_groundwater_composition_to_weathering_and_alteration_of_silicate_minerals_in_Basement_aquifer_at_Wadi_Hodein_Basin_southeastern_Desert_Egypt (accessed on 18 June 2019).
30. Hem, J. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. *Engineering* **1989**, *3*, 248.

31. Saha, D.; Kumar, S.; Udayabhanu, G.; Venkatesh, A.S.; Singh, R. Geochemical signatures and isotopic systematics constraining dynamics of fluoride contamination in groundwater across Jamui district, Indo-Gangetic alluvial plains, India. *Chemosphere* **2018**, *205*, 493–505.
32. Alanís, J. Estudio bacterológico y contenido de fluoruro del agua de consumo en 858 localidades del Estado de México, tercera época. In *Coordinación General de Investigación y Estudios Avanzados*; Cuaderno de investigación, Facultad de Odontología, UAEMEX: Toluca, Edo. De México, Mexico, 1987; pp. 7–45.
33. Daesslé, L.; Ruíz, L.; Tobschall, H.; Chandrajith, R.; Camacho, V.; Mendoza, L.; Quintanilla, A.; Lugo, K. Fluoride, nitrate and water hardness in groundwater supplied to the rural communities of Ensenada County, Baja California, Mexico. *Environ. Geol.* **2009**, *58*, 419–429. [CrossRef]
34. Navarro, O.; González, J.; Júnez-Ferreira, H.E.; Bautista, C.F.; Cardona, A. Correlation of Arsenic and Fluoride in the Groundwater for Human Consumption in a Semiarid Region of Mexico. *Procedia Eng.* **2017**, *186*, 333–340. [CrossRef]
35. Yamanaka, M.; Bottrell, S.H.; Wu, J.; Kumagai, Y.; Mori, K.; Satake, H. Chlorine stable isotope evidence for salinization processes of confined groundwater in southwestern Nobi Plain aquifer system, central Japan. *J. Hydrol.* **2014**, *519*, 295–306. [CrossRef]
36. Jiménez-Moleón, M.D.; Fuentes-Rivas, R.M.; Mota-González, M.T.; Islas-Espinoza, M. Groundwater hydrochemistry of an overexploited aquifer: The case of the Toluca Valley, Mexico. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **2010**, *135*, 27–37.
37. Alvarez, C.; Martínez, V.; Solache, M.; Linares, I.; Teutli, A.; Vázquez, G. Drinking water characterization and removal of manganese. Removal of manganese from water. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 2119–2125. [CrossRef]
38. Ortega, A.M. Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* **2009**, *26*, 143–161.

© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

ANEXO 2

biomolecules

MDPI

Article

Synthesis of chitosan-polyvinyl alcohol biopolymers to eliminate fluoride ions from water

Cecilia Judith Valdez-Alegría[1], Rosa María Fuentes-Rivas[2*], José Luis García-Rivas[1], Rosa Elvira Zavala Arce[1], María de la Luz Jiménez Núñez[1], Beatriz García-Gaitán[1*]

[1]Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico s/n, Colonia Agrícola Bellavista, C.P. 52149. Metepec, Estado de México, Mexico.

[2]Facultad de Geografía, Universidad Autónoma del Estado de México. Cerro de Coatepec s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 50110.Toluca, Estado de México, Mexico.

*Correspondence: rmfuentesr@uaemex.mx; beatrizggmx@yahoo.com

Received: date; Accepted: date; Published: date

Abstract: The fluoride content in groundwater varies depending on geological configuration. Fluoride problems tend to occur in places where these minerals are most abundant in rocks. The objective of the present work was to synthesize four biopolymers based on chitosan-polyvinyl alcohol (Ch-PVA) cross-linked with sodium tripolyphosphate pentabasic (TPP) and ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) and determine their ability to remove fluoride ions from water. The characterization of the Ch-PVA beads was performed by way of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The percentage of humidity and the point of zero charge were determined. The Ch-PVA beads showed a surface area of 63.87 $m^2 g^{-1}$, a pore size of 7.6 nm, a point of zero charge of 7.4, and 98.6% humidity. The kinetic adsorption study was adjusted to the pseudo-second-order model and the adsorption equilibrium data were adjusted to the Freundlich adsorption isotherm, showing a maximum fluoride adsorption capacity of 12.64 $mg.g^{-1}$ at pH 7 and 30 ° C, for the beads of Ch-PVA-NaOH-TPP. According to the thermodynamic parameters: $-\Delta G^o$, $+\Delta H^o$ and $-\Delta S^o$, fluoride ion adsorption is spontaneous, endothermic in nature and there is no random energy change in the solid/liquid interface during the adsorption process.

Keywords: Fluoride ion adsorption; adsorption isotherm; adsorption kinetics; thermodynamic parameters.

1. Introduction

During the wear and circulation of water in rocks and soils, fluoride ions are leached and dissolved in groundwater and thermal gases. The fluoride content of groundwater varies greatly depending on the geological configuration and the types of rocks. The fluorine-containing minerals are fluorite, apatite, and micas. Therefore, fluoride problems tend to occur in places where these

minerals are most abundant in host rocks. Countries like Argentina, China, India, Kenya, Mexico, South Africa, Tanzania and Uganda (De La Cruz, Castillo, Arteaga, Cervantes, & Pinelo, 2013; Valenzuela, Ramírez, Sol, & Reyes, 2011), suffer from fluorosis because of water consumption from wells. Due to the high concentrations of fluoride ions reported in water, it has been necessary to develop technologies that help eliminate fluoride ions from groundwater (De La Cruz et al., 2013).

Among the methods that have been used for the removal of fluoride ions from water are ion exchange resins, coagulation, chemical precipitation, electrochemical treatment, among others. However, the high cost and poor efficiency of these methods designed to reduce the concentration of fluoride ions in water have made them infeasible (Miretzky & Cirelli, 2011; Pérez et al., 2016). The fluoride ion removal process based on the adsorption of biomaterials: alumina, minerals and metal oxides, clays (Karthikeyan, Satheeshkumar, & Elango, 2009a), polypyrrole, chitosan and chitin (Karthikeyan, Satheeshkumar, & Elango, 2009b), has been widely accepted due to its capacity for the removal of fluorides in water. Chitosan is one of the most promising biopolymers. It is biodegradable, abundant in nature, a good chelating agent, biocompatible, mechanically strong and it has good filming properties. It has been studied in the treatment of drinking water and wastewater, particularly for the removal of heavy metals; leading to its being considered the best option for its low cost and efficiency in the elimination of fluoride ions (Bansiwal, Thakre, Labhshetwar, Meshram, & Rayalu, 2009; Karthikeyan, Kumar, & Elango, 2011; Xiaoli, Yanfeng, Zhang, & Zhenfang , 2012).

At present, different methods have been used to improve the chemical and physical properties of chitosan, mainly increasing its pore size, chemical, mechanical, and thermal resistance [10]. One of the polymers used to improve these properties is polyvinyl alcohol (PVA), in conjunction with chemical cross-linking or cross-linking to improve its resistance in acidic and basic solutions [9] - [12]. The cross-linking of chitosan and PVA is a reaction with an agent that leads to the preservation of the biopolymer through the formation of bonds between the chitosan and PVA chains. This process can be carried out through covalent or ionic bonds. Covalent cross-linking is an irreversible chemical reaction in which stable bonds are formed between the cross-linking agent and the polysaccharide chains, allowing the chitosan to remain stable even in a very acidic medium (pH 3) [13].

The cross-linking materials used are EGDE and sodium tripolyphosphate pentabasic (TTP). The EGDE has epoxy groups and during the cross-linking process the epoxy ring of the compound is broken and, simultaneously, the condensation reaction is carried out with the hydroxyl groups of chitosan and PVA, forming covalent bonds. On the other hand, ionic cross-linking forms electrovalent (ionic) bonds between the cross-linking agent and the chitosan chains. In an aqueous solution, the charge of the cross-linking agent is opposite to the charge of the modified polymer. The electrostatic attraction of the polymer chains to those of the cross-linking agent induces the effect of ionic cross-linking. The most common ionic cross-linking agents include citrates and polyphosphates, such as TPP [13]. TPP is a good cross-linker due to its multivalent properties and its non-toxicity. It contains phosphate groups capable of interacting with chitosan through electrostatic interactions. However, it has been shown that chitosan molecules selectively bind with TPP generating several intramolecular and intermolecular complexes [14].

The objective of this work was to synthesize four materials based on chitosan and PVA, cross-linked with EGDE and TPP, and to test their adsorption capacity of fluoride ions in different batches of aqueous solution, to observe the effect of pH, moisture percentage, the point of zero charge; as well as the characterization of the material with the best adsorption capacity.

2. Materials and Methods

2.1 Synthesis of hydrogel beads

In the synthesis of four hydrogels formic acid (80-91% pure), ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE) (50% pure), sodium hydroxide ACS in beads, low viscosity polyvinyl alcohol (PVA), chitosan (Ch) High density, sodium tripolyphosphate pentabasic (TPP) at 98.0% purity, and deionized water were used. The four chitosan-based hydrogels: Ch-PVA 5 EGDE, Ch-PVA 7 EGDE, Ch-PVA NaOH TPP, and Ch-OPVA TPP were prepared by dissolving Ch at room temperature in a 0.4 M formic acid solution. Subsequently, Low Viscosity PVA was added at a temperature of 50-53°C, until a homogeneous suspension formed [15]. The previous suspension was dripped with an insulin syringe, in a solution of 1.0 M NaOH with magnetic stirring [16]. Once the drip was finished, the Ch-PVA hydrogel beads were stirred in the same NaOH solution for 2 h for maturation.

The Ch-PVA-EGDE cross-linking reaction: Ch-PVA 5 EGDE and Ch-PVA 7 EGDE was carried out by adding 25 mL of water for every 7 mL of beads, and 5% and 7% by weight of EGDE respectively. Subsequently, the pH of the beads was adjusted to 12 with NaOH (0.1M) at 70° C, in an inert atmosphere of N2 for 6 h and with constant stirring [16]. While, for the cross-linking of the Ch-PVA-NaOH-TPP hydrogel, the beads were placed in a volume of 100 mL with 2% TPP by weight, and were constantly stirred at room temperature for 12 h [13], [17]. In the hydrogel cross-linking process, Ch-PVA-TPP, the Ch-PVA suspension was dripped directly into 100 mL of 2% TPP solution by weight, and constantly stirred at room temperature. Once the drip was completed, the beads obtained were stirred to allow maturation and cross-linking for 12 hours in the same TPP solution [13], [17]. After the cross-linking time of the four materials, the beads were washed with deionized water until a pH of 6.5-7 was reached, and then kept refrigerated until use.

2.2 Effect of pH on fluoride ion adsorption

The effect of pH on fluoride ion adsorption was studied by way of the preparation of 10 mg F- / L concentration solutions. The tests were performed in triplicate, with similar amounts of material. The beads were placed in high-density polyethylene bottles, with 5.0 mL of fluoride ion solution in an orbital thermo-agitator (Heidolph UNIMAX 1010-Inkubator 1000) at 30 ° C and 200 rpm for 72 h. The pH values of the solutions were adjusted in the range of 3 to 9 by the addition of NaOH (0.1M) or HCl (0.1M) solutions. After the contact time had elapsed, the supernatant was separated from the solution, using a plastic sieve and 5 mL of TISABII solution which was added to this solution to determine the concentration of F- with a Thermo Scientific Orion4Star model A329 potentiometer, equipped with a selective ion electrode for fluorides, brand: Cole-Palmer, model: CPI-27504, previously calibrated.

2.3 Hydrogel characterization

2.3.1 Moisture percentage.

The moisture content was determined by drying the beads to constant weight. Equal amounts of beads of each type of hydrogel were placed in a vacuum desiccator for 48 hours until a constant weight was obtained. The moisture percentage was determined by the weight difference [18]. This analysis was performed in triplicate.

2.3.2 Point of zero charge (PZC)

To determine the point of zero charge, 10 mL of a NaCl solution (0.1M) with a pH value between 2.0 and 9.0 units, adjusted with hydrochloric acid solution and/or sodium hydroxide, was used. To the NaCl solution, 40 mg of hydrogel (Ch-PVA-NaOH-TPP) was added and kept under stirring at a temperature of 30° C for 24 h at 200 rpm, upon completion of the stirring time, the supernatant was removed and finally the final pH was determined [19], [20].

2.3.3 Determination of the surface area by the BET method

The specific surface area of the hydrogel was determined using the BET method (Brunauer, Emmett, and Teller) in a BELSORP-max. The equipment uses a liquid nitrogen bath, of the Bel Japan inc. Brand, at a temperature -196 ° C and a pressure of 78 KPa [21].

2.3.4 Fourier transform infrared spectroscopy

The functional groups present in the hydrogel beads before and after the adsorption of the fluoride ions were identified by Fourier transform infrared analysis (FTIR with ATR); equipment brand: Varian Agilent, model: 640-IR. The analysis was carried out by means of 16 scans and 4 cm^{-1} resolution and frequency range of 4000-500 cm^{-1}. Prior to the analysis, the samples were lyophilized in a device manufactured by the LABCONCO brand, model: 150711772-J, for a period of 24 h.

2.3.5 Scanning electron microscopy (SEM).

To know the morphology of the hydrogel beads, before and after the adsorption process, scanning electron microscopy analysis was carried out with a JEOL scanning electron microscope, model: JSM 6619LV, at an acceleration voltage of 20KV with 50 and WD 12 mm spot-size. The beads were previously lyophilized and subsequently coated with gold plating for analysis.

2.4 Batch adsorption studies

2.4.1 Adsorption Kinetics

For the adsorption kinetics tests, 0.04g of hydrogel beads were placed in polyethylene bottles with 5 mL of fluoride ion solution (Ci = 10 mg L-1), in triplicate, under stirring at 200 rpm, for 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 and 180 min, at 10, 30 and 50 °C and pH 5 and 7. Once the adsorption time elapsed, adsorption capacity was determined. Finally, adjustments were made to the pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models using the Origin 93E software. The adsorption capacity of fluoride ions was calculated from equation 1.

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1)$$

Where:
q = Adsorption capacity (mg g-1).
Ci = Initial concentration of adsorbate (mg L-1).
Cf = Final concentration of adsorbate (mg L-1).
m = mass of the adsorbent (g).

2.4.2 Adsorption isotherms

To carry out the adsorption isotherms, 0.04g of hydrogel beads were weighed, 5.0 mL of fluoride ion solution (Ci = 10.0 mg L-1) was added and placed in high-density polyethylene bottles, under stirring at 200 rpm for 180 min at three temperatures (10, 30 and 500C) and two pH values (5 and 7). Subsequently, the measurement was carried out to determine the equilibrium concentration of fluoride ions in the solution, finally, the adjustment to the Freundlich, Langmuir and Sipps models was made using the Origin 93E software. The test was performed in triplicate.

2.4.3 Thermodynamic parameters

The study of thermodynamic parameters is based on the calculation of the change in Gibbs free energy (ΔG °), change in enthalpy (ΔH °) and change in entropy (ΔS °), this, with the purpose of understanding the spontaneity, viability and nature of the adsorption process, through equation (2) (Jing He et al., 2010):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

Using the Vant Hoff equation:

$$\Delta G^\circ = -(K\mathrm{A}) \quad (3)$$

$$(K\mathrm{A}) = \Delta S\, R - \Delta H\, RT \quad (4)$$

$$K\mathrm{A} = \mathrm{qm} / \mathrm{C} \quad (5)$$

Where: C: concentration in the balance of adsorbed solute, qm: concentration in solute equilibrium in solution, KA: equilibrium constant (Freundlich equation), T: solution temperature (K), R: universal gas constant (8.314 J mol-1 K-1).

3. Results and Discussion

3.1 Synthesis of hydrogel beads

The synthesized hydrogels were hemispherical in shape, of a semi-hard consistency, resistant to touch and white in color. After the cross-linking reaction with EGDE, the beads showed no visible changes in their physical characteristics (color and shape). However, because the hydrogel was chemically cross-linked, it acquired a greater resistance, due to the possible drastic reduction of the mobility segments in the polymer by generating a large number of interconnected chains by the formation of new bonds between them. The Ch-PVA, which dripped directly onto the TPP cross-linking agent, exhibiting pore size reduction and poor touch resistance; while, the Ch-PVA suspension cross-linked with TPP, after being dripped into NaOH (1.0 M), did not show significant changes in size, shape, or color. The purpose of generating four different materials was to obtain a material with a good adsorption capacity of fluoride ions in a wide pH range.

3.2 Effect of pH on fluoride ion adsorption

The effect of pH variation on the capacity for adsorption of fluoride ions of each of the synthesized materials: Ch-PVA-5EGDE, Ch-PVA-7EGDE, Ch-PVA-NaOH-TPP, and Ch-PVA-TPP is shown in Figure 6. Once the adsorption process was carried out, the supernatants separated and the 5 mL of TISABII solution was added, an average pH of 5.6 was recorded, due to the buffering function of the TISABII solution. The adsorption capacity of fluoride ions in the hydrogels, Ch-PVA-5EGDE and Ch-PVA-7EGDE, was favored at pH 3 (Figure 1), reaching values of 20 and 25 $mg.g^{-1}$, respectively, this may be due to the acidic medium (3-4). The existing chitosan in the beads, of both materials, maintains the protonated amino groups along the chain and this facilitates the electrostatic interaction between the polymer chains and the negative charge of the fluoride ions. The adsorption capacity with the Ch-PVA-TPP material was not significant, concerning the other materials (Ch-PVA EGDE 5, Ch-PVA EGDE 7 and Ch-PVA NaOH TPP), this could possibly be because the cross-linking material occupied the active sites of chitosan beads. Likewise, it was observed that the hydrogel of Ch-PVA NaOH-TPP showed greater absorption of fluoride ions at pH 5, followed by pH 7 and pH 6. The material Ch-PVA NaOH-TPP, was characterized and used in adsorption tests.

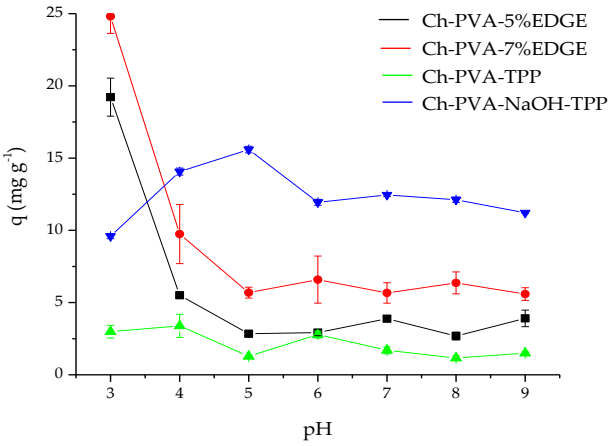


Figure 1. Effect of pH on the adsorption capacity of fluoride ions of synthesized materials: Q-PVA-5EGDE, Ch-PVA-7EGDE, Ch-PVA-NaOH-TPP, and Ch-PVA-TPP.

3.3 Characterization of hydrogel beads

3.3.1 Moisture percentage, surface area, pore size and point of zero charge (PZC) of the Ch-PVA-NaOH-TPP beads.

The moisture percentage of the four synthesized materials were Ch-PVA-5EDGE (96.8%), Ch-PVA-7EDGE (97.5%), Ch-PVA-TPP (89.9%) and Ch-PVA-NaOH-TPP (98.6 %). According to these results, the four hydrogels are high swelling composites. Regarding the surface area, the pore size and point

of zero charge of the Ch-PVA-NaOH-TP material, selected for a complete analysis, were 63.87 (m2 g-1), 7.6 (nm) and 7.4, respectively. A convenient pore classification, was originally proposed by Dubinin in (1992) and, subsequently, officially adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). This classification is based on the properties that the different pores have according to their dimension in the adsorption processes and are manifested in the adsorption isotherms, according to this consideration the analyzed material can be classified as mesoporous.

3.3.2 Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy

The Ch-PVA materials obtained, characterized by FTIR, before and after the fluoride ions adsorption process. The spectra of Ch, PVA and TPP, are present in Figure 2a. In the chitosan spectrum, the band at 3354 cm^{-1} characteristics of the stretching of the –OH group and the signal at 3290 cm^{-1}, of the stretching of the -NH group; [22] - [30]. The vibrations at 2920 cm^{-1}, 2870 cm^{-1} are characteristic of the stretching of the asymmetric and symmetric CH group, respectively [22] - [26], [30]. The vibration of 1659-1554 cm^{-1} is caused by the stretching of the C = O and N-H groups, characteristic of amino groups; while, the 1589 cm^{-1} signal can also be attributed to the flexural vibration of -NH [22] - [26], [30]. Likewise, the peak at 1416 cm^{-1} is characteristic of the torsion of the CH_2 group, [30], [31]. The signal at 1373 cm^{-1} is due to the symmetrical flexion of CH [25], [26]. The peak at 1319 cm^{-1} is due to the tension of the CN group [30], [31]. The bands at 1059 and 1026 cm^{-1} are characteristic of the stretching of the CO group and the signal at 890 cm^{-1} is characteristic of the stretching of the COC glycoside group [30], [31].

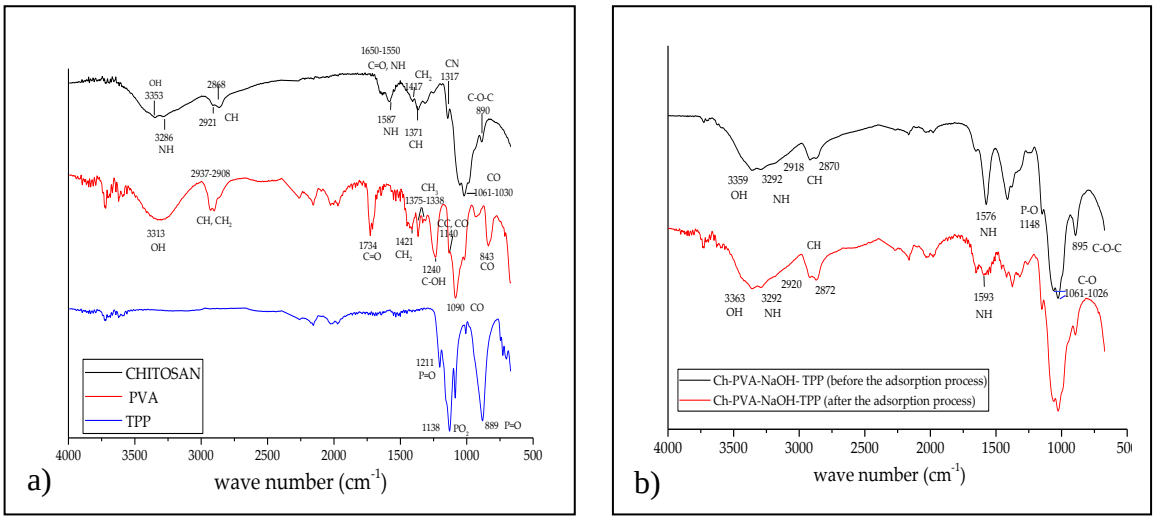


Figure 2. a) FTIR spectra of Ch, PVA, and TPP, b) FTIR spectra of Ch-PVA-NaOH-TPP before and after adsorption**.**

In the PVA spectrum, a wideband centered at 3323 cm^{-1} of stretching corresponding to the OH group is observed [32]. The vibration of 2935-2910 cm^{-1} represents a strong band corresponding to the stretching of the CH and CH_2 groups, [32], [33]. The high intensity peak at 1734 cm^{-1} corresponds to the tension of the C = O bond of the acetate groups. The band at 1419 cm^{-1} corresponds to the flexion

of the CH_2 group. The signal at 1373-1338 cm^{-1} corresponds to the flexion of the CH_3 group. The weak band at 1242 cm^{-1} corresponds to the flexion of the C-OH bond of the alcohols [33]. The vibration at 1140 cm^{-1} is due to the stretching of the C − C and C − O groups [33], [34], the 1092 cm^{-1} signal corresponds to the stretching of the C − O group and the 845 cm^{-1} stretch vibration corresponds to the C − Clink (Hwang et al., 2011). In the TPP spectrum, a band at 1211 cm^{-1} of stretching corresponding to the group P = O, [13], [37], [38] is observed. The vibration at 1136 cm^{-1} corresponds to the symmetrical and asymmetric stretching of the PO_2 groups, [13], [38] and the peak at 887 cm^{-1} is related to the stretching vibrations of the POP group, [13], [38].

Figure 2b shows the spectrum of Ch-PVA-NaOH-TPP before the adsorption process. It shows the signal 3354 cm^{-1} of the chitosan OH group, with a slight increase to 3359 cm^{-1} and the band at 3323 cm^{-1} of the OH group of the PVA loses definition [39]. A slight decrease of 2918 cm^{-1} is observed in the 2920 cm^{-1} signal of the CH group of the chitosan. In the band 1589 cm^{-1} of the NH group a slight reduction in intensity is observed at 1576 cm^{-1}. In the bands of 1059-1026 cm^{-1} of the CO group, a very slight displacement is observed at 1061-1026 cm^{-1}. Due to the interaction with the PVA. A slight increase to 895 cm^{-1} derived from the interaction between the chitosan and the PVA which is observed at the peak of 890 cm^{-1} of the COC group, [40].

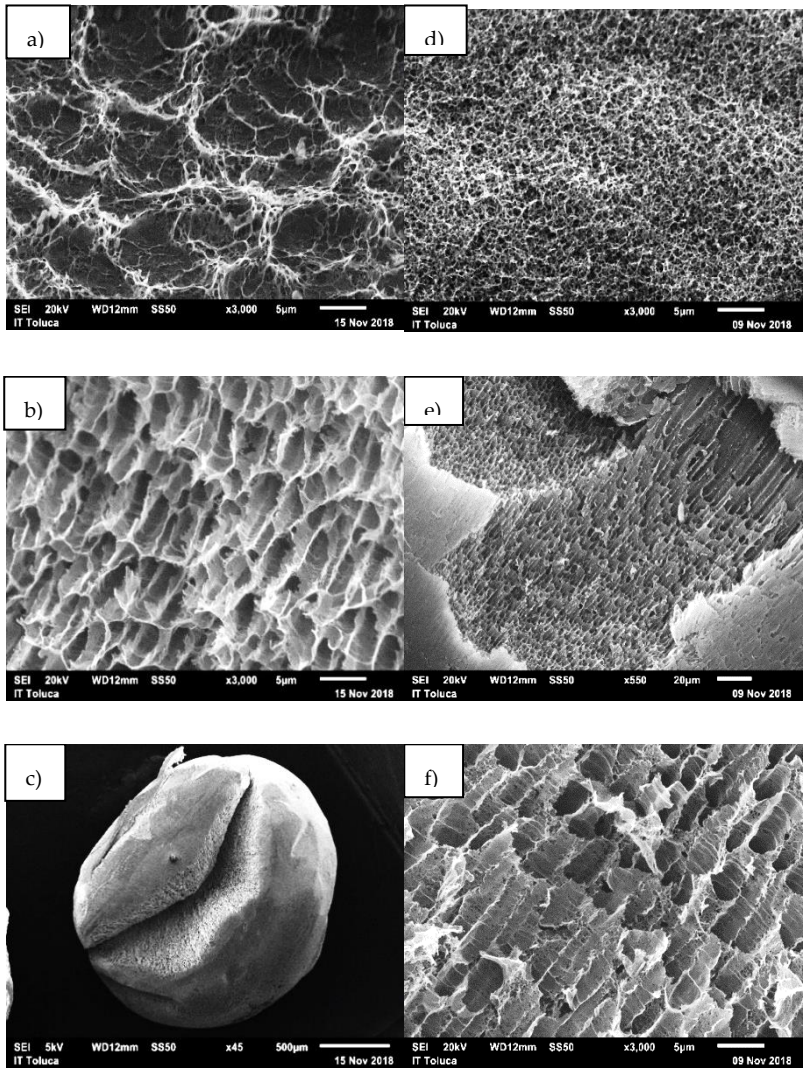
With respect to the chitosan cross-linked with TPP, it is observed that the bands at 3354 cm^{-1} (OH) and 3290 cm^{-1} (NH) became wider, increasing to 3359 cm^{-1} and 3292 cm^{-1}, indicating a possible external interaction in these groups. That is, given the nature of the cross-linker, it could be a hydrogen bridge between the amine and the oxygen of the tripolyphosphate [38], [41]. The weak signal at 1140 cm^{-1} increased slightly at 1148 cm^{-1}. This might be due to the PO group which provides evidence for the cross-linking of chitosan [13], [42].

In the spectrum of Ch-PVA-NaOH-TPP after the adsorption process, a displacement at 3363 cm^{-1} is observed in the stretch band at 3359 cm^{-1} of the OH group, which could be due to the electrostatic interaction of the fluoride ion with the OH group [6], [7], [25], [26], [44], [45]. The 2918 cm^{-1} and 2870 cm^{-1} peaks of the CH groups, were displaced at 2920 cm^{-1} and 2872 cm^{-1} due to the possible interaction of the CH group with the fluoride ion [46]. The band at 1576 cm^{-1} of the NH group shifted to 1593 cm^{-1} indicating a possible electrostatic interaction between the NH group of the Chitosan and fluoride ions [4], [25], [26], [45].

3.2.2 Characterization by scanning electron microscopy (SEM)

Figure 3 shows the micrographs of the Ch-PVA beads before and after the adsorption process, in these micrographs, there are well-defined surfaces with ridges, valleys, and pores. In addition, the presence of channels facing in the same direction and channels with a homogeneous and porous surface can be observed. The morphological difference between the outer and inner surface of the hydrogel bead was differentiated. The morphological characteristics of the interior of the bead may be due to the cross-linking process with TPP.

316



317 **Figure 3**. Micrographs of the Ch-PVA-NaOH-TPP hydrogel; before the adsorption process a) surface
318 with ridges, valleys, and pores, b) the presence of channels with porous surface walls facing the same
319 direction, c) morphological difference between the external and internal surface of the hydrogel bead.
320 Hydrogel micrograph Ch-PVA-NaOH-TPP; after the adsorption process d) morphological difference
321 between the external and internal surface of the hydrogel bead, e) channels facing in the same
322 direction and pores in the surface wall of the channels, f) homogeneous and porous surface.
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333

3.4 Adsorption studies

3.4.1 Adsorption kinetics.

According to the data reported in Table 1, the Ho-McKay model is the one that best represents the behavior of the experimental data for the three temperatures (100, 300 and 500) at pH5 and pH7. This model suggests that the active sites of the adsorbent are heterogeneous, and that there is a chemical adsorption process [47], [48]. In Figures 7 and 8 the graphs adjusted to the kinetic models at pH 5 and pH 7 can be observed.

Table 1. Summary of adjustment of experimental data to kinetic models

T	q_{exp}	Lagergren				Ho				Elovich			
		pH 5											
(^{0}C)	(mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	SSE	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	SSE	α (mg g^{-1} h^{-1})	B (g mg^{-1})	R^2	SSE
10	5.35	12.53	5.41	0.96	13.28	4.19	5.69	0.98	0.03	37E+04	2.1027	0.97	0.03
30	7.56	11.81	7.78	0.99	13.28	2.76	8.18	0.97	0.06	9.2E+04	1.55	0.93	0.11
50	8.30	5.46	8.57	0.96	16.50	0.998	9.13	0.99	0.01	4.0E+04	1.45	0.87	0.18

T	q_{exp}	Lagergren				Ho				Elovich			
		pH 7											
(^{0}C)	(mg g^{-1})	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	SSE	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	SSE	α (mg g^{-1} h^{-1})	B (g mg^{-1})	R^2	SSE
10	5.52	15.653	5.36	0.99	12.84	7.149	5.23	0.99	0.02	3.3E+08	3.96	0.96	0.04
30	8.01	9.41	8.22	0.98	13.09	2.04	8.68	0.98	0.3	1.7E+04	1.2515	0.94	0.08
50	5.40	26.80	5.37	0.98	12.25	14.28	5.49	0.99	0.01	1.3E+11	5.05	0.99	0.01

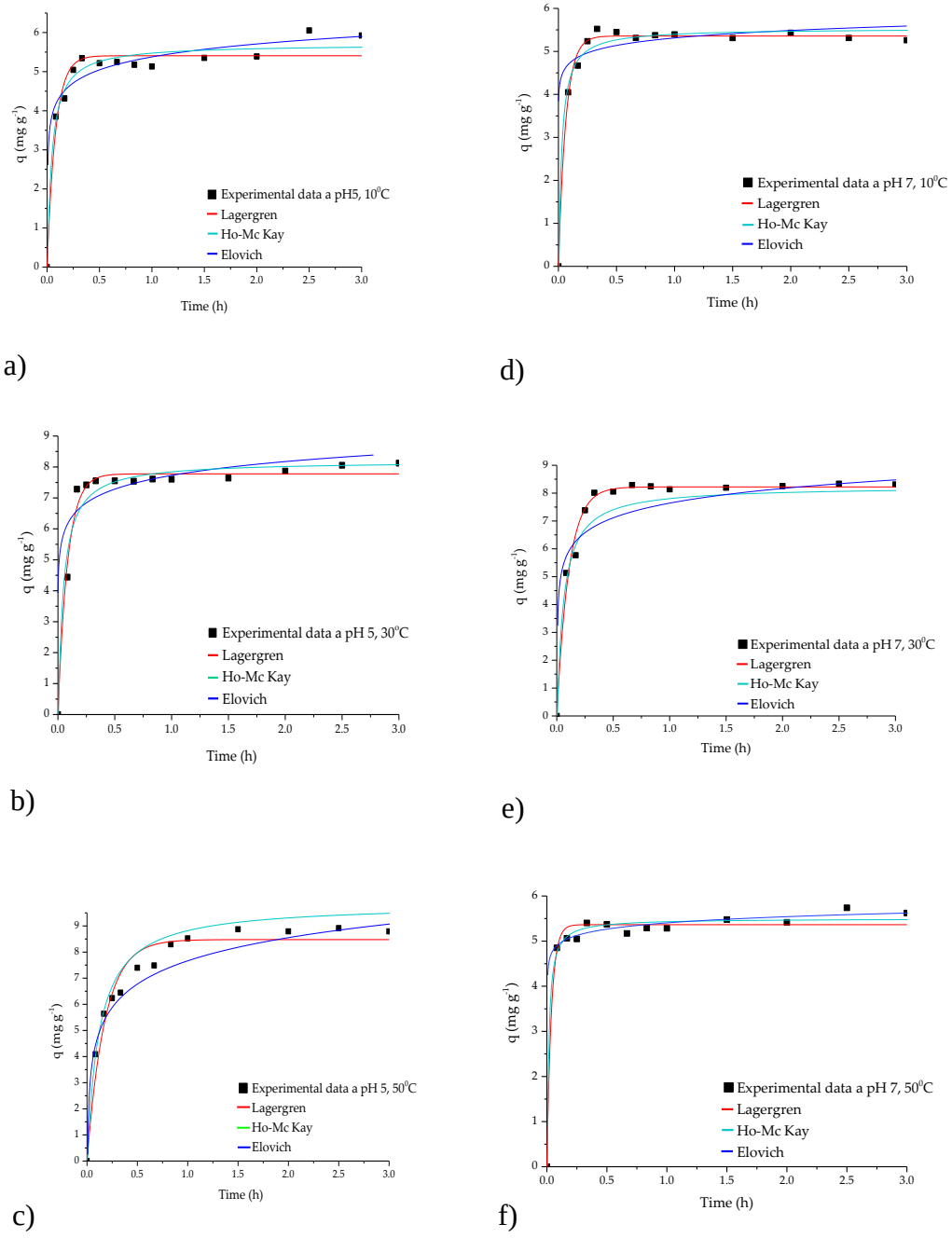


Figure 5. Adsorption kinetics a) Q-PVA-NaOH-TPP (pH 5 and T = 10 °C), b) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH 5 T = 30 °C), c) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH 5 T= 50 °C), d) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH 7 T= 10°C), e) Ch-PVA-NaOH-TPP, (pH 7 T = 30°C) and e) Ch-PVA-NaOH-TPP, at pH 7 and T = 50°C.

372 *3.4.2 Adsorption isotherm*

373

374 The data obtained were adjusted to the Freundlich, Langmuir, and Langmuir-Freundlich models by
375 means of a non-linear regression using the Origin 8.1 program. The values of these adjustments are
376 shown in Table 2, the coefficients of determination (R^2) are very similar, but performing the chi-
377 square test shows that the Freundlich model is the one that best fits the three temperatures (10, 30
378 and 50) at pH5 and pH7, this suggests that in adsorption, a physisorption may be involved in a
379 homogeneous material. Figures 9 and 10 show the graphs adjusted to the isothermal models at pH 5
380 and pH 7.

381

382 **Table 2**. Summary of adjustment of experimental data to adsorption isothermal models.

T (^{0}C)	q_{exp} (mg g^{-1})	Freundlich				Langmuir				Langmuir-Freundlich				
		pH 5												
		k*	N	R^2	X^2	b (L mg^{-1})	q_{emax} (mg g^{-1})	R^2	X^2	Ks (mg^{1-n} L^{3ng})	n	q_m	R^2	X^2
10	14.61	1.80	1.58	0.98	0.92	0.04	27.09	0.99	328.5	7.5E-05	0.64	771	0.98	16.9E+05
30	13.40	1.77	1.65	0.97	0.74	0.05	23.16	0.96	132.5	5.3E-05	0.62	749	0.97	15.4E+05
50	10.20	2.06	2.12	0.93	1.15	0.09	13.63	0.92	151.2	3.1E-06	0.48	859	0.93	51.2E+05

T (^{0}C)	q_{exp} (mg g^{-1})	Freundlich				Langmuir				Langmuir-Freundlich				
		pH 7												
		k*	N	R^2	X^2	b (L mg^{-1})	q_{emax} (mg g^{-1})	R^2	X^2	Ks (mg^{1-n} L^{3ng})	n	q_m	R^2	X^2
10	32.69	1.10	0.98	0.92	4.28	2.14E-05	4E+04	0.92	11.9 E+03	5.30X10^{-5}	1.06	2.7E+06	0.92	16.9E+05
30	35.65	1.68	1.12	0.99	0.74	5.84	0.0046	0.99	407.2	4.61X10^{-5}	0.89	1.2E+06	0.99	4.65e+05
50	45.24	0.84	0.87	0.99	3.24	1.68E-05	8.1E+06	0.98	411.9	1.45X10^{-4}	1.15	2.2E+06	0.99	2.64e+06

383 *k: $\left[(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}\right]$

384

385

386

387

388

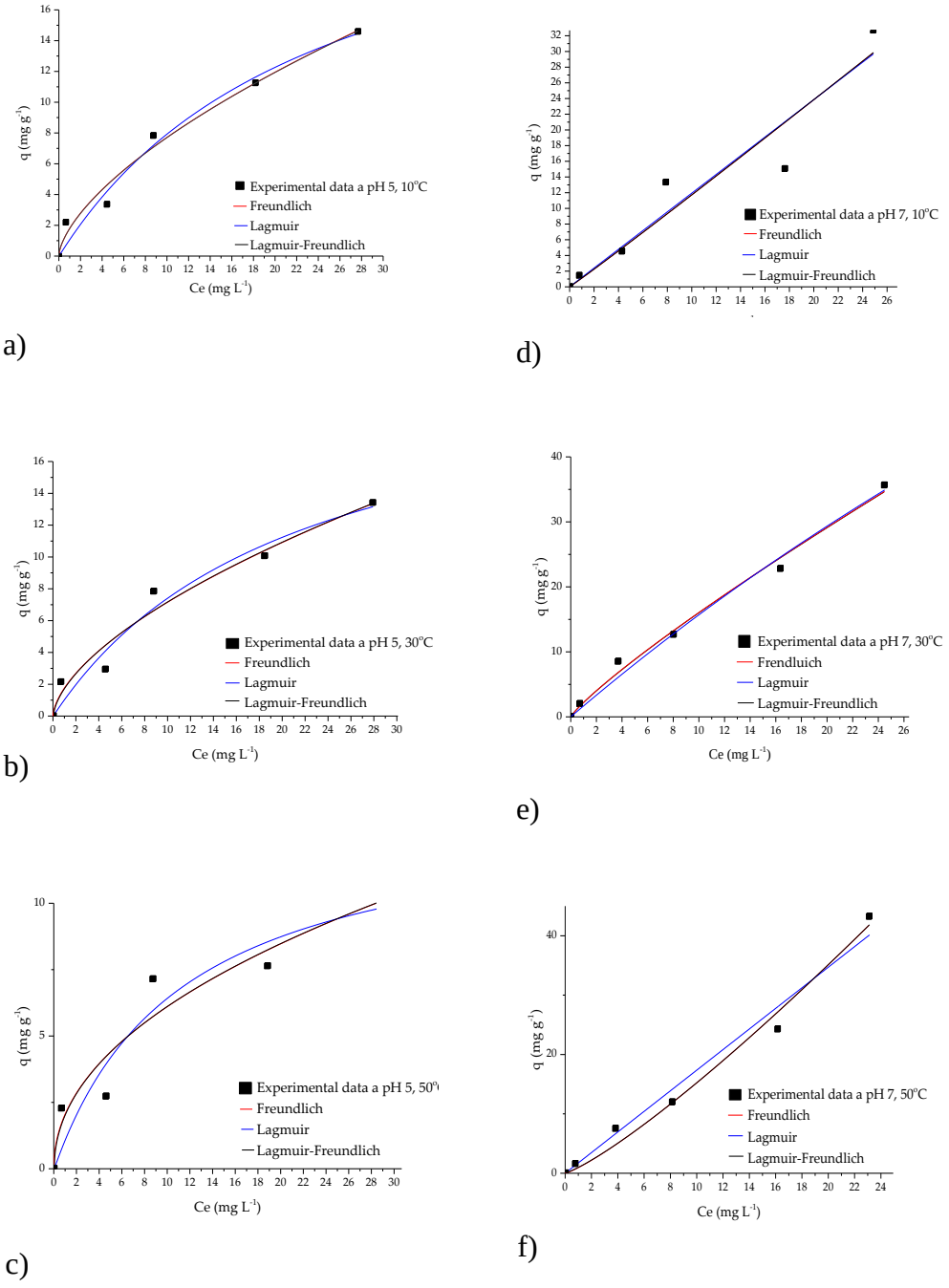
389

390

391

392

393



394 **Figure 6**. Adsorption isotherm a) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH, 5 T = 10°C), b) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH
395 5, T = 30 °C), c) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH 5, T = 50 °C), d) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH 7, T = 10 °C),
396 e) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH 7, T = 30 °C) and f) Ch-PVA-NaOH-TPP (pH 7, T = 50 °C).
397
398
399 *3.4.3 Thermodynamic Parameters*
400
401 Thermodynamic calculations of an adsorption process are essential in concluding whether the
402 aforementioned process is spontaneous or not. From the slope and the intersection of the linear curve
403 drawn in KA vs 1 / T, it was possible to obtain the enthalpy and entropy values, respectively [49] -

[51]. A negative value of ΔG indicates the viability of the adsorption process. The change in ΔG° (initial and final system conditions) is the amount of energy taken into account in the corresponding contributions of entropy and enthalpy. This is in order to predict the spontaneity of the adsorption process under consistent conditions of pressure and temperature. The spontaneity of reactions and processes will depend on the sign of ΔH, the sign of ΔS and the value of temperature [50], [51]. The Gibbs free energy value (ΔG °) was -1452.3 KJ mol^{-1}, suggesting that the adsorption process is spontaneous.

When ΔH is positive, the adsorption process is endothermic and adsorption will be favored by an increase in system temperature. With an increase in temperature, the value of TΔS increases until it exceeds the value of ΔH, therefore ΔG is negative and the process is spontaneous. A positive ΔS° value ΔS° indicates that the degree of disorder in the solid/liquid interface increases in the adsorption system, and if the temperature rises, the change in enthalpy is favored [52], [53]. The change in entropy ΔS is described as the dispersion of energy and matter, that is, the larger the dispersion of energy in a system or the degree of disorder in the solid/liquid interface, the greater the opposite entropy when a negative entropy occurs [53]. The changes in enthalpy (ΔH °) and entropy (ΔS °) were 1.62 KJ mol^{-1} and -299.7 KJ mol^{-1}, the positive value ΔH ° suggests that the adsorption process is endothermic in nature and the negative value of ΔS ° confirms that there is no increase in randomness in the solid/liquid interface during adsorption (Abdeen, Mohammad, & Mahmoud, 2015; He et al., 2010).

3.5 Fluoride adsorption mechanism

The presence of the amino group in the chitosan was confirmed by FTIR analysis. The nitrogen in the amino group of chitosan yields electrons and is responsible for selective chelation with metal ions. The OH group present can bind or release protons depending on the pH of the initial solution, resulting in the development of surface charges. Under acidic conditions, sites with more positive charge yield that result in a higher capacity for sorption of fluoride ions, which is evident from the results obtained, where a maximum capacity for sorption of fluoride ions at pH 5 is observed. At a pH greater than 6, a significant decrease in fluoride sorption capacity [7] was observed. Therefore, it can be concluded that the removal of fluoride by chitosan is governed by electrostatic attraction, so the following reaction mechanism is possible which confirms the decrease in pH of the solution after the adsorption process.

$$Q\text{-}NH^{+} + F^{-} \leftrightarrow Q\text{-}NHF + H^{+}$$

4. Conclusions

Ch-PVA NaOH TPP hydrogel beads showed a fluoride ions adsorption capacity of 14.3 mg g^{-1} at pH 5, 11.9 mg g^{-1} at pH 6 and 13.4 mg g^{-1} at pH 7, and a percentage of removal of 14.6%, 13.3%, and 14.1% respectively. According to the moisture percentage of 98.6%, the material is considered to be high swelling; the PZC was at a pH of 7.4. The results in the analysis of SEM and BET showed a material with a highly porous structure and mesoporous nature. The experimental data were adjusted to the

Freundlich adsorption isotherm at pH 7 at 30°C with an R^2 of 0.99 and an X^2 of 0.74, describing a physisorption process that is carried out in multilayers, with an electrostatic adsorption mechanism. The kinetic study shows that the adsorption kinetics follow the pseudo-second-order model at pH 7 and 50 ° C, with R^2 of 0.99 and a SSE of 0.01. The thermodynamic study shows a spontaneous and endothermic nature of fluoride adsorption.

Author Contributions: Designed the research project, J.L.G.R. and B.G.G.; methodology, B.G.G., R.E.Z.A. and M.L.J.N.; formal analysis, writing—original draft preparation C.J.V.A. and R.M.F.R.; investigation, J.L.G.R., B.G.G., R.E.Z.A., M.L.J.N., C.J.V.A. and R.M.F.R; resources, J.L.G.R.; writing—review and editing, C.J.V.A. and R.M.F.R.

Acknowledgments: The authors thankfully acknowledge the support of the Technological Institute of Toluca and the Environmental engineering research laboratory of the National Technological Institute of Mexico / Instituto Tecnológico de Toluca.

Conflicts of Interest: The authors declare that they no conflicts of interest.

References

1. Valenzuela, L.; Ramírez, J.; Sol, J.A.; Reyes, J.A. Alternativas para la eliminación doméstica de fluor en el agua de consumo humano. *Inf. Tecn.,* **2011**, vol. *22*, no. 2, pp. 23–32. doi: 10.4067/S0718-07642011000200004
2. De La Cruz, D.; Castillo, I.; Arteaga, M.; Cervantes, A.; Pinelo, P. Análisis de la concentración de fluoruro en aguas embotelladas de diferentes entidades federativas de la República Mexicana. *Revi. ADM,* **2013**, vol. *70*, no. 2, pp. 81–90.
3. Miretzky, P.; Cirelli, A. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *J.Fluor. Chem*. **2011**, vol. *132*, pp. 231–240. 10.1016/j.jfluchem.2011.02.001
4. Pérez, A.; Díaz, P.; Rangel, J.; Cerino, F.; Ovando, V.; Alcalá, V. Fluoride adsorption capacity of composite based on chitosan-zeolite-algae. *Rev.a Mex.Ing. Quím.* , **2016**, vol. *15*, no. 1, pp. 139–147.
5. Karthikeyan, M., Satheeshkumar, K.k. Elango, K.P. Defluoridation of water via doping of polyanilines. *J. Haz. Mat.* **2009a**, vol. *163*,no. 2-3, pp. 1026–1032. :10.1016/j.jhazmat.2008.07.057
6. Karthikeyan, M,; Satheeshkumar, K.K. Elango, K.P. Removal of fluoride ions from aqueous solution by conducting polypyrrole. *J. Haz. Mat.* **2009b**, vol. *167*, no. 13, pp. 300–305. :10.1016/j.jhazmat.2008.12.141
7. Bansiwal, A.; Thakre, D.; Labhshetwar, N.; Meshram, S.; Rayalu, S. Fluoride removal using lanthanum incorporated chitosan beads. *Coll.Surf. Bioint.,s* **2009**, vol. *74*, no. 1, pp. 216–224. :10.1016/j.colsurfb.2009.07.021
8. Karthikeyan, M.; Kumar, K.; Elango, K. Batch sorption studies on the removal of fluoride ions from water using eco-friendly conducting polymer/bio-polymer composites. *Desalination,* **2011**,vol. *267*, no- 1, pp. 49–56.
9. Xiaoli, L.; Yanfeng, L.; Zhang, S.; Zhenfang, Y. Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly(vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. *Chem. Eng. J.,l* **2012**, vol. *183*, pp. 88–97.
10. Ngah, W.; Teong, L.; Hanafiah, M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carb. Pol.,* **2011**, vol. *83*, pp. 1446–1456. 10.1016/j.carbpol.2010.11.004

11. Bai, X.; Ye, Z.; Li, Y.; Zhou, L.; Yang, L. Preparation of crosslinked macroporous PVA foam carrier for immobilization of microorganisms. *Proc. Biochem.,* **2010**, vol. *45*, pp. 60–66. 0.1016/j.procbio.2009.08.003
12. Flores, N.; Solache, M.J.; Gómez, R.M.; García, B. Estudio de adsorción competitiva de cobre y zinc en solución acuosa utilizando Q/PVA/EGDE. *Rev. Mex. Ing. Quím.,* **2015**, vol. *14*, no. 3, pp. 801–811. ISSN1665-2738
13. Jóźwiak, T.; Filipkowska, U.; Szymczyk, P.; Rodziewicz, J.; Mielcarek, A. Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. *React. Funct. Polym.,* **2017**, vol. *114*,pp. 58–74. http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.007
14. Thein, K.; Khine, W.; Naing, K. Studies on the Sorption Behavior of Dyes on Cross-linked Chitosan Beads in Acid Medium. *Inter. Confer. Biom. Eng. Tech.,* **2011**, vol. *11*, pp. 174–178. *IPCBEE*
15. Liu, R.; Xu, X.; Zhuang, X.; Cheng, B. Solution blowing of chitosan/PVA hydrogel nanofiber mats. *Carboh. Polym.* **2014**, vol. *101*, pp. 1116–1121. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.056
16. Millán, B.M. Evaluación de la adsorción de fluoruros utilizando perlas de hidrogel Q-EGDE-PVA. Maestría., Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, 2015.
17. Sánchez, R.; Sánchez, D.; López, J.; Correa, M. Adsorption of allura red dye by cross-linked chitosan from shrimp waste. *Wat. Sci.Tech.y* **2012**, vol. *65*, pp. 618–623.
18. Walke, S.; Srivastava, G.; Nikalje, M.; Doshi, J.; Kumar, R.; Ravetkar, S.; Doshi, P. Physicochemical and functional characterization of chitosan prepared from shrimp shells and investigation of its antibacterial, antioxidant and tetanus toxoid entrapment efficiency. *Intern.l J.Pharm. Sci. Rev. Res.* **2014**, vol. *26-2*, no. 38, pp. 215–225. ISSN 0976044X
19. Amaringo, F.; Hormaza, A. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Rev. Invest. Agr. Amb.*, **2013**, vol. 4, no. 2, pp. 27–36. ISSN 2145-6097
20. Fiol, N.; Villaescusa, I. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.* **2009**, vol. *7*, pp. 79–84. DOI 10.1007/s10311-008-0139-0
21. Naderi, M. Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). Cap. 4, *Prog. Filtr.Sep*.**2015**, pp. 585–608. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8
22. He, J.; Hong, S.; Zhang, L.; Gan, F.; Ho, Y. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of Methylene blue onto rectorite. *Fres. Environ. Bull.* **2010**, vol. *19*, no. 11a, pp. 2651–2656.
23. Blanquicet, R. Flórez, C. González, Y. Meza, E. Rodríguez, J.I. Síntesis y propiedades de filmes basados en quitosano/lactosuero. *Polím.,* **2015**, vol. *25*, no. 1, pp. 58–69. http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1558
24. Hidalgo, C.; Fernández, M.; Nieto, O.M.; Paneque, A. a; Fernández, G.; Llópiz, J.C. Estudio de quitosanos cubanos derivados de la quitina de la langosta. *Rev.a Ibero.* **2009**, vol. *10*, no. 1, pp. 11–27.
25. Escobar, D.; Ossa, C.; Alexander, W. Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. *Sci. Tech., 2013,* , vol. *18, no. 1,* , pp. *260-266, ISSN 0122-1701*

26. Jinfang, L.; Qian, L.; Ruihua, H.; Guodong, G. Synthesis of a novel Ce(III)-incorporated cross-linked chitosan and its effective removal of fluoride from aqueous solution. *J. Ra. Eart.* **2016**, vol. *34*, no. 10, pp. 1053–1061.
27. Pandi, K.; Periyasamy, S.; Viswanathan, N. Remediation of fluoride from drinking water using magnetic iron oxide coated hydrotalcite/chitosan composite. *Intern.l J. Biol. Macrom.* **2017**, vol. *104*, pp. 1569–1577. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.037
28. Thakre, D.; Jagtap, S.; Sakhare, N.; Labhsetwar, N.; Meshram, S.; Rayalu, S. Chitosan based mesoporous Ti-Al binary metal oxide supported beads for defluoridation of water. *Chem. Eng. J.*, **2010**, vol. *158*, pp. 315–324. 10.1016/j.cej.2010.01.008
29. Sairam, C.; Viswanathan, N.; Meenakshi, S. Fluoride sorption by nano-hydroxyapatite/chitin composite. *J.f Haz. Mat.,* **2009**, vol. *172*, no. 1, pp. 147–151. :10.1016/j.jhazmat.2009.06.152
30. Zhang, J.; Chen, N.; Su, P.; Li, M.; Feng, C. Fluoride removal from aqueous solution by Zirconium-Chitosan/Graphene Oxide Membrane. *React. Funct. Polym.,* **2017**, vol. *114*, pp. 127–135. http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.03.008
31. Colina, M.; Ayala, A.; Rincón, D.; Molina, J.; Medina, J.; Ynciarte, R.; Vargas, J.; Montilla, B. Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. Escala piloto e industrial. *Rev. Iberoam. Polím.,s* **2014**, vol. *15, no. 1, pp. 21-43.*
32. Balanta, D.; Grande, D.; Zuluaga, F. Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de aspergillus niger y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas, *Rev. Iberom. Polym.*, **2010**, vol. *11*, no. 5, pp. 297–316.
33. León, H. Caracterización térmica, morfológica y determinación de las propiedades de resistencia a la tensión de mezclas de polivinil alcohol (PVOH) y almidón de yuca, Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, **2011**.
34. Arredondo, A.; Patiño, J.F.; Londoño, M.E.; Echeverri, C.E. Matríz a partir de un hidrogel de Alcohol Polivinílico (PVA) combinada con sulfadiazina de platacon potencial aplicación en el manejo y control de la sepsis en heridas dérmicas. *Rev. Iberoam. Polím.* **2011**, vol. *12*, no. 4, pp. 178–187.
35. Hwang, B.J.; Joseph, J.; Zeng, Y.Z.; Lin, C.W.; Cheng, M.Y. Analysis of states of water in poly (vinyl alcohol) based DMFC membranes using FTIR and DSC. *J. Mem. Sci.* **2011**, vol. *369*,pp. 88–95. :10.1016/j.memsci.2010.11.031
36. Martins, A.F.; de Oliveira, D.M.; Pereira, A.G.B.; Rubira, A.F.; Muniz, E.C. Chitosan/TPP microparticles obtained by microemulsion method applied in controlled release of heparin. *International J. Biol. Macrom.,* **2012**, vol. *51*, pp. 1127–1133. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.08.032
37. Salazar, M.; Valderrama, A. Preparación Y Caracterización De Películas De Quitosano Despolimerizado Y Reticulado Con Tripolifosfato De Sodio Preparation and Characterization of Depolymerised Chitosan Films and Crosslinked With Sodium Tripolyphosphate. Rev. Soc. Quím. Perú., **2013**, vol. *79*, no. 3, pp. 195–208.
38. Escobar, D.; Perea, Y. Manufacturing and evaluation of Chitosan, PVA and Aloe Vera hydrogels for skin applications. Rev. *Dyna,* **2017**, vol. *84*, no. 203, pp. 134–142. http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v84n203.62742
39. Choo, K.; Ching, Y.C.; Chuah, C.H.; Julai, S.; Liou, N.S. Preparation and characterization of

polyvinyl alcohol-chitosan composite films reinforced with cellulose nanofiber. *Mat.,* **2016**, vol. *9, no. 664, pp.* 1–16. doi:10.3390/ma9080644

40. Cho, A.R.; Chun, Y.G.; Kim, B.K.; Park, D.J. Preparation of Chitosan-TPP Microspheres as Resveratrol Carriers. *J. Food Sci.,* **2014**, vol. *79*, no. 4, pp. 568–576. doi: 10.1111/1750-3841.12395
41. Sairam , C.; Viswanathan, N.; Meenakshi, S. Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *J. Haz. Mat.,s* **2009**, vol. *163*, pp. 618–624. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.009
42. Jagtap, S.; Yenkie, M.K..; Labhsetwar, N.; Rayalu, S. Defluoridation of drinking water using chitosan based mesoporous alumina. *Microp. Mesop. Mat.,* **2011**, vol. *142*, pp. 454–463. doi:10.1016/j.jcis.2008.11.080
43. Patnaik, S.; Mishra, P.; Nayak, R.; Giri, A. Removal of Fluoride from Aqueous Solution Using Chitosan-Iron Complex. *Journal of Anal. Bioanal. Tech.,s* **2016**, vol. 7, no. 4, pp. 2-7. DOI: 10.4172/2155-9872.1000326
44. Naghizadeh, A.; Shahabi, H.; Derakhshani, E.; Ghasemi, F.; Mahvi, A.H. Synthesis of nanochitosan for the removal of fluoride, *Res.Rrep. Fluor.*, **2017**, vol. *50*, no. 2, pp. 256–268.
45. Akbari, H.; Jorfi, S.; Mahvi, A.H.; Yousefi, M.; Balarak, D. Adsortion of fluoride on chitosan in aqueous solutions: determination of adsorption kinetics, *Res. Rep. Fluor.*, **2018**, vol. *51*, no. 4, pp. 319–327.