



SEP

SES

TecNM

TECNOLOGICO NACIONAL DE MEXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

SORCIÓN DE FLUORUROS EN HIDROTALCITA MgFe Y ZEOLITA Fe

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

JESSICA GUADALUPE LÓPEZ CASTILLO

N.º DE CONTROL: 0212D0112

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. MA. GUADALUPE MACEDO MIRANDA

CODIRECTOR DE TESIS:

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS

Metepec, Estado de México, agosto 2022

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a Dios por permitirme llegar hasta aquí. Al Instituto Tecnológico de Toluca, al ININ por las facilidades brindadas para la realización de este proyecto. A quienes por sus conocimientos y apoyo contribuyeron en el desarrollo de este trabajo: Dra Guadalupe Macedo Miranda, Dra. Sonia Martínez Gallegos, Dr. Eduardo Ordoñez Regil, Dra Guillermina Gomez, Dr Javier Illescas, Dr. Pedro Avila gracias por los aprendizajes compartidos. Agradezco a mis padres, Guadalupe y Francisco por siempre estar presentes en cada paso que doy; a mis hermanos Erika, Francisco y Diana, por ser compañeros, cómplices y amigos. A mi compañero de vida, Javier por siempre apoyarme e impulsarme a crecer juntos, gracias por ser mi complemento perfecto. Y a mi motor, Andrea y Natalia, gracias acompañarme a clases, entender que no siempre podía estar para ellas, sin duda cada día busco ser su mejor ejemplo, a mis compañeros de laboratorio, sin duda creó que formamos un gran equipo. A CONACYT por el apoyo financiero para la realización de este proyecto. Y por último a todos aquellos que directa o indirectamente a influido a lo largo de mi vida, maestros, amigos, compañeros, familiares, etc.

Resumen

En diversas partes del mundo es común el hecho de que el agua subterránea es la que se destina para consumo humano, y uno de los parámetros característicos de medida para este tipo de agua es la determinación de fluoruro que proviene de la disolución lenta de algunos minerales. En algunas zonas, la cantidad de fluoruro puede estar por encima de lo que marcan la legislación local lo que puede provocar problemas de salud debido a que la exposición por tiempos prolongados a los iones (F^-), tiene como consecuencia la fluorosis dental y ósea, la primera se manifiesta por coloración amarillenta en la dentina, y la segunda afecta principalmente a infantes menores a 6 años, con deformaciones en los huesos y en la persona de edad adulta puede causar la porosidad del hueso lo que puede producir fracturas, ambos tipos de fluorosis son los problemas más comunes causados por la presencia del ion fluoruro.

Diversos métodos se han empleado para la remover los iones F^- del agua entre los que se encuentra la sorción, su novedad radica en el uso y desarrollo de materiales eficientes y/o selectivos que sean capaces de remover F^- en condiciones naturales, sin necesidad de ajustes previos en el agua subterránea, son accesibles y algunos son de bajo costo.

Por ello, en este trabajo se evaluaron las características y la capacidad de sorción de materiales naturales y sintéticos, por un lado, la zeolita tipo clinoptilolita proveniente del estado de Sonora y modificada con sales de hierro (III), y por otro, de lo sintéticos hidrotalcita $MgFe$ y un óxido de Fe . Estos materiales se utilizaron para la remoción del ion fluoruro de soluciones acuosas en un sistema por lotes. Con la zeolita modificada se determinó, además de las cinéticas e isothermas de sorción, parámetros termodinámicos del proceso de sorción, en el caso de la hidrotalcita y el óxido, se ensayaron diferentes concentraciones molares. Como parte final de proyecto se llevó un muestreo de agua de pozo en las que se caracterizaron iones fluoruro y se removieron dichos iones. Los pozos se ubican en Tenango del Valle, Ocoyoacac, Lerma de Villada y San Mateo Atenco, municipios del Estado de México.

Los resultados indican que la hidrotalcita MgFe con una relación 3:1 fue el material que mostró mejor eficiencia en la remoción del ion fluoruro, con una capacidad máxima de sorción 8.67 mg/g. En el estudio cinético para este material, se evaluó la capacidad máxima en el equilibrio, así como el tiempo, el pH y el material el cuál llevó a cabo una mayor remoción de F^- , obteniendo una $q_e = 1.069$ mg/ g en 16 h y con pH de 7. El proceso de sorción se describe como quimisorción, basado en el estudio cinético y termodinámico.

Respecto al muestreo de pozos realizado en los municipios del Estado de México, resultó que solo existe presencia de F^- en el municipio de Tenango del Valle, en esta misma muestra se detectaron también cloruros y nitratos, los cuales disminuyeron el proceso de sorción debido a la competencia que estos representan para los iones F^- , por lo que se obtuvo una $q_e = 0.504$ mg/g que es más baja que la obtenida bajo condiciones ideales de laboratorio.

ÍNDICE

Resumen	
Introducción.....	1
1	
Fundamentos.....	¡Error! Marcador no definido.
1.1 Problemática del flúor en el agua.....	3
1.2 Efectos en la salud por ingesta de fluoruros.....	4
1.3 Metodos de remoción de fluoruros.....	5
1.4 Zeolitas.....	6
1.5 Hidrotalcitas.....	10
1.5.1 Metodo de reconstrucción.....	10
1.5.2 Aplicaciones de las hidrotalcitas	11
1.6 Caracterización de los materiales.....	12
1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	12
1.6.2 Difracción de rayos X (DRX)	13
1.6.3 Área superficial (BET)	13
1.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	14
1.7 Modelos matemáticos aplicados en sorción para materiales mesoporosos	14
1.7.1 Cineticas de sorción	14
1.7.2 Isotermas de sorción	16
1.8 Influencia de pH.....	17
1.9 Estudio termodinamico.....	18
2 Metodología.....	
189	
2.1 Modificación y síntesis de los materiales	20

2.1.1 Material zeolítico.....	20
2.1. 2 Síntesis de HT MgFe	21
2.1. 3 Síntesis de OM MgFe 3:1	22
2. 3 Caracterización de los materiales	22
2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	22
2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	22
2.3.3 Microscopía electronica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS).....	23
2.3.4 Área superficial (BET)	23
2.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	23
2.4 Proceso de sorción	23
2.4.1 Influencia de pH	23
2.4.2 Cineticas de sorción	24
2.4.3 Isotermas de sorción	25
2.5 Estudio termodinamico.....	25
2.7 Muestreo y analisis de agua.....	26
 3 Resultados.....	 28
3.1 Caracterización de los materiales.....	28
3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	28
3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	35
3.1.3 Microscopía electronica de barrido (MEB) y analisi elemental (EDS).....	38
3.1.4 Área superficial (BET)	42
3.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	46
3.2 Sorción de fluoruros.....	48
3.2.1 Influencia de pH	48
3.2.2 Cineticas de sorción	50

3.2.3 Isotermas de sorción	52
3.2.4 Estudio termodinámico.....	54
3.3 Análisis de sorción con agua natural.....	55
3.3.1 Muestreo y análisis de agua natural.....	55
3.3.2 Cinética de sorción.....	56
3.3.3 Isoterma de sorción.....	58
CONCLUSIONES	61
FUENTES CONSULTADAS.....	52

Índice de figuras

Figura	Página
1.1 Componentes principales de la clinoptilolita	7
1.2 Estructura general de la hidrotalcita y su calcinación	11
1.3 Diagrama de especies del fluor	18
2.1 Diagrama de metodología general	19
3.1 Espectro de IR de ZeoSonNa y ZeoSonNaFe	28
3.2 Espectro de IR de HT MgFe 1:1	30
3.3 Espectro de IR de HT MgFe 3:1	32
3.4 Espectro de IR de OM MgFe 3:1	34
3.5 Difractograma ZeoSonNa, ZeoSonNaFe y ZeoSonNaFe- F ⁻	36
3.6 Difractograma a) HT MgFe 1:1, HTC MgFe 1:1 y HTC MgFe 1:1- F ⁻ , b) HT MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1 y HTC MgFe 3:1- F ⁻ y OM MgFe 3:1, OMC MgFe 3:1 y OMC MgFe 3:1- F ⁻	38
3.7 Micrografías de ZeoSonNaFe y ZeoSonNaFe- F ⁻	40
3.8 Micrografías de a) HT MgFe 1:1, b) HTC MgFe 1:1 c) HTC MgFe 1:1- F ⁻ , d) HT MgFe 3:1, e) HTC MgFe 3:1 y d) HTC MgFe 3:1- F ⁻	42
3.9 Isotermas de adsorción/desorción de a) ZeoSon, b) ZeoSonNa y c) ZeoSonNaFe	43
3.10 Isotermas de adsorción/desorción de a) HTC MgFe 1:1, b) HTC MgFe 3:1	45
3.11 Isotermas de adsorción/desorción de a) OM MgFe 3:1, b) OMC MgFe 3:1	45
3.12 Análisis termogravimétrico de a) ZeoSonNa y b) ZeoSonNaFe	47
3.13 Análisis termogravimétrico de HT MgFe 3:1	48
3.14 Porcentaje (%) de eliminación de F ⁻ con a) ZeoSonNaFe, b) HTC MgFe 1:1 y c) HTC MgFe 3:1, variando pH	49
3.15 Cinética de sorción ajustada a los modelos de Lagergren y Ho	51
3.16 Isoterma de sorción ajustada a los modelos de Langmuir y Freundlich	53
3.17 Cinética de sorción ajustada a los modelos de Ho	57
3.18 Isoterma de sorción ajustada a los modelos de Langmuir y Freundlich	59

Índice de tablas

Tabla	Página
3.1 FTIR de ZeoSonNa y ZeoSonNaFe	29
3.2 FTIR de HT MgFe 1:1 y HTC MgFe 1:1	31
3.3 FTIR de HT MgFe 3:1 y HTC MgFe 3:1	33
3.4 FTIR de OM MgFe 3:1	35
3.5 Distancias interplanares HT MgFe 1:1, HT MgFe 3:1 y HTC MgFe 1:1- F ⁻	39
3.6 EDS de ZeoSonNaFe y ZeoSonNaFe- F ⁻	40
3.7 Composición elemental de HT MgFe 1:1, HTC MgFe 1:1, HT MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1 y HTC MgFe 1:1- F ⁻	43
3.8 Resultados de BET de las muestras ZeoSon, ZeoSonNa y ZeoSonNaFe	44
3.9 Resultados del análisis BET	46
3.10 Resultados paramétricos cinéticos para los materiales utilizados	52
3.11 Resultados paramétricos isotérmicos para los materiales utilizados	54
3.12 Resultados paramétricos termodinámicos	55
3.13 Resultados fisicoquímicos para agua natural	56
3.14 Parámetros cinéticos para agua natural	58
3.15 Parámetros isotérmicos para agua natural	60

Introducción

La problemática ambiental de la contaminación con iones fluoruro (F^-) de agua subterránea destinada para su uso como agua potable se presenta en regiones localizados principalmente en estados del norte y centro de México, que incluyen Chihuahua, Durango, Tamaulipas, Baja California, San Luis Potosí, Aguascalientes y Jalisco, asociado a su actividad minera. Por otra parte, se ha documentado fluorosis dental aun en zonas donde la concentración de fluoruro en agua es baja, afectando a los consumidores ocasionando fluorosis dental y ósea, daños neurológicos, deformación de los huesos en infantes y cáncer, entre otros.

Se han desarrollado tecnologías de tratamiento para iones fluoruro entre las que se encuentran la adsorción (Kut, *et al.*, 2016), la electrocoagulación (Lacson, *et al.*, 2021), las membranas selectivas, la osmosis inversa, la electrodiálisis (Aliaskari & Schäfer, 2021). En el caso de la sorción, se han probado diferentes materiales que se buscan que sean de bajo costo, o con alta eficiencia o, así como materiales reutilizables, entre los que se conocen se encuentra el $CaCO_3$ (Labastida *et al.*, 2017), los biomateriales (Mukherjee & Halder, 2018), los nanocompositos de hidroxiapatita (Zendehdel, *et al.*, 2017), los nanotubos de carbono (Halder, *et al.*, 2020), la alumina (Ekka, *et al.*, 2017), las microesferas de óxido terciario (Gao, *et al.*, 2020) y los óxidos minerales como la boehmita (Huang *et al.*, 2020).

Dentro de las alternativas de tratamiento, se han investigado el uso de materiales sorbentes novedosos, accesibles y de bajo costo que permitan llegar a la concentración mínima aceptable de F^- , y que eviten generar daños a la salud entre quienes tienen acceso al agua que contiene altas concentraciones de fluoruro.

Por lo anterior, el objetivo de esta investigación fue: Evaluar el proceso de remoción de iones fluoruro presentes en agua subterránea en un sistema en lote, a base de hidrotalcitas $MgFe$ o de zeolita tipo clinoptilolita proveniente de Sonora, modificada con hierro, como una alternativa de tratamiento.

Las principales variables que se tomaron en cuenta en este trabajo fueron: a) la modificación de la zeolita homoiónica con sales de Fe, mediante impregnación simple, b) la síntesis de la hidrotalcita MgFe por el método de coprecipitación, c) la caracterización de los materiales sorbentes, d) la determinación de la influencia del pH en la sorción de iones fluoruro, e) la evaluación de la cinética de sorción de iones fluoruro de soluciones acuosas empleando los materiales sorbentes, f) el ajuste de los resultados experimentales a los modelos de las isothermas de sorción de Langmuir y de Freundlich, g) la caracterización fisicoquímica de agua subterránea y, finalmente, h) la determinación de la eficiencia de remoción del ion F^- de una muestra de agua subterránea empleando el material sorbente con mejores resultados de sorción.

El apartado de fundamentos abarca la problemática del flúor en el agua, los efectos en la salud por ingesta de fluoruros, los métodos de remoción de fluoruros, las zeolitas, las hidrotalcitas, la caracterización de los materiales por espectroscopia de infrarrojo (FTIR), difracción de rayos X (DRX), área superficial (BET), análisis termogravimétrico (TGA), los modelos matemáticos aplicados en sorción para materiales mesoporoso, cinéticas de sorción, isothermas de sorción, la influencia de pH, el estudio termodinámico, el muestreo y análisis fisicoquímico del agua de pozo y por último, la remoción de fluoruros. En el apartado 2, se presenta la metodología utilizada en las diferentes actividades de este trabajo, en el apartado 3 se muestran los resultados obtenidos y la discusión de estos. Por último, se presentan las conclusiones obtenidas y las referencias utilizadas en la presente investigación.

1. Fundamentos

Uno de los problemas actuales es sin duda la contaminación del entorno y especialmente la del agua, que sin duda es el recurso natural más importante ya que permite toda la vida en la Tierra, sin embargo, las cuestiones naturales como el calentamiento global, la deforestación, la industrialización y el rápido desarrollo social, han generado una alarmante escasez y deterioro de este vital líquido (Ngouna *et al.*, 2020). La contaminación natural del agua se debe principalmente a la meteorización de las rocas, la cual provoca disolución, sedimentación y concentración de contaminantes. Es común que el agua subterránea presente este tipo de contaminación ya que puede contener diversos contaminantes químicos inorgánicos, orgánicos y biológicos, los cuales causan daños a la salud de los seres vivos que la consumen. Para prevenir dichos daños causados por estos elementos tóxicos es importante desarrollar métodos efectivos que propongan una alternativa para descontaminar el agua (Santos *et al.*, 2016; Haldar *et al.*, 2020), en este caso, de un contaminante químico inorgánico, el ion fluoruro.

1.1 Problemática del flúor en el agua

El flúor es el primer elemento de la familia de los halógenos y el elemento químico más reactivo de la tabla periódica. El término fluoruro (F^-) hace referencia a los compuestos que contienen el ion F^- unido mediante enlace iónico a otros átomos, ya sean orgánicos como hidrocarburos, o inorgánicos con los que forma sales. De forma natural, prácticamente cualquier ser vivo y también el agua corriente contienen fluoruros (Ekka *et al.*, 2017). Las principales actividades industriales que generan (F^-) en sus descargas son en la producción de vidrio y cerámica, la fabricación de semiconductores, la galvanoplastia, las estaciones de carbón, las plantas de extracción de berilio, las ladrilleras y la fundición de aluminio.

De manera natural los fluoruros se depositan en el agua subterránea por la desmineralización de la roca fluorita principalmente. Diversos autores han reportado que una concentración por arriba de 1.5 mg/L en agua destinada a consumo humano, puede

ocasionar diversos trastornos a quienes la consumen (Kang *et al.*, 2020; Lacson *et al.*, 2020; Pramanik & Saha, 2017).

1.1.2 Legislación ambiental.

En México, en 2001, la Encuesta Nacional de Caries Dental reportó prevalencia de fluorosis dental en las regiones del Norte y Centro del país que van desde 3.2% hasta el 88.8%, lo que puede catalogarse como un problema de salud pública (Irigoyen *et al.*, 2016).

El límite máximo permitido (LMP) por la OMS es de 1,5 mg/L, mientras que la EPA establece el valor de 1.0 mg/L. El LMP establecido por la Norma Oficial Mexicana, (NOM-127-SSA1-2000) para agua de uso y consumo humano (Lacson *et al.*, 2021) es de 1.5 mg/L, definido en el PROY-NOM-127-SSA1-2017: Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua (Diario oficial de la federación, 2019).

1.2 Efectos en la salud por ingesta de fluoruros

El ser humano contiene fluoruros en huesos y en el esmalte dental, por ello, los fluoruros son completamente necesarios en el cuerpo. Por un lado, el déficit de flúor provoca una formación incorrecta de la dentina y la matriz ósea. Por otro lado, la ingesta prolongada o muy alta de fluoruros en concentraciones superiores a las recomendadas, acelera los mecanismos de mineralización del diente, produciendo lo que hoy se conoce como fluorosis dental, esta se caracteriza por un incremento en la porosidad de la superficie del esmalte causando manchas blancas opacas y estriaciones moteadas. En el sistema óseo genera dolor y daños en los huesos en personas de edad adulta es causante también de osteoporosis, artritis, cáncer óseo, infertilidad, Alzheimer, etc. (Zhang & Jia, 2016). La contaminación por fluoruros se debe a la profundidad a la que se obtiene el agua ya que entre mayor sea la profundidad de extracción, mayor es la cantidad de minerales que se pueden encontrar en ella, entre estos minerales se encuentra la fluorita. Malak (2016) reporta que catorce países africanos tienen regiones que enfrentan problemas de concentraciones de fluoruros superiores de 1.5 mg/L, y resulta un problema

grave ya que el agua subterránea es utilizada para consumo humano. En México, existen reportes del estado de Morelos donde Huízar *et al.*, (2016) analizaron el agua de 17 pozos y 5 manantiales de la localidad de Tenexpenango y encontraron concentraciones de entre 0.5 a 1.9 mg/L, además determinaron que la concentración de fluoruros encontrada variaba en función del tiempo de extracción. Alarcon- Herrera *et al.*, (2019) mencionan que, en México, más 20 millones de personas beben agua con concentraciones de F^- superiores a 1.5 mg/L y que aproximadamente 900 000 de ellos se encuentran expuestos a concentraciones por arriba de 4.5 mg/L, y están ubicados en los estados de San Luis Potosí, Durango, Zacatecas, Jalisco, Chihuahua y Sonora.

1.3 Métodos de remoción de fluoruros

Existen diferentes métodos que se han utilizado para la remoción de fluoruros, como electrocoagulación, nanofiltración, membrana de intercambio aniónico, ósmosis inversa y tratamiento biológico. Dentro de los más utilizados se encuentra la precipitación con compuestos de NaCl y la sorción (Mukherjee & Halder, 2018). En particular, la sorción es un método muy utilizado ya que brinda facilidad en la operación y es económico, además de que permite probar nuevos materiales que brinden mejores resultados en la remoción de iones F^- (Changmai *et al.*, 2018).

En el proceso de osmosis inversa, se ejerce una presión al agua para hacerla pasar por una membrana selectiva, la cual rechaza los iones por tamaño y carga, las desventajas de esta técnica es el costo y la recuperación de los materiales, la eficiencia de este proceso se rige por diferentes factores tales como las características del agua cruda, presión, temperatura monitoreo y mantenimiento (Jagvir *et al.*, 2016).

En la electrodialisis, se separan los solutos por medio de membrana, a diferencia de la osmosis inversa, las membranas utilizadas son menos selectivas, se aplica un campo eléctrico y este se puede generar por adición de cloruro de sodio, este método debe ser combinado con sorción. Algunos estudios demuestran que este método está creando problemas de salud debido la generación de lodos que contienen a los contaminantes y

requieren de un tratamiento posterior, lo que pueden llegar a generar costos de mantenimiento y contaminación secundaria (Aliaskari & Schäfer, 2021).

El proceso de sorción se ha explorado extensamente y ofrece resultados satisfactorios en la remoción de fluoruros y una de las principales ventajas de este método es la aplicación de nuevos materiales (Dhiraj *et al.*, 2016). Este proceso consiste en la remoción del contaminante, ya sea de una forma, física (fisisorción) o química (quimisorción), sobre la superficie del material o a través de los poros/cavidades, los cuales cuentan con sitios energéticamente activos, capaces de llevar a cabo la fijación del contaminante. Existen aspectos a considerar para llevar a cabo el proceso de sorción, el material debe contar con un área superficial específica, tamaño y volumen de poro, estas propiedades definen la capacidad de sorción del material (Huang *et al.*, 2020).

1.4 Zeolitas

El término zeolita viene del griego *zéo* y *líthos* que quiere decir piedra que hierve o piedra efervescente. Son materiales tipo aluminosilicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos predominantemente de sodio y calcio, presentan canales o cavidades en donde se localizan los cationes de compensación, moléculas de agua, entre otros. Dependiendo del tipo de zeolita, presenta conformaciones estructurales y porosidad diferente en cada tipo. La fórmula general asignada a este tipo de materiales es: $(\text{SiO}_2)_x (\text{Al}_2\text{O}_3)_y (\text{Me}_2\text{O})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, siendo *Me* un metal alcalino (Na, K) o alcalinotérreo (Mg, Ca). Estos materiales se caracterizan químicamente por las relaciones moleculares de sus componentes (Hawash *et al.*, 2018).

Estructuralmente, las zeolitas se clasifican como tectosilicatos diferenciándose entre ellas por la organización espacial de las unidades básicas de su armazón en tetraedros de AlO_4 o SiO_4 que se disponen según distintas combinaciones formando anillos o unidades estructurales secundarias, compuestas hasta por 16 moléculas de AlO_4 o SiO_4 . Los oxígenos ocupan los vértices y son compartidos por dos tetraedros, como se muestra en la Figura 1.1, a su vez los anillos se unen formando jaulas o celdas, que se relacionan entre sí a través de otras unidades estructurales secundarias para configurar la estructura

completa de la zeolita (Saucedo-Delgado *et al.*, 2017). Esta disposición de las unidades genera así una serie de canales y cavidades tridimensionales, denominando al conjunto súper jaula por su mayor diámetro, cuyas dimensiones dependerán del tipo de unidades estructurales que las integren y las asociaciones entre ellas, una peculiaridad de las zeolitas es que las cavidades inicialmente formadas por moléculas de agua y cationes extra reticulares, cargados negativamente pueden ser intercambiables y se puede modificar su carga por cationes de compensación, generalmente elementos alcalinos o alcalino térreos (grupo 1 y 2 de la tabla periódica). Por tal motivo, estos materiales son muy utilizados en el tratamiento de agua ya que cuentan con la selectividad requerida para llevar a cabo el proceso (Saucedo-Delgado *et al.*, 2017). En este material los iones fluoruro puede incorporarse en la red cristalina, ocupando el vértice del tetraedro. Dentro de sus propiedades a considerar, es su gran cantidad de potasio, por ello es importante la homoionización de este material, es estable al deshidratarse y puede volver a captar fácilmente H₂O y CO₂, su estabilidad térmica alcanza los 700° C y es estable químicamente en medios ácidos.

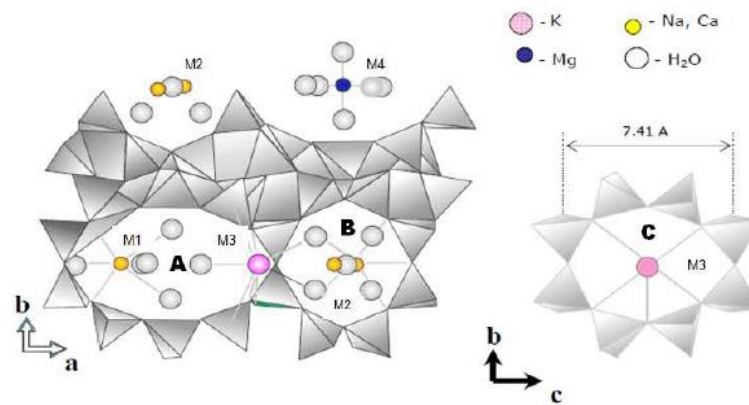
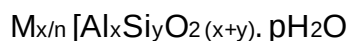


Figura 1.1. Componentes principales de la clinoptilolita (Velázquez *et al.*, 2014)

La fórmula general de una zeolita es (Tsitsishvili *et al.*, 1992):



En donde

M = cationes intercambiables

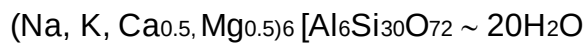
n = carga del catión

x = número de átomos de aluminio

y = número de átomos de silicio

p = número de moléculas de agua

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la zeolita es básicamente una función de la cantidad de aluminio que sustituye al Si en la estructura tetrahédrica. Las zeolitas naturales presentan una CIC de 2 a 4 meq/g. La clinoptilolita pertenece al grupo de la heulandita, su fórmula química es (International Mineralogical Association, 1997):



La roca zeolítica comúnmente contiene de 50-95% de una sola zeolita, pero pueden contener varias zeolitas, además de cuarzo, fedelspatos, calcita etc. La clinoptilolita tiene una CIC de 2.25 meq/g aproximadamente (Mumpton, 1999).

1.4.1 Homoionización de la zeolita

A través de este proceso se enriquece la superficie del material tipo zeolita con un catión, (el cual puede intercambiarse con el catión de interés), en este caso el sodio. Para ello, la zeolita se pone en contacto con NaOH, para impregnar la superficie de Na, el cual será intercambiado por otro ion de interés de acuerdo al proceso de aplicación de la zeolita (Nguyen, *et al.*, 2020).

1.4.2 Usos de las zeolitas

Algunas aplicaciones de las zeolitas son en la industria de la construcción, en la agroindustria como fertilizantes o complemento para alimento de animales, en el tratamiento de aguas para la retención de metales pesados de agua y suelo, en la separación de gases y la eliminación de olores, y también se ha estudiado para

preparación de electrodos selectivos de iones, por último, se ha aplicado en la remoción de petróleo del agua así como de cationes de metales pesados, entre otros (Davarpanah *et al.*, 2020).

Estos materiales no remueven contaminantes aniónicos, por lo que es necesario modificar su superficie y así mejorar la sorción de estos contaminantes. Dentro de los compuestos utilizados para modificar la superficie de los materiales zeolíticos se encuentran los surfactantes catiónicos (cloruro de hexadeciltrimetilamonio) compuestos de aluminio, sales de lantano, etc.

1.5 Hidrotalcitas

Son compuestos que pertenecen a la familia de los hidróxidos dobles laminares, disponibles en la naturaleza, con una estequiometría $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 A^{m-}_{x/m} y H_2O$ donde el ion divalente es frecuentemente Mg^{2+} y el ion trivalente es Al^{3+} o Fe^{3+} . El anión interlaminares A^{m-} puede ser Cl^- , NO_3^- o CO_3^{2-} . La relación entre los cationes Mg y Fe, confiere a la estructura una carga determinada, que es compensada por los aniones interlaminares. Cuando se realiza la síntesis de los materiales se lleva a cabo el intercambio de iones, un ion divalente por uno trivalente, debido a este cambio, las capas se cargan positivamente, generando una lámina romboédrica de estructura 3D o una lámina 2D, de estructura hexagonal. La carga positiva de estas láminas se compensa con las cargas negativas de los aniones interlaminares, estos se encuentran débilmente unidos y son fácilmente intercambiables (Yahyaoui *et al.*, 2018), haciendo de la hidrotalcita un material intercambiador aniónico. Sin embargo, para la obtención de los materiales llamados tipo hidrotalcita, existen variables con las que se puede jugar para proporcionar materiales con las características necesarias para llevar a cabo la remoción de distintos contaminantes, dentro de estas variaciones, se encuentra la relación molar y la calcinación de los materiales. La variación en la relación molar de los elementos M^{2+} y M^{3+} proporciona características muy particulares a los materiales tales como la carga del material y el espacio interlaminares, las cuales favorecen el proceso de sorción (Hoxha *et al.*, 2020). Al modificar la relación molar se espera que se modifique su estructura, ya

que se obtendrán materiales con una carga positiva mayor y así aumentar su capacidad de sorción. La calcinación se lleva a cabo, al someter los materiales a una temperatura de calentamiento entre 500 y 700 °C, este proceso origina la pérdida de la estructura laminar y la liberación de los aniones, se forma una mezcla de óxidos metálicos que pueden formar la estructura original reconstruyéndola a partir de agua y CO₂, se dice que el sólido recupera su estructura reincorporando ambas especies a la interlámina (Rosset *et al.*, 2019).

1.5.1 Método de reconstrucción

La reconstrucción de los materiales se lleva a cabo mediante el fenómeno conocido como “efecto memoria” y es característico de este tipo de materiales proporcionando un mecanismo muy interesante para la preparación de catalizadores y de sorbentes; estos compuestos son considerados como buenos sorbedores por su proceso de regeneración (Kwon *et al.*, 2020).

Reichle (1986) propuso la reversibilidad del proceso de descarbonatación, al calcinar la hidrotalcita entre 400 y 600°C y rehidratar el óxido mixto formado en una disolución acuosa con aniones afines a la interlámina para dar un nuevo compuesto tipo hidrotalcita. Algunos autores han denominado este proceso como “efecto memoria” de la estructura de las hidrotalcita y se refiere a la habilidad para reconstruirse. El proceso de reconstrucción es útil para la incorporación de ciertos aniones en la interlámina (Rosset *et al.*, 2019; Freitas & Chmielarz, 2017). En la figura 1.2 se muestra la estructura general de las hidrotalcitas, la obtención de óxidos metálicos, después de someter el material al proceso de calcinación y la reconstrucción de este, con la incorporación del ion de interés.

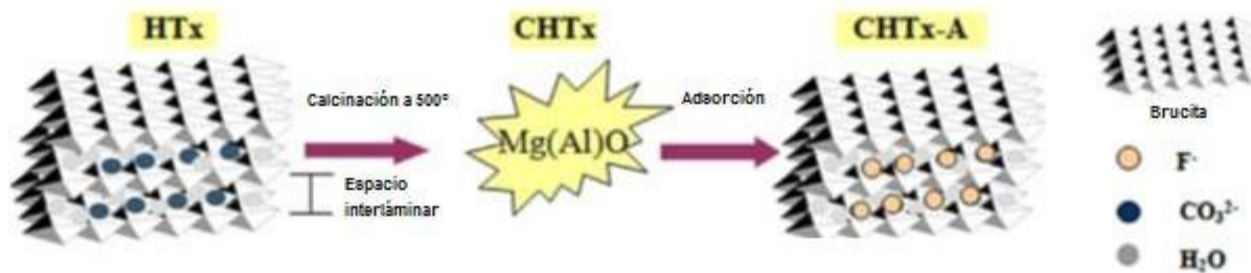


Figura 1.2. Estructura general de la hidrotalcita y su calcinación (Wan *et al.*, 2015)

1.5.2 Aplicaciones de las hidrotalcita

Los campos de aplicación de estos materiales son el resultado de sus particulares propiedades físico químicas que, junto a la facilidad para ser sintetizados, les otorga una gran flexibilidad para ser aplicado dentro de campos tan diversos como sorción, catálisis, medicina, fotoquímica, etc., (Cavani *et al.*, 1991). Dicha versatilidad se debe fundamentalmente al tamaño y estructura de tipo coloidal, de composición química laminar modificable fácilmente en el laboratorio y a la variabilidad adicional que les proporciona el anión interlaminar.

Aunque las propiedades de sorción de las hidrotalcitas se asemejan a las de las arcillas, con un espacio interlaminar dilatado para el acceso de moléculas polares y aniónicas, presentan una mayor densidad de carga laminar. Como consecuencia, las láminas de la hidrotalcita, interaccionarán con los aniones mediante fuerzas electrostáticas fuertes, por lo que la expansión de las láminas estará más impedida en comparación con las esmeclitas (Bruna, 2009). Entre otros aspectos, las hidrotalcita y su producto calcinado, han sido estudiados en los últimos años como unos prometedores sorbentes para la descontaminación de aguas (Yang *et al.*, 2016), dada la capacidad de albergar una amplia variedad de especies aniónicas de diversa naturaleza. Existe un interés importante en el uso de la hidrotalcita para la eliminación de diversas especies aniónicas, sobre todo aquellas que se encuentra en fase acuosa. Su elevada capacidad de sorción de especies aniónicas es consecuencia directa de su alta capacidad de intercambio

aniónico y un espacio interlamilar “flexible”, accesible para moléculas polares y una amplia gama de especies aniónicas, sin apenas limitación en la naturaleza del anión acomodado para compensar el exceso de carga positiva de las láminas (Park *et al.*, 2019).

Los principales mecanismos de sorción de especies aniónicas en las hidrotalcita son la sorción y el intercambio iónico, son dos fenómenos distintos que se presentan de acuerdo con la estructura de la hidrotalcita. La rehidratación por el efecto memoria que se asocia a la sorción es común para los materiales calcinados; el intercambio iónico se propone para la hidrotalcita sin calcinar, aunque este no se considera un proceso de sorción como tal.

1.6 Caracterización de los materiales

Se basa en el estudio e identificación de la estructura, la composición química, las propiedades físicas, térmicas entre otras de los materiales. En este caso, la identificación de la estructura ayuda a conocer el comportamiento de las hidrotalcitas y la zeolita para la remoción de los fluoruros (Hassan *et al.*, 2019). La espectroscopia determina los grupos funcionales presentes en los materiales, la difracción de rayos X identifica la cristalinidad del material y en el caso de las hidrotalcitas ayuda a identificar la reconstrucción del material, el BET y la MEB se enfocan en caracterizar la superficie del material, por un lado BET ayuda a clasificar a los materiales en base a su área superficial, diámetro y volumen de poro, mientras el MEB proporciona micrografías con la topografía y morfología de la estructura. Por último, el TGA brinda los cambios de masa que sufre el material y la estabilidad del mismo respecto a la temperatura.

1.6.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es la determinación cualitativa de las especies moleculares como resultado de las vibraciones de los grupos funcionales presentes en las muestras en estudio. La región más utilizada es el infrarrojo

medio que se extiende ($4000\text{--}670\text{ cm}^{-1}$), permitiendo identificar las vibraciones correspondientes a la estructura de grupos funcionales característicos de cada material. El principio del funcionamiento consiste en hacer incidir un haz de luz, el cual es reflejado por varios espejos generando un haz de referencia de luz infrarroja y otro haz pasa sobre la muestra y es reflejado en el difractor, el cual dispersa la luz y esta es enviada a un transductor generando una señal eléctrica, produciendo así una cantidad de luz adsorbida por el material como función de la longitud de onda y que es característica de cada uno de los grupos funcionales (Yahyaoui *et al.*, 2018).

1.6.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica estructural por la cual los rayos electromagnéticos se desvían al chocar con la muestra. Utiliza un haz de electrones con longitud de onda de rayos X que incide sobre la muestra dividiéndose en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos, dando lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse de acuerdo con los átomos que conforman la estructura, aplicando la ley de Bragg (Velázquez, 2013). Los difractogramas representan la cristalinidad del material y permite obtener una representación estructural del material estudiado (Hoxha *et al.*, 2020)

1.6.3 Área superficial (BET)

El análisis del área superficial que ayuda a determinar los espacios disponibles para la posible interacción entre el material y el sorbente, se basa en el tipo de isoterma (figura 1.4) obtenido al adsorber y desorber gas nitrógeno y de acuerdo al tamaño de sus poros se clasifica a los materiales como microporosos, mesoporosos y macroporoso. El bucle de histéresis que se define como el espacio formado en el gráfico, provocado por la adsorción y desorción del nitrógeno contribuye a comprender el proceso de sorción al describir la interacción sorbato-sorbente (Ferreira *et al.*, 2019).

1.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de los materiales define la pérdida de masa de una muestra mientras esta última se calienta a una velocidad controlada y en una atmósfera inerte. Con el análisis TGA se determinan la pérdida de masa a temperaturas específicas, la información que proporciona es cuantitativa y permite conocer las variaciones de la masa de una muestra a temperaturas definidas. Esto se lleva a cabo mediante la identificación de los compuestos volátiles formados en el proceso de descomposición en función del rango de temperatura en las que tienen lugar. La descomposición gradual de la muestra se puede dar por capas, las más expuestas son las primeras en descomponerse (Rosset *et al.*, 2019). El comportamiento térmico de los materiales se llevó a cabo por colaboración en el ININ, con un calorímetro SDT (Simultáneos DSC- TGA) marca TA instruments, modelo Q 600, acoplado a un espectrómetro de masas TA Instrument modelo Discovery. El análisis se realizó a 10° C/min, de temperatura ambiente hasta 900° C, en atmosfera de helio UAP (ultra alta pureza) con flujo de 100mL/min.

1.7 Modelos matemáticos aplicados en sorción para materiales mesoporosos

1.7.1 Cinéticas de sorción

La cinética es la velocidad de sorción de un sorbato o contaminante sobre una superficie activa de un sorbente. Se determina el tiempo necesario para que el sistema llegue al equilibrio y se alcance la difusión máxima posible del soluto en el sorbente. Para describir al proceso de sorción de un sorbato en un sorbente se emplean modelos matemáticos, que a continuación se describen.

a) Modelo cinético de pseudo primer orden

El modelo cinético de pseudo primer orden ha sido ampliamente utilizado para predecir la cinética de sorción, este modelo describe el proceso de sorción como una fisisorción. El modelo dado por Lagergren (1898) es definido como (Saavedra-Labastida *et al.*, 2019):

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q) \quad (1)$$

Integrando la ecuación (1) con respecto a las condiciones límites $q = 0$ a $t = 0$ y $q = q_e$ a $t = t$, se obtiene:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Donde:

k_1 = constante de velocidad de sorción de Lagergren (1/min)

q_t , q_e = cantidad de sorbato, en tiempo determinado y en equilibrio respectivamente.

t = tiempo (min)

b) Modelo cinético de pseudo segundo orden

La ecuación de pseudosegundo orden indica el tiempo, sorción de equilibrio y la velocidad de sorción. En el modelo propuesto por Ho (1999), se atribuye el proceso de sorción a una quimisorción y se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Separando las variables de la ecuación (3) se obtiene:

$$\frac{dq}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (4)$$

Integrando la ecuación (4) con respecto a las condiciones límites $q = 0$, $t = 0$, $q = q_e$ y $t = t$, se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Donde:

k_2 = constante de velocidad de pseudosegundo orden (g/mg min)

q_t y q_e = cantidades de sorbato a un tiempo t y en el equilibrio.

t = tiempo (min) (Saavedra-Labastida *et al.*, 2019).

1.7.2 Isotermas de sorción

El análisis del comportamiento de sorción cuando la relación de las concentraciones no se comporta de manera lineal, se pueden ajustar usando modelos empíricos como los de Langmuir o Freundlich, los cuales tienen consideraciones diferentes para el proceso de sorción.

El modelo de isoterma Langmuir considera que la sorción máxima corresponde a una monocapa saturada de sorbato en la superficie del sorbente, en materiales homogéneos, describe a los sitios activos como energéticamente uniformes. Este modelo se expresa mediante la ecuación (6) (Hsu *et al.*, 2019):

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

Donde:

b = constante de equilibrio del proceso relacionada con la energía de sorción (L/mg)

C_e = concentración en equilibrio (mg/L)

q_m = capacidad máxima de sorción (mg/g)

q_e = cantidad de sorbato sorbido en equilibrio (mg/g)

La forma linealizada de la ecuación (6) se muestra en la ecuación (7) (Hsu *et al.*, 2019):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

Donde:

q_e = cantidad de soluto sorbido por unidad de peso del sorbente (mg/g)

C_e = concentración residual del sorbato en la fase acuosa (mg/L)

b = constante de equilibrio del proceso relacionada con la energía de sorción (L/mg)

q_m = capacidad máxima de sorción (mg/g)

El modelo de isoterma de Freundlich, el cual es aplicable a superficies heterogéneas y considera una sorción multicapa, mostrada en la ecuación (8), describe que si el valor de $1/n$ es mayor a 1 describe al proceso de sorción en multicapas y superficies heterogéneas y si es menor a 1, la sorción se da en multicapas en superficies homogéneas (Hsu *et al.*, 2019).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

Donde:

q_e = cantidad de material sorbido por unidad de peso de sorbente (mg/g)

C_e = concentración (sorbato) en la solución al equilibrio (mg/L)

k_f = afinidad del sorbato

n = representa la intensidad de sorción en el equilibrio

La forma linealizada de la ecuación (8) se presenta en la ecuación (9):

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

1.8 Influencia del pH

Es importante determinar la influencia que tiene el pH, ya que este confiere propiedades al medio para generar compuestos, como lo reporta Sun *et al.* (2011), en medio ácido puede formar HF, el cual es altamente corrosivo y evita que esté disponible para llevar a cabo el proceso de sorción. Otro elemento que puede formar compuestos con el F es el Fe presente en los materiales, ya que por ser metálico tiende a precipitarse en soluciones ácidas. Basándonos en el diagrama de especiación de Flúor, se tiene que a pH mayores a 5 se tiene la fracción completa y disponible para el F^- , lo cual favorece el proceso de sorción (figura 1.3).

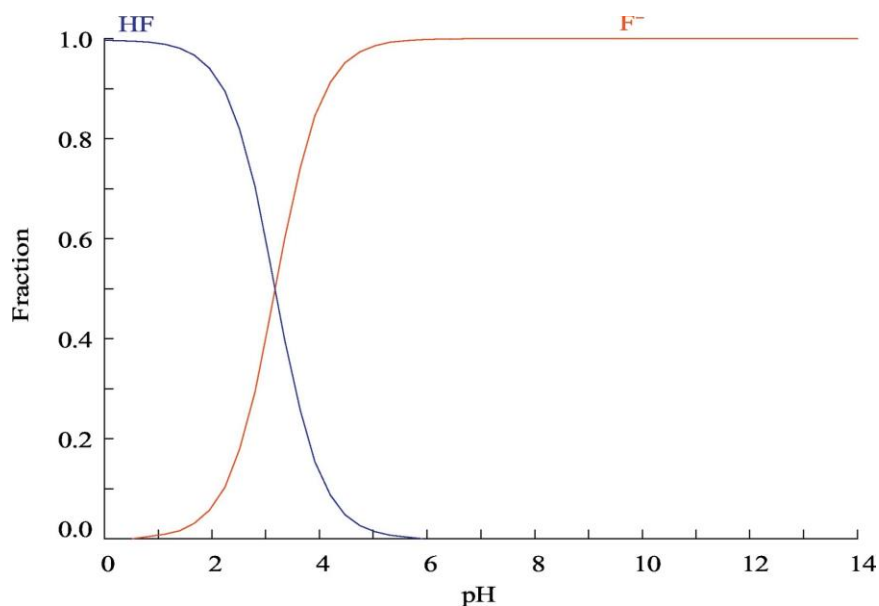


Figura 1.3. Diagrama de especies del flúor (Corral *et al.*, 2019)

1.9 Estudio termodinámico

El análisis termodinámico ayuda a predecir la espontaneidad del proceso y si es reversible o irreversible, el cual se describe con la ecuación de energía libre de Gibbs:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln k \quad (11)$$

Donde:

R= constante universal de los gases ideales (R=8,314 J/mol·K)

T= temperatura del sistema (C)

k= velocidad de reacción (mol/L s)

ΔG° = Energía libre de Gibbs (J)

Si ΔG° , es negativo, se dice que el proceso es espontaneo y no requiere energía externa para llevarse a cabo.

Si ΔG° , es positivo, se dice que el proceso es no espontaneo y requiere energía externa para llevarse a cabo (Macedo-Miranda, *et al.*, 2022)

2. Metodología

En el Figura 2.1, se muestran las principales etapas del presente proyecto de investigación.

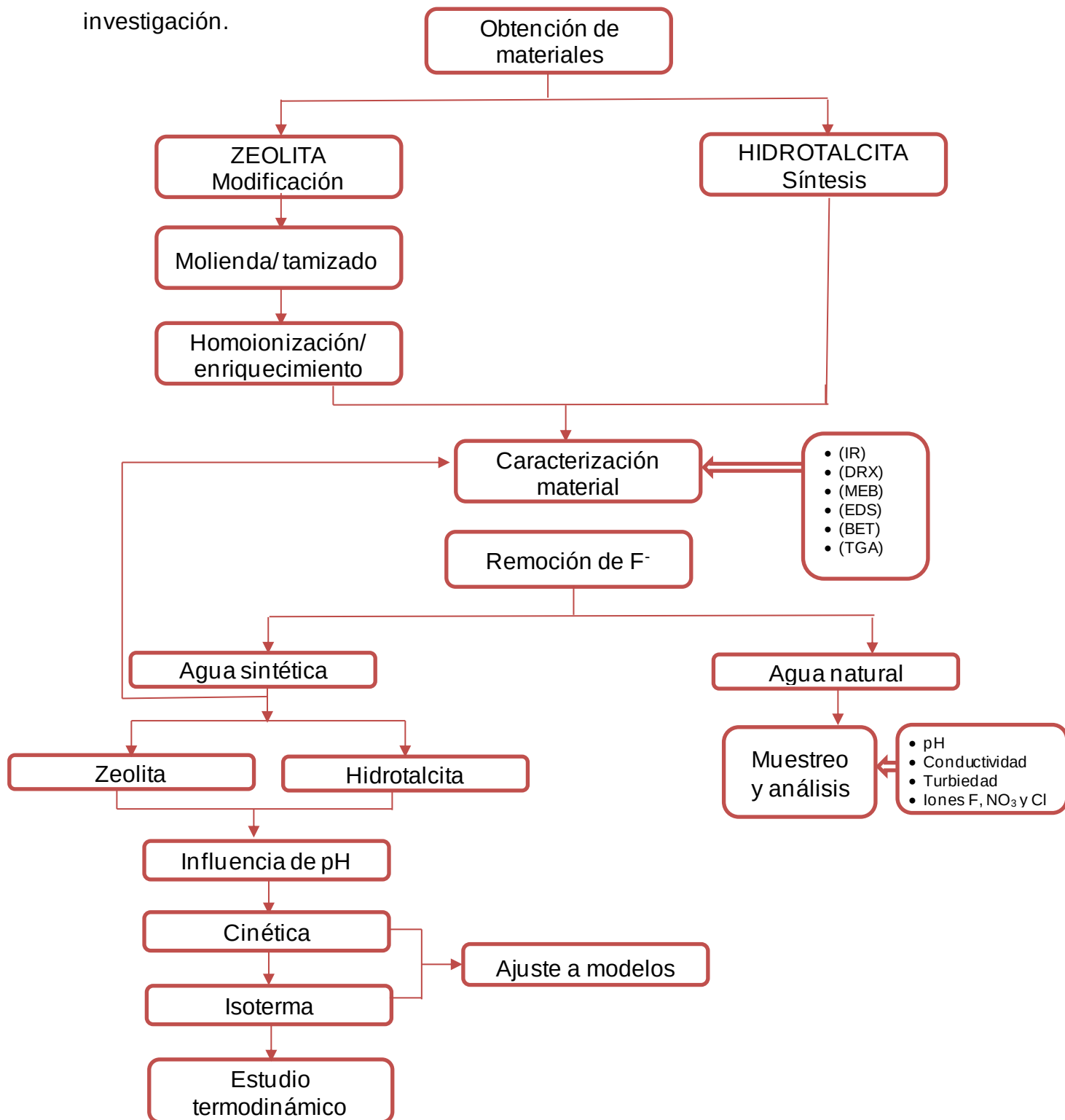


Figura 2. 1. Diagrama de la metodología en general

2.1 Modificación y síntesis de los materiales

2.1.1 Material zeolítico

Para este trabajo se utilizó una zeolita tipo clinoptilolita procedente del Estado de Sonora, una de las características de las zeolitas, es su composición la cual depende del lugar donde se obtengan, en el caso de la zeolita del estado de Sonora, es una zeolita sódica (Alvarez-García, *et al.*, 2018).

a) Modificación de ZeoSon

La zeolita natural mexicana perteneciente a la especie clinoptilolita del Estado de Sonora, se molió en un mortero de porcelana y se tamizó hasta un tamaño de malla 60 (0.25 mm). A este material se le denominó como ZeoSon. Para llevar a cabo el acondicionamiento con NaCl se pesaron 50 g de la zeolita molida y tamizada, se adicionaron 32.5 mL de una solución de NaCl 0.3M, la mezcla se mantuvo en un sistema en reflujo durante 12 horas, al terminar se cambió la solución y se realizó otro reflujo por otras 12 horas. Al finalizar el tiempo de contacto, se separaron las fases y el sólido se enjuagó con agua desionizada hasta la eliminación de cloruros, se realizó la verificación con una prueba de AgNO_3 para que los iones cloruros precipiten como AgCl . El material resultante se secó a 50°C por 12 horas. El material obtenido se identificó como ZeoSonNa.

b) Modificación de ZeoSonNa con cloruro férrico (ZeoSonNaFe)

Se pesaron 50 g de la ZeoSonNa y se pusieron en contacto con 250 mL de una solución de FeCl_3 0.1M a temperatura ambiente y con agitación mecánica a 30 rpm, durante 5 horas. Al finalizar el tiempo de contacto, se separaron las fases y los sólidos se enjuagaron 2 veces con agua desionizada. Se secaron a 50°C por 12 horas. A la zeolita resultante se le denominó ZeoSonNaFe.

2.1.2 Síntesis de HT MgFe

La síntesis de las hidrotalcitas se llevó a cabo por el método de coprecipitación, el cual se describe a continuación.

Todas las soluciones se prepararon utilizando agua desionizada libre de CO_2 , para lo cual el agua se calentó hasta ebullición durante 5 minutos, posteriormente se colocó en baño maría para su enfriamiento. Este procedimiento se realiza el mismo día de la síntesis.

a) Preparación de las soluciones A y B

Se prepararon por separado soluciones de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.05 mol) ambas soluciones se mezclaron para formar la (Solución A). La solución B se preparó con Na_2CO_3 (2 M). Con esta relación molar se nombró HT MgFe1:1.

Para la relación molar 3:1, se utilizaron $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.075 mol) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mol). Este material se nombró HT MgFe 3:1.

Enseguida, la solución A se agregó gota a gota a la solución B, manteniendo agitación continua durante toda la adición. Se mantuvo un valor constante de pH 10-10.2 con una solución de NaOH (1 M).

b) Envejecimiento de la solución y obtención de la pasta

El precipitado obtenido se envejeció durante 24 horas manteniendo agitación continua. El producto resultante se lavó 3 veces con agua DI para eliminar excesos de nitratos.

c) Secado del material

La hidrotalcita se secó a 100°C durante 24 hrs, después se molió y se pasó por malla 100, el producto obtenido se nombró HT MgFe. Finalmente, las hidrotalcitas preparadas por el método anterior se calcinaron a 500°C durante 3 horas, a esto productos se les nombró HTC MgFe 1:1 y HTC MgFe 3:1.

2.1.3 Síntesis de OM MgFe 3:1

Para la síntesis del OM MgFe 3:1, se realizó el mismo procedimiento para la síntesis de las hidrotalcitas, con la única diferencia que en la solución B se agregó una solución de NaOH (1 M), esto con el objetivo de modificar la red cristalina, para la obtención de un nanomaterial.

2.3 Caracterización de los materiales

La caracterización de los materiales (ZeoSonNa, ZeoSonNaFe, HT MgFe 1:1, HT MgFe 3:1, HTC MgFe 1:1, HTC MgFe 3:1, OM MgFe 3:1 Y OMC MgFe 3:1), presenta la identificación de la estructura de cada uno de los materiales, así como las diferencias que existen entre cada material analizado, debido a la modificación en la relación molar. Lo que permite conocer las características de los materiales.

2.3.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Para identificar los grupos funcionales en los materiales se caracterizó por espectroscopia infrarrojo, utilizando un el equipo modelo VARIAN 640-IR con ATR de diamante. Se realizaron 16 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} y en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis estructural de las muestras se llevó a cabo en el Instituto Nacional de investigaciones Nucleares (ININ), en el equipo Bruker Discover D8 ($\text{Cu } \alpha \lambda = 1.54\text{ \AA}$), intensidad de 20 mA, voltaje de 35 kV, a una velocidad de barrido de $10^\circ (2\theta) / \text{min}$ y en un intervalo de 2θ de 10° a 70° . Los productos se identificaron utilizando el software Diffrac Suite Eva y la base de datos PDF (Powder Diffraction File).

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS)

El análisis MEB representa una vista general de la morfología de los materiales. Para el análisis se colocó una pequeña cantidad de la muestra en una placa de 300 mesh se recubrió con un baño de oro por 30 seg. La muestra se secó al alto vacío. Para el análisis se utilizó el equipo JEOL modelo JSM7800FEG con resolución de 0.7 nm.

2.3.4 Área superficial (BET)

El análisis de área superficial, el tamaño y volumen de poro, se llevó a cabo en el equipo Belsorp Max. Con un pretratamiento de las muestras a 150°C X 5 h con N₂ como gas inerte.

2.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de los materiales se llevó a cabo en el ININ, en el calorímetro SDT (Simultáneos DSC- TGA) marca TA instruments, modelo Q 600, acoplado a un espectrómetro de masas TA Instrument modelo Discovery. El análisis se realizó utilizando un incremento de temperatura ambiente hasta 900° C, aumentando 10° C/min, en atmosfera de helio UAP (ultra alta pureza) con flujo de 100mL/min.

2.4 Proceso de sorción

2.4.1 Influencia de pH

Para determinar la influencia que tiene el pH en el proceso de sorción, se llevaron a cabo experimentos utilizando una solución de 10 mg/L (a partir de NaF), la cual fue ajustada a diferentes valores de pH, en el intervalo de 3 a 9, con soluciones 0.1 M de NaOH y 0.1 M de HNO₃, respectivamente. Se utilizó un electrodo de pH Orion 8102BN Thermo Scientific para medir el pH. Los experimentos fueron realizados por duplicado.

Una vez ajustadas las soluciones se colocan en frascos de polipropileno con 500 mg de ZeoSonNaFe, bajo agitación (20 rpm) en el agitador rotativo marca Fisher Scientific por un tiempo de 24 h.

Al finalizar el tiempo de contacto se separaron las fases y en la fase líquida se determinó la concentración residual de F^- mediante electrodo selectivo de iones (ESI), siguiendo el procedimiento citado en la Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001. Para calcular el % de eliminación se utilizó la ecuación (10).

$$\% E = \left(\frac{C_o - C_t}{C_o} \right) \times 100 \quad (10)$$

2.4.2 Cinéticas de sorción

Para realizar las cinéticas de sorción para los materiales: ZeoSonNaFe, HTC MgFe 1:1, HTC MgFe 3:1 y OM MgFe 3:1 se siguió la siguiente metodología.

1. En 22 frascos de plástico de polipropileno se colocaron 500 mg de ZeoSonNaFe o 100 mg de hidrotalcita (HTC MgFe 1:1, HTC MgFe 3:1 u OMC MgFe 3:1) cada frasco, se etiquetan con diferente tiempo de 0, 15, 30 min, 1, 2, 4, 6, 8, 14, 18, 24 h.
2. Se adicionaron 10 mL de una solución de fluoruros con una concentración de 10 mg/L.
3. Cada frasco se deja en contacto por el tiempo marcado en el punto 1.
4. Una vez concluido el tiempo de contacto, las muestras se filtran, al líquido resultante se mide pH y concentración de fluoruros, por el método descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001.

Los resultados obtenidos se trataron en el programa OriginPro 2016, para determinar el factor de correlación R^2 y la capacidad en equilibrio q_e , y la velocidad de reacción K en

función de la variación del tiempo, para los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, según sea el caso. Aplicando las fórmulas descritas en el inciso 1.7.1.

2.4.3 Isotermas de sorción

Para realizar las isotermas de adsorción para los materiales: ZeoSonNaFe, HTC MgFe 1:1, HTC MgFe y OMC MgFe 3:1, se siguió la siguiente metodología.

1. En 18 frascos de plástico de polipropileno, se colocaron 9 diferentes cantidades 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.70 y 1.00 g de sólido (ZeoSonNaFe, HTC MgFe 1:1, HTC MgFe 3:1 u OMC MgFe 3:1), cada cantidad se realizó por duplicado.
2. Se adicionaron a cada frasco 10 mL de una solución de fluoruros con una concentración de 10 mg/L.
3. Cada frasco se dejó en contacto por tiempo óptimo, obtenido en las cinéticas de sorción, el cual para ZeoSonNaFe, fue de 8 h; para HTC MgFe 1:1 fue de 6 h, HTC MgFe 3:1 de 14 h y para OMC MgFe 3:1 fue de 6 h.
4. Una vez concluido el tiempo de contacto las muestras se filtraron, al líquido resultante se midió pH y concentración de fluoruros, por el método descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001.

Los resultados obtenidos se trataron en el programa OriginPro 2016, para determinar el factor de correlación y la cantidad máxima adsorbida q_m en función de la variación de la cantidad de sorbente, para los modelos de Freundlich y Langmuir, según sea el caso. Se aplicó las fórmulas descritas en el inciso 1.7.2.

2.5 Estudio termodinámico

1. Para llevar a cabo este análisis se utilizaron 14 frascos de plástico de polipropileno se colocaron 500 mg de ZeoSonNaFe, se realizó cada tiempo por duplicado.
2. Se adicionaron 10 mL de la solución de fluoruros a 10 mg/L a pH de 7.

3. Cada par se colocó a diferentes temperaturas (20, 35 y 50°C) y diferentes tiempos (5, 15, 30 min, 1, 2, 3, 4 h).
4. Una vez transcurrido el tiempo de contacto las muestras se filtraron y en la fase líquida resultante se midió el pH y la concentración de fluoruros, por el método descrito en la Norma Mexicana NMX-AA-077-SCFI-2001.
5. Las formulas utilizadas se describen en el inciso 1.9.

2.6 Muestreo y análisis de agua

El muestro de agua se llevó a cabo en el municipio de Tenango del Valle, donde se han reportado la presencia de iones F^- en agua superficial, de acuerdo con lo reportado por Tavira (1991). En este municipio el muestreo de agua se realizó en una cisterna de la casa habitación, previo permiso de los propietarios del inmueble. En los municipios de San Mateo Atenco, Lerma de Villada y Ocoyoacac, colindantes con Metepec, el muestreo se realizó en pozos caseros artesanales, siguiendo la metodología de las normas enlistadas a continuación:

NMX-AA-007 SCFI-2013. Análisis de agua. Medición de temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-008 SCFI-2016. Análisis de agua. Medición de pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-017-1980. Análisis de agua. Determinación de color.

NMX-AA-034-SCFI-2015. Análisis de agua. Medición de sólidos disueltos en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-038-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-034-SCFI-2015. Análisis de agua. Medición de sólidos disueltos en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-079-SCFI-1986. Análisis de agua. Determinación de nitratos en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

NMX-AA-073-SCFI-2001. Análisis y determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

3 Resultados

3.1 Caracterización de los materiales

3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Las muestras de ambos materiales se caracterizaron por varias técnicas instrumentales. Los resultados obtenidos por espectrofotometría IR que se muestran en la Figura 3.1 corresponden a las muestras ZeoSonNa y ZeoSonNaFe, en las que se identifican bandas típicas para estos materiales. Las vibraciones del tetraedro que están localizadas en 1012 cm^{-1} se asocian con la relación Al-Si en el material; la segunda banda importante para estos materiales se refiere a los vínculos del tetraedro localizados en el estiramiento y reflexión en 610 cm^{-1} , esta banda se asocia a la vibración interna del tetraedro. Finalmente, el tercer grupo de bandas asociadas a los materiales tipo zeolitas y que se refieren a la interacción entre el material y el agua se sitúan en 3700 y 1600 cm^{-1} (Nikolov *et al.*, 2020).

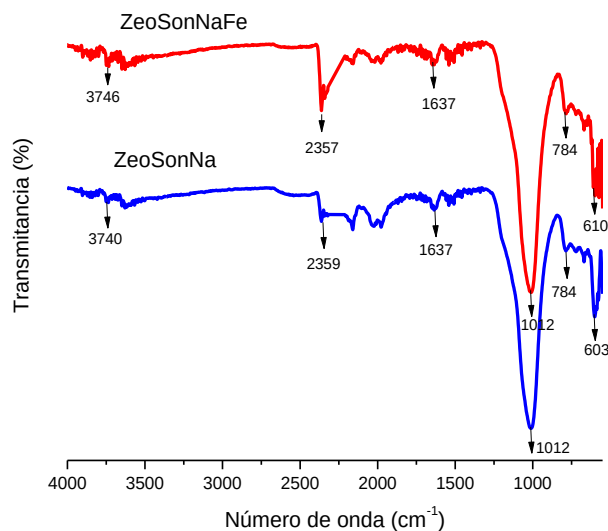


Figura 3.1 Espectro IR de ZeoSonNa y ZeoSonNaFe

De acuerdo a las vibraciones observadas, se identifican solo aquellas que son características para los materiales tipo zeolita, ya que su presencia identifica y confirma

que el material a utilizar es una zeolita, y para el caso de la muestra ZeoSonNaFe se confirma que la modificación de la muestra ZeoSonNa con hierro, no causó cambios estructurales importantes ya que ambas muestras presentan las mismas vibraciones, y las más importantes son: la vibración del tetraedro situada entre 1300-1100 cm^{-1} (Si-O), los vínculos que existen en la estructura secundaria se muestran a partir de la relación que existe entre el tetraedro y el Na o Fe de acuerdo a la vibración ubicada entre 900-600 cm^{-1} ; por último, la interacción entre el material y el agua se observa entre 3700-3100 cm^{-1} . Las vibraciones observadas para las muestras ZeoSonNa y ZeoSonNaFe se resumen en la Tabla 3.1 y corresponden a las identificadas en la literatura (Mihok *et al.*, 2020).

Tabla 3.1 FTIR de ZeoSonNa y ZeoSonNaFe

Grupo funcional	ZeoSonNa (cm^{-1})	ZeoSonNaFe (cm^{-1})
O-H (agua)	3740	3746
Si-O	1354	1378
Al-O-Si	603	610

Respecto a las hidrotalcitas, las vibraciones que se identifican en los espectros de infrarrojo en las muestras HT MgFe 1:1, HTC MgFe 1:1, y la muestra HTC MgFe 1:1-F⁻ que es el sólido resultante del contacto con la solución de F⁻, se observan en la Figura 3.2 y corresponden a los grupos funcionales característicos en este tipo de materiales, la banda situada en 3379 cm^{-1} pertenece a la vibración del OH del agua interlamilar, la cual está presente aun en la muestra sin calcinar (HT MgFe 1:1) y en la muestra resultante de la remoción de fluoruros casi desaparece, en mucho menos intensa que en las otras dos muestras; en particular, en esta muestra se presenta la vibración de la unión del Fe con el ion carbonilo situada en 2025 cm^{-1} de acuerdo a lo reportado en la literatura (Kang *et al.*, 2020). Para las muestras HT MgFe 1:1 y HTC MgFe 1:1 no se observa la vibración producida por el enlace C-O, situada alrededor de 1500 cm^{-1} (Kwon *et al.*, 2020), en el caso de la muestra HTC MgFe 1:1 esta ausencia se asocia al proceso de calcinación,

mismo que también favorece la aparición de la banda asociada a los óxidos metálicos situada en 849 cm^{-1} (Hassan *et al.*, 2019) que no se observa en la muestra HT MgFe 1:1.

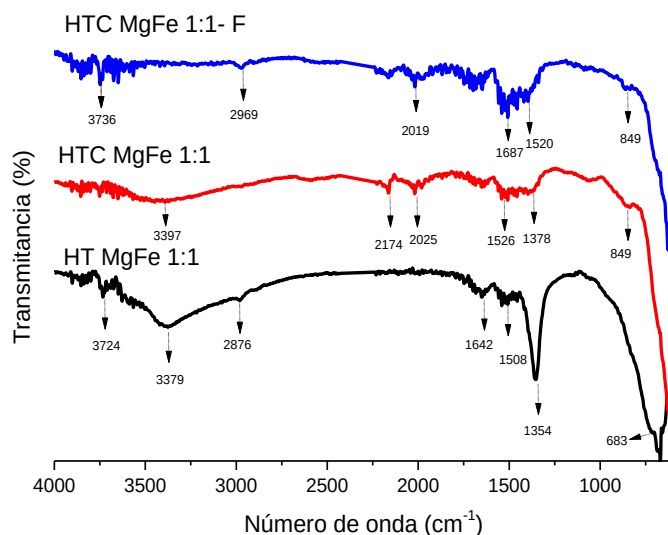


Figura 3.2 Espectro IR de HT MgFe 1:1

Los resultados obtenidos muestran vibraciones características de los materiales tipo hidrotalcita, las cuales se pueden clasificar en las interacciones del material con el agua y la relación del agua y anión, mientras que estas bandas cambian en la muestra calcinada para confirmar el tratamiento de la muestra, ya que esta pierde su estructura por el proceso de calcinación formando óxidos metálicos, los cuales se confirman por la aparición de la vibración característica de los óxidos metálicos, una banda que no se pierde en la muestra utilizada para la remoción del fluoruro y se recuperan algunas características de la hidrotalcita. Las vibraciones características de estos materiales se concentran en la Tabla 3.2 y corresponden a lo reportado en la literatura (Kang *et al.*, 2020).

Tabla 3.2. FTIR de HT MgFe 1:1

Grupo funcional	HT MgFe 1:1 (cm ⁻¹)	HTC MgFe 1:1 (cm ⁻¹)	HTC MgFe 1:1- F ⁻ (cm ⁻¹)
O-H (agua)	3724	3397	3736
OH- anión	2976	-----	2969
Fe- CO	-----	2019	2019
Nitrato	1642	1526	1686
Carbonato	1354	1378	1395
Mg-O y Fe-O	-----	849	849

El espectro obtenido del análisis FTIR para las muestras de hidrotalcita, corresponden a los sólidos HT MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1-F⁻, en donde se muestran vibraciones de estos materiales. Comenzando en la muestra sin calcinar HT MgFe 3:1, se presentan un pico ancho en 3415 cm⁻¹ el cual se atribuye a la vibración de tensión del grupos OH del agua superficial (Hassan *et al.*, 2019); en 1357 cm⁻¹ se presenta la vibración que se atribuye a la presencia de iones carbonato adheridos a las láminas (Rosset *et al.*, 2019), también un pico nítido en 682 cm⁻¹ el cual se atribuye a la vibración del enlace formado por el Mg-O en sitios octaédricos (Thankachan *et al.*, 2020). En un principio se esperó que la muestra HTC MgFe 3:1 se identificara como una hidrotalcita MgFe calcinada, sin embargo, el producto obtenido después de la calcinación resulto ser un óxido de Mg y Fe, el cual también se probó como sorbente. La muestra HTC MgFe 3:1 ya no presenta la vibración del grupo OH del agua, esto se debe al proceso de calcinación que sufrió la muestra y a la formación del óxido. Se observa la vibración de los iones carbonato en la interlamina (Hassan *et al.*, 2019), y las vibraciones correspondientes a Fe-O y Mg-O en 848 y 561 cm⁻¹, la primera formada en sitios tetraédricos y la segunda en sitios octaédricos (Thankachan *et al.*, 2020). La muestra resultante de la remoción de F⁻ se identificó como HTC MgFe 3:1-F⁻, en ella se observan vibraciones similares al material sin calcinar, por ello se puede comprobar que la hidrotalcita no cambia su estructura después del contacto con la solución de fluoruro y en efecto se confirma que no se obtuvo un producto calcinado de la hidrotalcita, se sigue

observando la vibración de estiramiento en 663 cm^{-1} del enlace Mg-O en sitios octaédricos. En la figura 3.3 Se muestran los espectros obtenidos.

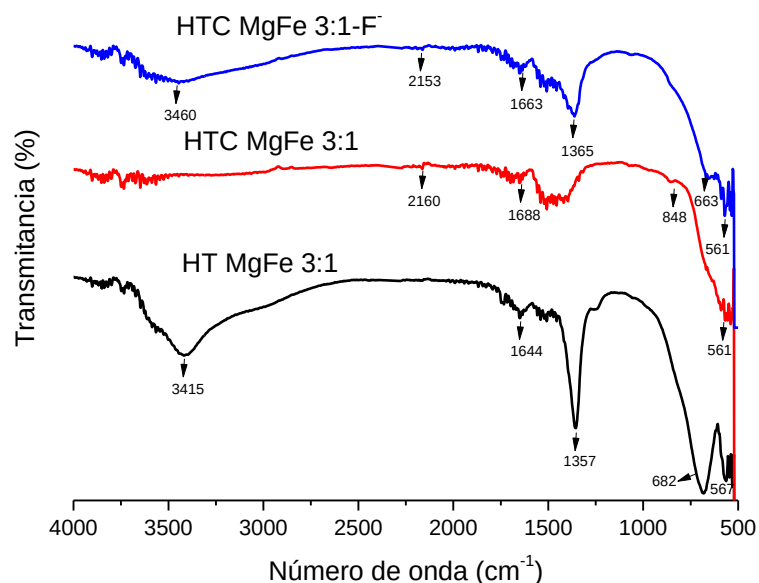


Figura 3.3. Espectro de HT MgFe 3:1

Los resultados obtenidos del análisis de las muestras se muestran los espectros de los números de onda, donde se encuentran las vibraciones características primero a los compuestos tipo hidrotalcita y también se comprueba la formación de un óxido de MgFe, en el cual también debe haber presencia del óxido MgO que es un producto derivado de la calcinación de la hidrotalcita. Se observa también que después del contacto con la solución de fluoruro, la estructura del HTC MgFe 3-1 no cambia, y como se verá más adelante, no se comportó como un buen sorbente. Por lo tanto, la vibración en 848 cm^{-1} es asociada a la formación de óxidos metálicos presentes sólo en la muestra calcinada; las vibraciones obtenidas en 2160 y 2153 cm^{-1} en las muestras HTC MgFe3:1 y HTC MgFe 3:1-F⁻ respectivamente, indican la presencia del enlace formado entre OH y el anión el cual se asume su presencia debido a la disminución en la concentración de iones fluoruro; en 848 cm^{-1} se observa debido a la formación de óxidos metálicos. Los números de onda correspondientes a estas tres muestras se muestran en la Tabla 3.3 (Hassan *et al.*, 2019; Thankachan *et al.*, 2020).

Tabla 3.3. FTIR de HT MgFe 3:1

Grupo funcional	HT MgFe 3:1 (cm ⁻¹)	HTC MgFe 3:1 (cm ⁻¹)	HTC MgFe 3:1- F ⁻ (cm ⁻¹)
O-H (agua)	3415	-----	3460
OH- anión	-----	2160	2153
Agua- carbonato	1644	1688	1663
Carbonato	1357	-----	1365
Fe-O	-----	848	-----
Mg-O	567	561	561

En los espectros IR obtenidos por el análisis de FTIR se encuentran las vibraciones características correspondientes a los grupos funcionales presentes en este tipo de materiales, la primera banda localizada en 3750 cm⁻¹ se encuentra únicamente en la muestra OM MgFe 3:1-F⁻ (sometida a la solución de fluoruros), la cual, no se encuentra presente en los otros dos materiales mostrados, debido a que no presentan enlaces con los grupos OH del agua, se presenta otra vibración en 1688 y 1663, la cual se asocia al ion carbonato, al aparecer vibraciones por debajo de los 700 cm⁻¹, se dice que existe formación de redes secundarias, características de este tipo de materiales, estas vibraciones se presentan en la muestra OM MgFe 3:1. Los resultados se muestran en Figura 3.4 (Hawash *et al.*, 2018; Noori & Kareem, 2020)

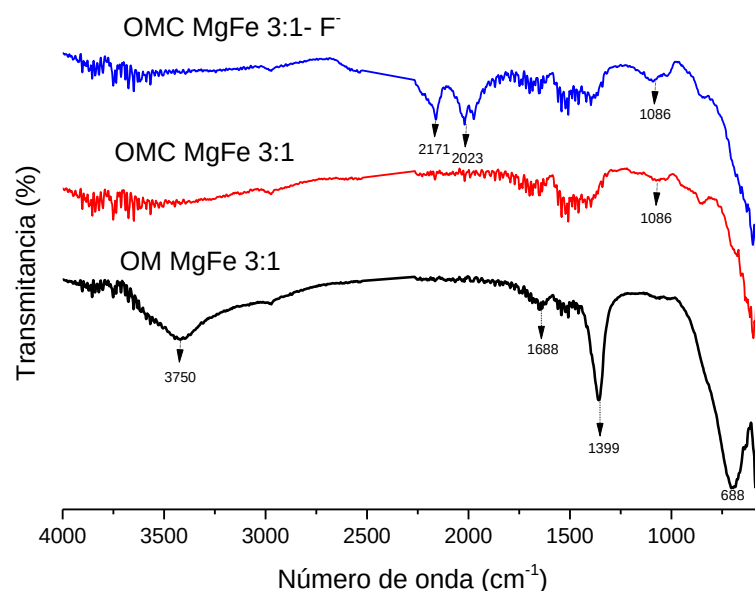


Figura 3.4. Espectro de OM MgFe 3:1

Los resultados obtenidos, muestran vibraciones características, se observan la ausencia de las vibraciones características a los grupos OH del agua tanto en la muestra calcinada y sin calcinar, esta aparece en la muestra que se sometió a la solución de F⁻ (OMC MgFe 3:1- F⁻), asumido por la hidratación del material, debido a este proceso también aparece la banda asociada a la formación de enlaces entre los OH-el anión y los carbonatos situados en 2160 y 1688 cm⁻¹, respectivamente, asociada a la unión de hierro con el ion carbonilo, los números de onda obtenidos se muestran en la Tabla 3.4 (Hassan *et al.*, 2019; Noori & Kareem, 2020).

Tabla 3.4. FTIR de OM MgFe 3:1

Grupo funcional	OM MgFe (cm ⁻⁴)	OMC MgFe (cm ⁻¹)	OMC MgFe- F ⁻ (cm ⁻¹)
O-H (agua)	-----	-----	3460
OH- anión	2160	-----	2153
Agua- carbonato	1688	-----	1663
Carbonato	-----	1086	1086
Mg-O/Fe-O	688	-----	-----

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se utilizó para complementar la caracterización estructural de los materiales. Los difractogramas correspondientes a las muestras de zeolita sódica (ZeoSonNa), zeolita modificada con hierro (ZeoSonNaFe) y la zeolita modificada con hierro después de la sorción de fluoruros (ZeoSonNaFe-F⁻) se presentan en la Figura 3.6, en las tres muestras se muestran los picos característicos del material zeolítico, de acuerdo con la tarjeta PDF 13-0304. Se utiliza una “c” para identificar los picos indicados en la tarjeta y que se observan en la figura y que corresponden a la presencia cristalina de la clinoptilolita. En el caso de la muestra identificada como ZeoSonNaFe-F⁻ (material después de llevar a cabo la sorción) la altura de los picos disminuye aunque la relación entre las intensidades se mantiene de acuerdo al contenido de la tarjeta PDF utilizada, la disminución de la altura se atribuye a que se incorpora el ion F⁻, tal y como se observó en lo reportado en la literatura (Nikolov *et al.*, 2020).

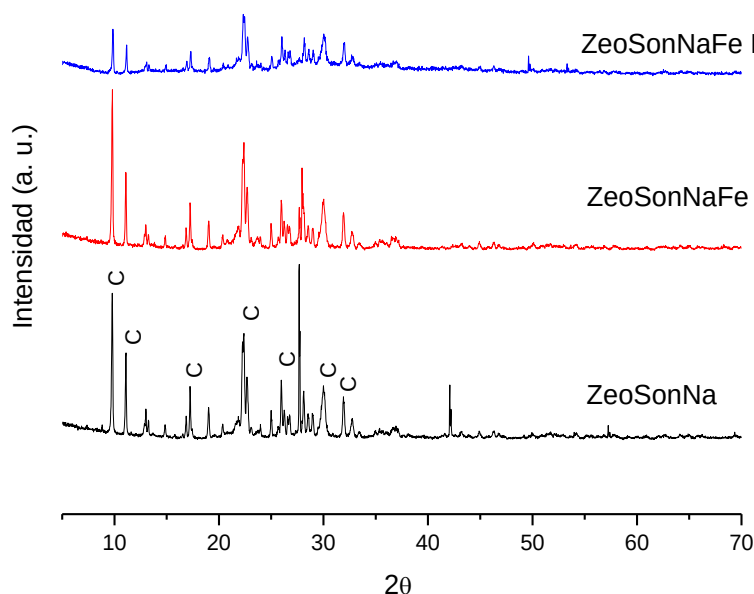


Figura 3.5 Difractogramas ZeoSonNa, ZeoSonNaFe, ZeoSonNaFe-F⁻

Los difractogramas correspondientes a las muestras de HT MgFe 1:1, HTC MgFe 1:1 y HTC MgFe 1:1-F⁻ se presentan en la Figura 3.6 a. En la muestra HT MgFe 1:1 se observan los picos característicos de los compuestos tipo hidrotalcitas (003, 006, 110, 012). En el caso de la muestra calcinada HTC MgFe 1:1 se observan, 2 picos que se identifican para

la mezcla de óxidos mixtos (MgO) formados tras la calcinación; al utilizar este material para la remoción del F^- , no se observó el efecto memoria, es decir, el material no se reconstruyó por lo que se asume que es un compuesto tipo hidrotalcita, el cual puede requerir condiciones diferentes a las utilizadas en este trabajo para activar el efecto memoria, es decir, para que pueda reconstruir su estructura original, que en este caso no pudo reconstruirse en presencia de iones fluoruro. Para el caso de las muestras de hidrotalcita con una relación 3:1, los difractogramas correspondientes a las muestras de HT MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1 y HTC MgFe 3:1- F^- se presentan en la Figura 3.7 b. Tanto en la muestra sin calcinar (HT MgFe 3:1) como en la muestra que se utilizó para la sorción de fluoruros (HTC MgFe 3:1- F^-), se observan los picos afilados y simétricos, los cuales son característicos de los compuestos tipo hidrotalcitas con índices de Miller 003, 006, 015 y 110, de acuerdo con la tarjeta PDF 89-3084, los valores en 2θ obtenidos en 11.3, 22.8, 33.9 y 60.7°, respectivamente (Hassan et al., 2019). En el caso de la muestra calcinada HTC MgFe 3:1 se observan, 2 picos intensos en $2\theta = 42.7$ y 62.2° que se identifican para la mezcla de óxidos (MgO y FeO) formados tras la calcinación (Maderuelo-Solera et al., 2019). Para la relación 3:1 en la hidrotalcita sintetizada, las condiciones de calcinación empleadas en este trabajo si permitieron la reconstrucción del material en presencia de iones fluoruro, lo que confirma el efecto memoria que permitió obtener la estructura tipo hidrotalcita, con los picos característicos, situados en los índices de Miller; 003, 006, 015 y 110 (Kang et al., 2020). Los resultados obtenidos en el inciso (c), son los correspondientes al OM MgFe 3:1, donde se observa la ausencia de los picos representativos de los materiales tipo hidrotalcitas, correspondientes a los índices de Miller (003 y 006), donde se representan la forma octaédrica de sus cristales, a diferencia de las formas cúbicas, características de los óxidos metálicos, los resultados obtenidos en el difractograma se compararon con la tarjeta PDF 89-3084, la cual corresponde a la ferrita de magnesio, se observó que al calcinar la muestra se rompe la estructura cristalina, y esta se reconstruye al ponerla en contacto con la solución de F^- , esto se atribuye a la incorporación de ion a la red cristalina del material.

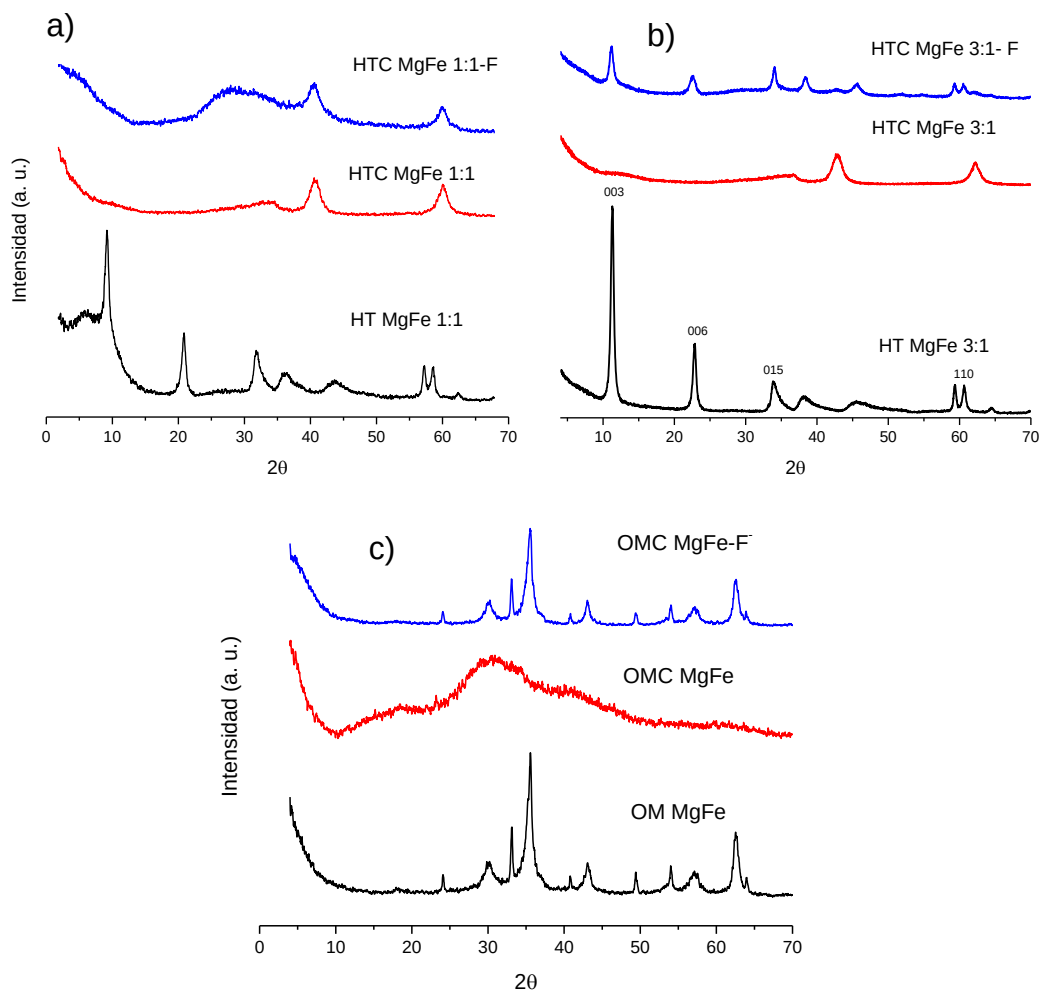


Figura 3.6. Difractogramas a) HT MgFe 1:1, HTC MgFe 1:1-F⁻; b) HT MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1-F⁻; c) OM MgFe 3:1, OMC MgFe 3:1, OMC MgFe 3:1-F⁻

En la tabla 3.5 se presentan las distancias interplanares calculadas para las muestras HT MgFe 1:1, HT MgFe 3:1 y HTC MgFe 3:1-F⁻, con el objetivo de complementar la identificación de las estructuras de estos materiales. Para el cálculo de las distancias interplanares se aplicó la ley de Bragg y se realizó una referencia de estos materiales con respecto a lo que reporta Hassan (2019), y se observó que son muy similares tomando como referencia el espacio basal de la reflexión $d_{(003)}$; que corresponde al pico más intenso en el difractograma y representa la presencia el anión carbonato entre las capas. En el caso de la muestra HT MgFe 1:1 este parámetro es ligeramente mayor al resto de las muestras, lo que se atribuye a la relación molar utilizada. Para el parámetro c , que es

igual a 3 veces la distancia del espacio basal y representa la separación que existe entre las capas de hidróxido adyacentes y según lo describe Maderuelo (2019), sigue siendo ligeramente mayor para la muestra HT MgFe 1:1, ya que en esta muestra existe una mayor cantidad de Fe disponible para unirse con los hidróxidos, y como el Fe tiene un radio atómico menor ($1.26 \text{ \AA}$) que el radio del Mg ($1.60 \text{ \AA}$), generan una carga mayor en las láminas, por lo tanto, el acomodo entre capas es más cercano. La muestra HT MgFe 3:1 refleja el cambio en la relación molar, ya que al aumentar la relación Mg:Fe, el parámetro disminuye ya que al haber más Mg disponible cambia el acomodo entre las capas, este es un comportamiento similar al que reporta Hassan (2019). Respecto al parámetro de celda unidad “a”, obtenido a partir del pico identificado como (110), el efecto de la relación molar se vuelve a observar entre las muestras HT MgFe 1:1 y HT MgFe 3:1, siendo esta última la que muestra un parámetro de red más grande, lo que implica una celda unidad de mayor tamaño al tener una mayor cantidad de Mg disponible y no por el radio atómico de los metales utilizados, ya que es similar para ambos, $0.64 \text{ \AA}$, para el Fe y $0.65 \text{ \AA}$ para el Mg. Los resultados obtenidos para la distancia interplanar se muestran en la Tabla 3.6 (Maderuelo-Solera *et al.*, 2019).

Tabla 3.5 Distancias interplanares de las muestras HT MgFe 1:1, HT MgFe 3:1 y HTC MgFe 3:1-F⁻

Material	d(003) nm	c'(003) nm	a(110) nm	Referencia
HT MgFe 1:1	0.953	2.86	0.227	Este trabajo
HT MgFe 3:1	0.783	2.35	0.304	Este trabajo
HTC MgFe 3:1- F ⁻	0.790	2.37	0.306	Este trabajo
HT Mg/Fe (2:1)	0.784	2.33	0.298	Hassan, 2019

3.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS)

En la Figura 3.7 se muestran las micrografías que corresponden a las muestras ZeoSonNaFe (Figuras a y b) y ZeoSonNaFe F⁻ (Figuras c y d). Se observan en las

micrografías a y b las formas características de estos compuestos, es decir, formas irregulares, formas laminares apiladas unas sobre otras, de tamaños variados, y al exponerlas a la solución de fluoruro, micrografías c y d, dicha morfología no cambia, se sigue apreciando también la forma de ataúd característica para las zeolitas, por lo que se deduce que la presencia del ión fluoruro no altera la morfología de estos materiales (Hawash *et al.*, 2018).

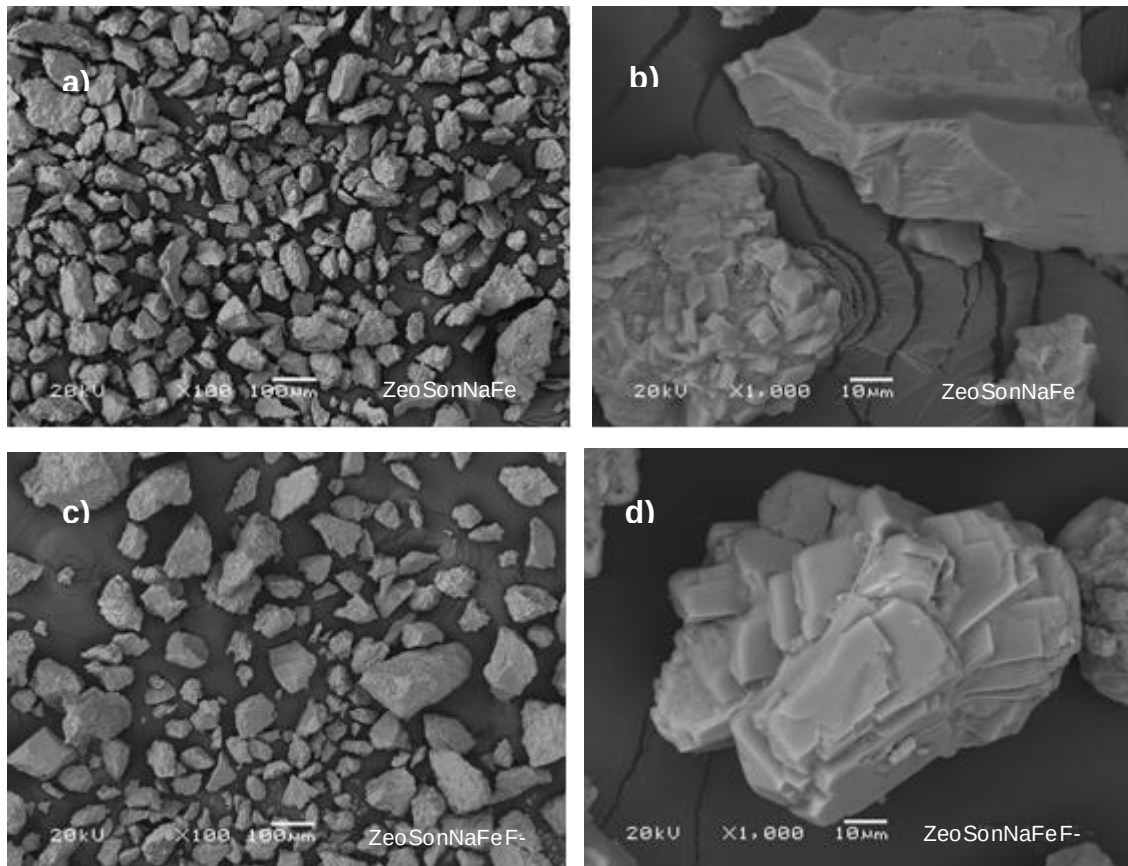


Figura 3.7 Micrografías ZeoSonNaFe y ZeoSonNaFe-F-

Los resultados obtenidos del análisis elemental (EDS) que corresponde a las muestras ZeoSonNaFe y ZeoSonNaFe F⁻, siendo esta última muestra la que proviene del proceso de sorción del fluoruro, se presentan en la Tabla 3.6. Se observa que las composiciones puntuales para cada muestra tienen valores muy similares de los elementos analizados, las variaciones que se observan entre los elementos O, Na, Al, K, Mg, Ca y Fe pueden corresponder al punto en donde to tomó la fotografía y se hizo el microanálisis. De entre estos elementos es importante destacar el Fe, lo que confirma su presencia en los

materiales adquirido por la modificación de estos. Es de destacar también la presencia de F^- en la muestra después del proceso de sorción, lo que indica que la zeolita modificada con Fe si está removiendo este ion de la solución acuosa.

Tabla 3.6 EDS de ZeoSonNaFe y ZeoSonNaFe F^-

Material	ZeoSonNaFe	ZeoSonNaFe F^-
Elemento	Composición (% masa)	Composición (% masa)
O	37.208 ± 1.193	35.441 ± 2.503
Na	2.044 ± 0.223	1.824 ± 0.334
Mg	0.145 ± 0.126	0.194 ± 0.169
Al	7.633 ± 0.217	7.432 ± 0.242
Si	42.233 ± 2.657	42.125 ± 3.270
K	4.953 ± 0.430	4.728 ± 0.572
Ca	0.658 ± 0.058	0.946 ± 0.234
Fe	5.125 ± 2.478	5.657 ± 0.940
F	0.00 ± 0.000	1.654 ± 0.575
Total	100.000	100.00

Las micrografías que corresponden a las muestras HT MgFe 1:1, HTC MgFe 1:1 (Figuras 3.8 a, b), a las muestras con diferente relación molar HT MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1 (Figuras 3.8 c, d), y también HTC MgFe 3:1- F^- que corresponde a la remoción del fluoruro. Tanto la morfología como la topografía son muy similares para todas las muestras en el sentido en que no se aprecian formas y tamaños definidos en ninguna micrografía, comparten partículas grandes en cuya superficie se encuentran partículas de menor tamaño que forman aglomerados que miden aproximadamente 10 μm o menos, el efecto de la calcinación no se aprecia de manera clara, ya que se observa el mismo tipo de topografía, no se aprecia que aumenten o desaparezcan dichas partículas de la superficie de las partículas de mayor tamaño, esta morfología es similar a lo reportan otros autores (Cheng *et al.*, 2010). En el caso de la micrografía de la muestra HTC MgFe 3:1- F^- (Figuras

3.8 e), tampoco cambia la morfología y topografía de la muestra, sigue observándose algo muy similar al resto de las muestras (Pérez *et al.*, 2015).

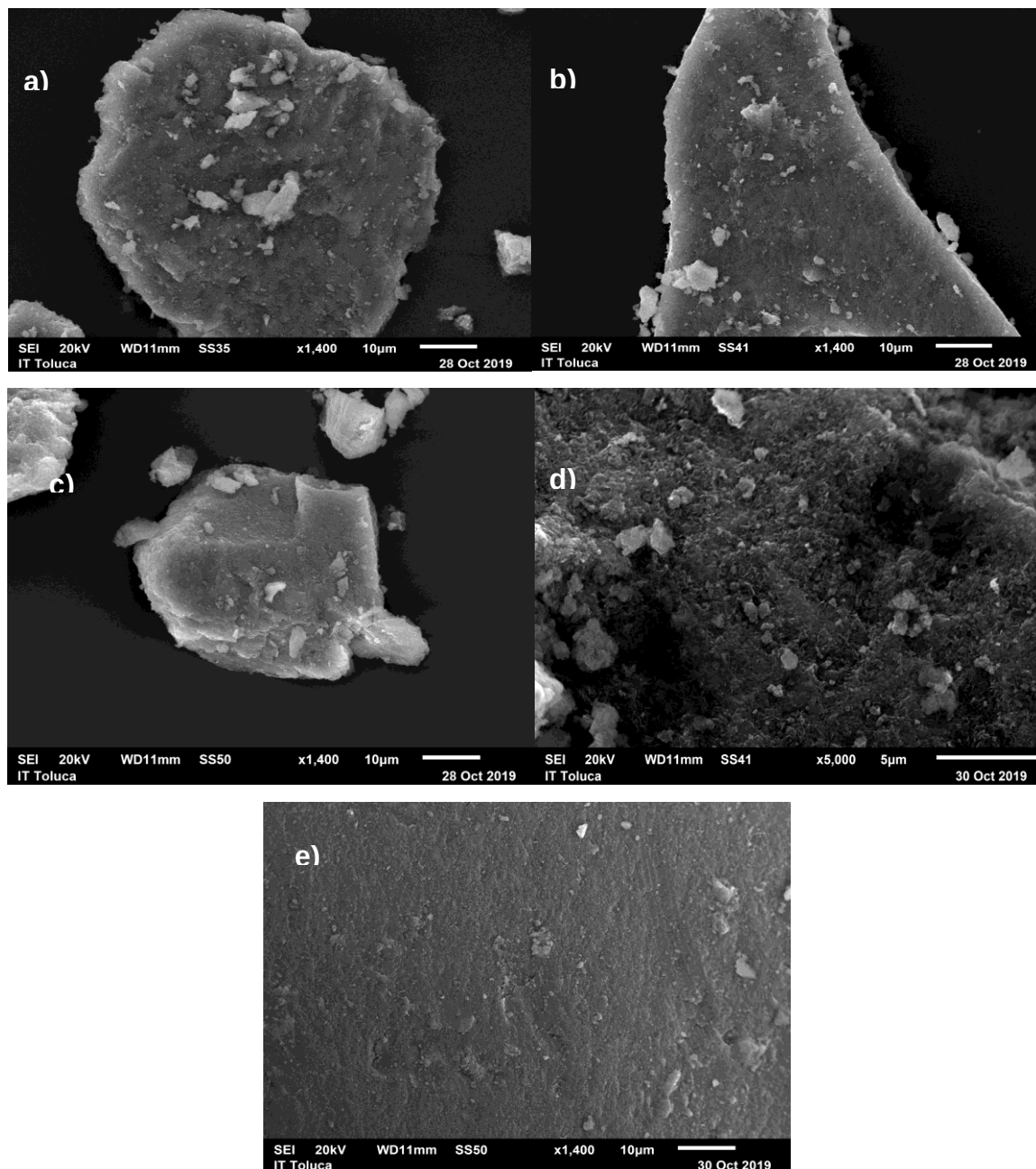


Figura 3.8 Micrografías a) HT MgFe 1:1, b) HTC MgFe 1:1, c) HT MgFe 3:1, d) HTC MgFe 3:1 y e) HTC MgFe 3:1-F⁻

El análisis EDS de las muestras mostradas en las micrografías, se presenta en la Tabla 3.7, en la que se muestra la presencia principalmente de 5 elementos con sus porciones cuantificadas de cada uno de ellos. En este caso, se observan variaciones entre las

muestras que cambian de relación molar (HT MgFe 1:1 y HT MgFe 3:1), en las que la cantidad de Fe y Mg varían entre una muestra y otra. La ausencia de nitrógeno en la mayor parte de las muestras es favorable ya que indica el adecuado lavado de los materiales al eliminar los nitratos presentes en los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales. Los elementos que se detectan son: oxígeno, magnesio, hierro, siendo mayor la proporción de Mg en las muestras calcinadas y entre ellas, el material sintetizado con relación 3:1 (HT MgFe 3:1). El Fe se encuentra en mayor proporción en la muestra HT MgFe 1:1 lo que confirma lo observado por difracción de rayos X, en la que esta muestra, al contener más Fe, muestra valores más altos en los parámetros de red. En el caso de la muestra resultante de la sorción de iones F^- se detectó la presencia de este elemento, lo cual demuestra que si se llevó a cabo el proceso de remoción del contaminante. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Composición elemental de HT MgFe 1:1, HTC MgFe 1:1, HT MgFe 3:1, HTC MgFe 3:1, HTC, MgFe 3:1- F^-

	HT MgFe 1:1	HTC MgFe 1:1	HT MgFe 3:1	HTC MgFe 3:1	HTC MgFe 3:1- F^-
Elemento	Composición (% masa)				
C	8.0 ± 2.0	9.0 ± 2.0	4.2 ± 1.1	-----	23.0 ± 0.9
N	-----	-----	2.5 ± 1.1	3.1 ± 2.89	-----
O	24.9 ± 3.1	42.6 ± 1.6	52.2 ± 4.1	46.96 ± 3.54	35.5 ± 0.9
Mg	7.8 ± 1.9	17.2 ± 0.9	21.7 ± 2.6	27.94 ± 2.62	2.6 ± 0.5
Fe	59.3 ± 3.7	31.2 ± 1.3	19.4 ± 2.9	22 ± 2.84	19.8 ± 0.5
F	-----	-----	-----	-----	19.1 ± 0.9

3.1.4 Área superficial (BET)

La caracterización superficial de la muestra se complementó con el cálculo del área superficial de los materiales utilizados en este trabajo. Los resultados las isotermas

adsorción-desorción para las muestras ZeoSon, ZeoSonNa, ZeoSonNaFe se presentan en la Figura 3.9. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isothermas se ajustan al tipo IV, la cuales describen a los materiales como mesoporosos, los cuales tienen un diámetro entre 2 a 50 nm, lo cual concuerda con los resultados de este material cuyo diámetro de poro va de 5.0223 a 5.4138 nm. Para los 3 materiales se observa un bucle de histéresis muy amplio, lo cual representa una diferencia significativa entre el llenado y vaciado de los poros, debido a adsorción multicapa y la condensación capilar (Whan *et al.*, 2018; Nguyen *et al.*, 2020).

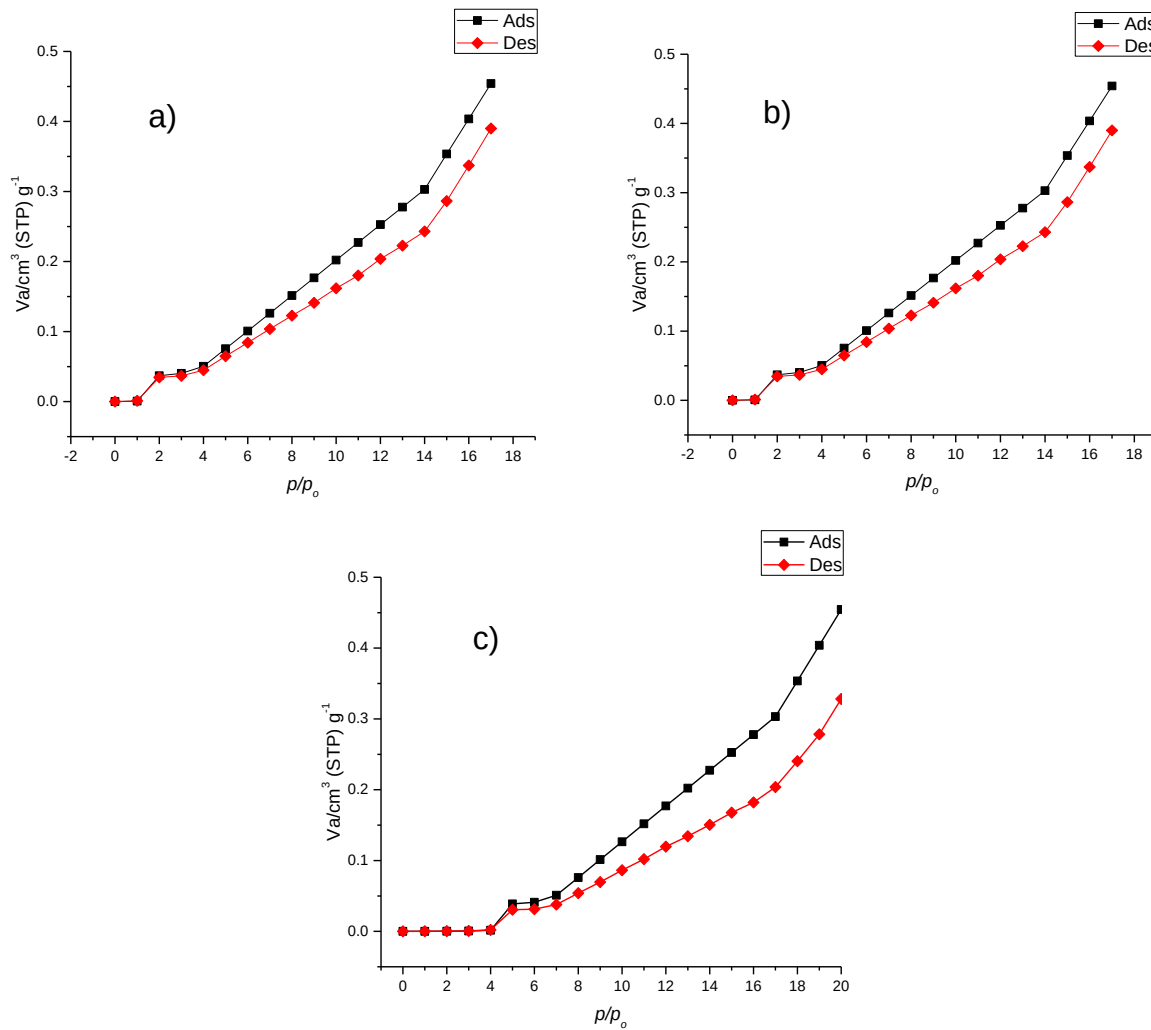


Figura 3.9 Isothermas adsorción/desorción de a) ZeoSon, b) ZeoSonNa y c) ZeoSonNaFe

Las isothermas resultantes se ajustaron por el método BET para las muestras ZeoSon, ZeoSonNa y ZeoSonNaFe, y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.7. Como

ya se mencionó en el párrafo anterior, el diámetro de poro ubica a estos materiales como mesoporosos. El valor calculado de área superficial para cada material está de acuerdo con lo reportado por Wang (2018). Se observa una disminución, con respecto a la muestra original, en el área superficial en las muestras homoionizadas primero con Na y después modificadas con Fe, esto se debe a que los espacios disponibles en la zeolita se ocuparon por los iones Na y Fe sobre la superficie del material, de acuerdo a lo descrito por Alvarez-García (2018). Cabe mencionar que la presencia de Fe mejora la capacidad de sorción del material.

Tabla 3.8 Resultados de BET de las muestras ZeoSon, ZeoSonNa y ZeoSonNaFe

Material	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)
ZeoSon	8.053	5.354	0.011
ZeoSonNa	5.486	5.414	0.007
ZeoSonNaFe	6.575	5.022	0.008

En cuanto a las hidrotalcitas, por disponibilidad de la técnica, se eligió caracterizar solo las muestras HTC MgFe 1:1 y HTC MgFe 3:1, que fueron las que presentaron los mejores porcentajes de sorción de fluoruro. Las isothermas adsorción-desorción para estos materiales se presentan en la Figura 3.10 y se ajustan a la isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC, que los describe como materiales mesoporosos (2-50 nm), los cuales muestran una adsorción lenta y constante al inicio seguida de una muy rápida antes de comenzar a desorber, representando una sorción multicapa sobre la superficie del material. La formación del bucle de histéresis corresponde al tipo (H3), característico de este tipo de materiales, el cual se asocia al tamaño de poros debido a la diferencia que existe entre el proceso adsorción y la desorción a la misma presión (Contreras-Ruiz *et al.*, 2016). Se observa que existe una diferencia o separación mayor en el bucle en la muestra HTC MgFe 3:1 (figura b), lo que representa una diferencia al realizar el proceso de adsorción-desorción, indicando que el radio interno del poro es mayor que el de la muestra HTC MgFe 1:1 (Ferreira *et al.*, 2019).

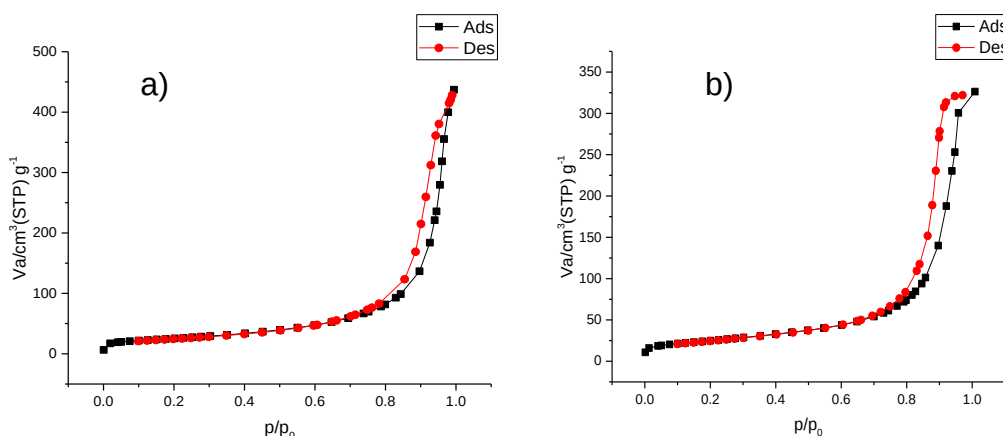


Figura 3.10 Isotherma de adsorción/desorción de a) HTC MgFe 1:1 y b) HTC MgFe 3:1

Los resultados obtenidos de las curvas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77°K obtenidas de los materiales OM MgFe 3:1 y OMC MgFe 3:1, donde se observa la relación directa entre la cantidad de gas adsorbido y el área superficial, formando un bucle de histéresis (H3), entre las gráficas, debido a la forma de poro que genera diferencia entre la adsorción y la desorción; describiendo que los materiales corresponden a una isoterma tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, la cual los clasifica a los materiales como mesoporosos teniendo un diámetro de poro entre 2 – 50 nm. Se observa un bucle de histéresis, mayor en la muestra calcinada (OMC MgFe 3:1), lo que indica que el radio interno del poro es mayor en la muestra calcinada, esto se atribuye a la evaporación de agua y al cambio de estructura del material después de la calcinación. Los gráficos obtenidos se muestran en la figura 3.11 (Alarcón-Herrera *et al.*, 2020).

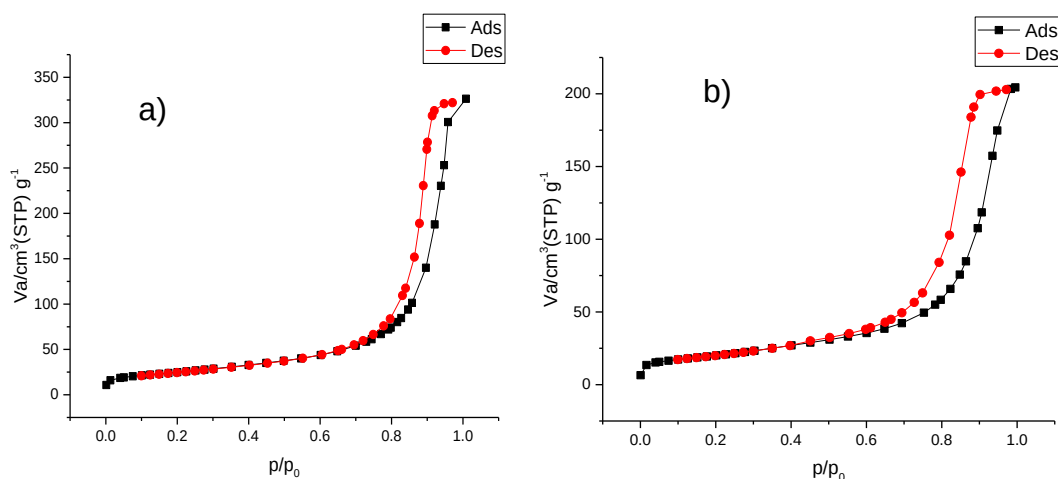


Figura 3.11 Isotherma de adsorción/desorción de a) OM MgFe 3:1 y b) OMC MgFe 3:1

El ajuste por el método BET de las muestras presentadas se resume en la Tabla 3.9. La importancia de conocer el área superficial, volumen y diámetro de poro de los materiales se refiere a la posibilidad de determinar si será favorable el proceso de sorción en los materiales utilizados y el contaminante a remover. Haciendo referencia a la literatura, se observa que el área superficial en las muestras obtenidas en este trabajo es próxima a las de la literatura. La mayor diferencia se aprecia tanto en el diámetro de poro como en el volumen de poro, que en ambos casos aumenta a más del doble, lo que puede significar que con este material se ve favorecido el proceso de sorción. Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo y los obtenidos por Hassan (2019), se observa que los materiales sintetizados en este trabajo, con su mencionado aumento en el volumen y diámetro de poro, se sintetizaron por el método de coprecipitación y la única variable durante este proceso de síntesis, fue la relación molar utilizada entre los materiales. (Ferreira *et al.*, 2019; Contreras-Ruiz *et al.*, 2016).

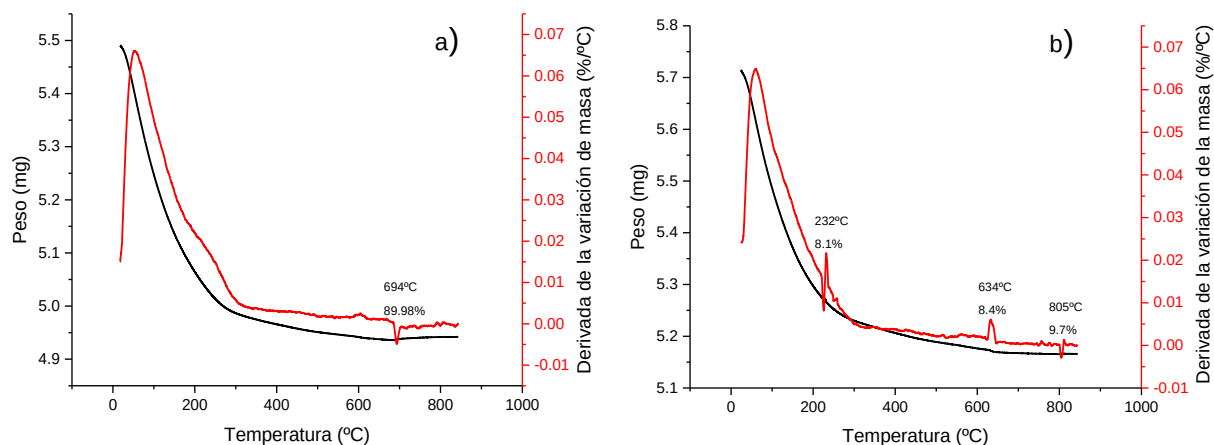
Tabla 3.9 Resultados del análisis BET

Material	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)	Referencia
HTC MgFe 1:1	8.90 X 10 ¹	0.4899	22.029	Este trabajo
HTC MgFe 3:1	9.09 X 10 ¹	0.6608	29.127	Este trabajo
OM MgFe	8.90 X 10 ¹	0.4899	22.029	Este trabajo
HTc MgFe (2:1)	9.21 X 10 ¹	0.2100	11.00	Hassan, 2019

3.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

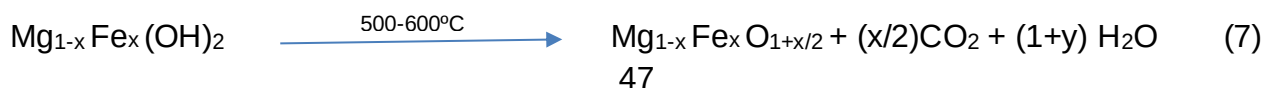
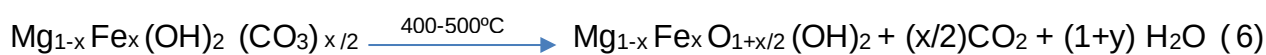
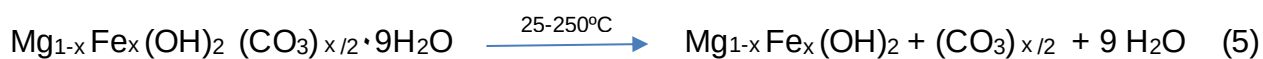
El análisis TGA para las muestras ZeoSonNa y ZeoSonNaFe se presenta en la Figura 3.12. En ambos casos se observan materiales muy estables térmicamente, esta es una propiedad característica de estos materiales. La muestra homoionizada con Na (ZeoSonNa) presenta una sola pérdida a 694°C la cual se asocia a la pérdida de agua ligada en la parte interna de la estructura. En el caso de la zeolita modificada con hierro (ZeoSonNaFe), se presenta la primer pérdida a 232°C, la cual se debe a la pérdida de

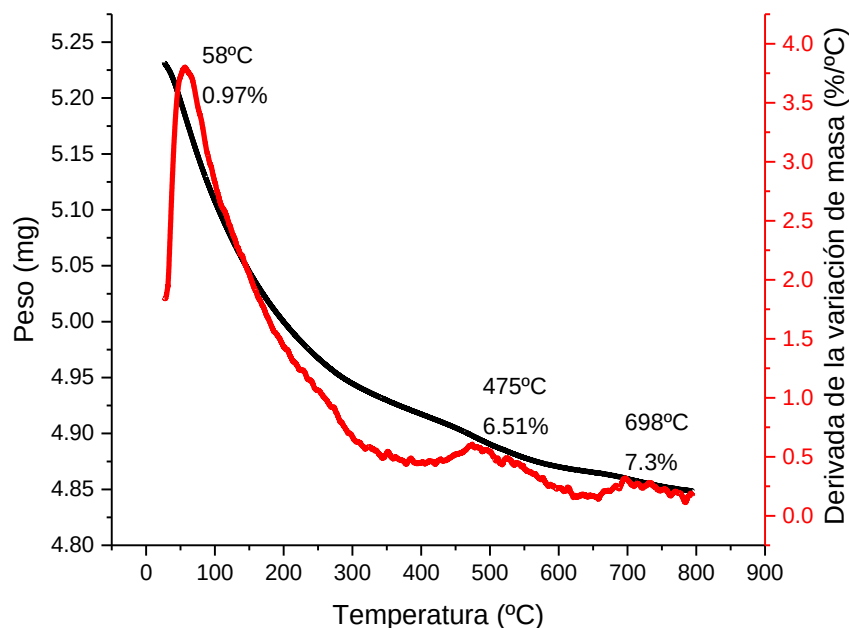
agua superficial en la muestra, la segunda pérdida de peso en 805°C se atribuye a la pérdida de iones Na y Fe ya que al aglomerarse el hierro en la superficie del material, cuando se calienta tiende a volatilizarse (Hawash *et al.*, 2018).



3.12 Análisis termogravimétrico de: a) ZeoSonNa y b) ZeoSonNaFe

Respecto a las muestras de hidrotalcita, el análisis de TGA para la muestra HT MgFe 3:1 se presenta en la Figura 3.13. La primera pérdida de peso (58 °C) se asocia a la pérdida de agua superficial y hasta este punto el proceso aún es reversible, como se muestra en la reacción (5), ya que en este paso aún no se ha modificado su estructura. La segunda pérdida de peso sucede en 475° C que se asocia a la decarbonatación de la muestra, el sólido resultante está parcialmente deshidroxilado y forma la fase $Mg_6 Fe_2 O_8 (OH)_2$ (reacción 6). La tercera pérdida está a 698°C y se asocia a la formación de los óxidos metálicos (reacción 7), por lo tanto, en esta etapa se lleva a cabo la destrucción de las láminas del material, en las cuales hay presencia de agua intersticial y aniones interlaminares como los carbonatos. A esta temperatura la estructura original aún puede regenerarse si se pone en contacto con una solución rica en aniones (Yahyaoui *et al.*, 2018).





3.13 Análisis termogravimétrico de HT MgFe 3:1

3.2 Sorción de fluoruros

3.2.1 Influencia de pH

Los resultados del efecto del pH en la sorción de F^- utilizando la ZeoSonNaFe, se presentan en la Figura 3.14 a, en donde se observa que el pH óptimo fue de 7, en el que la remoción de fluoruros fue de 59.4 %. A este valor de pH, la concentración de iones OH^- es mínima, por lo que no existe competencia de los iones hidroxilo con los iones F^- . Estos resultados coinciden con los reportados por Velázquez (2017), que indica que los iones hidroxilo son competencia de los sitios activos para los iones F^- , ya que estos cuentan con la misma carga negativa.

Los resultados con las hidrotalcitas, presentan una mayor afinidad de estos materiales con los iones fluoruro, lo cual se observa en el porcentaje de remoción, para la muestra HTC MgFe 1:1 (Figura 3.14 b), se observa una remoción de 75.6%, con un pH óptimo de 7, mientras que para la muestra HTC MgFe 3:1 (Figura 3.14 c), se observa que en el intervalo de pH entre 6-9, se obtiene un 100% de remoción de F^- , lo que puede atribuirse a la disponibilidad del F^- a este pH, basado en el diagrama de distribución de especies, a

partir de un pH de 5, se encuentra como especie predominante al F^- la remoción de un 100%, hace pensar en la fuerte interacción adsorbente/adsorbato que se presenta. A diferencia de los demás materiales utilizados en este trabajo en los que se observa que a pH bajos disminuye en gran medida el % de eliminación de fluoruros, para el caso del sólido HTC MgFe 3:1, el porcentaje de remoción se mantiene alrededor del 50% aun a valores de pH bajos (Figura 3.14 c) (Chi *et al.*, 2017).

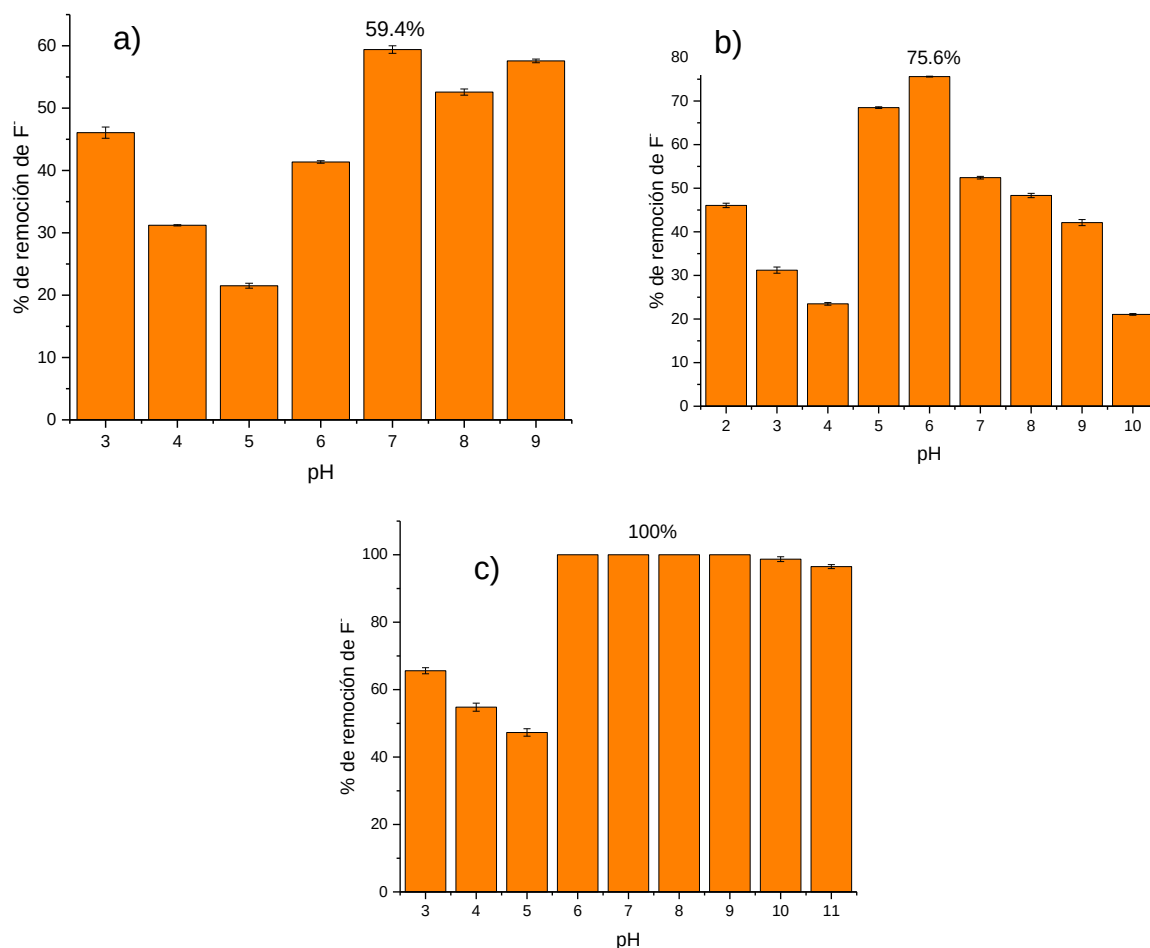


Figura 3.14 Porcentaje (%) de eliminación de F^- con a) ZeoSonNaFe, b) HTC MgFe 1:1 y c) HTC MgFe 3:1, variando pH

Macedo y olguín (2007), determinaron que en la sorción del oxianion arsenato, intervienen interacciones ácido base de Lewis, por lo que en este caso, se efectuaría esta reacción entre la superficie de la zeolita modificada con el ion férrico y el anion F^- .

3.2.2 Cinéticas de sorción

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los modelos de Lagergren y Ho. De acuerdo a los datos obtenidos, se observa un ajuste mejor al modelo de Ho de lo que se deduce que la sorción se está llevando a cabo por una quimisorción en los materiales identificados como ZeoSonNa, HTC MgFe 1:1 y HTC MgFe 3:1. En el caso de la muestra ZeoSonNaFe (Figura 3.15 a), presenta una capacidad de remoción del sorbato en el equilibrio con una capacidad (q_e) de 0.2073 mg/g, a un tiempo de equilibrio de 2 h, observando también que se presenta una sorción muy rápida a tiempos cortos. Para la muestra HTC MgFe 1:1 (Figura 3.15 b), la q_e se incrementa a más del 100% respecto a la muestra anterior con 0.4342 mg/g y un tiempo de equilibrio de 6 h, tiempo también en el que ocurre la sorción con el OMC MgFe 3:1 (Figura 3.15 d), con el cual se obtuvo una q_e de 0.582, el tiempo de estos 2 materiales es mucho más largo que el primero. Por último, para el sólido HTC MgFe 3:1 (Figura 3.15 c), se obtiene la sorción máxima más grande de los cuatro materiales, con q_e 0.987 mg/g, esta capacidad se obtiene también empleando el tiempo más largo que es de 14 h. De acuerdo con estos resultados, se deduce que la cantidad máxima de sorción depende directamente del tiempo empleado para alcanzarla. Si se fija como tiempo de referencia estándar en 2 hr, la capacidad de los materiales sigue la misma tendencia, es decir, la muestra que más iones F^- remueve sería la HTC MgFe 3:1 y la que menos sería la muestra ZeoSonNaFe.

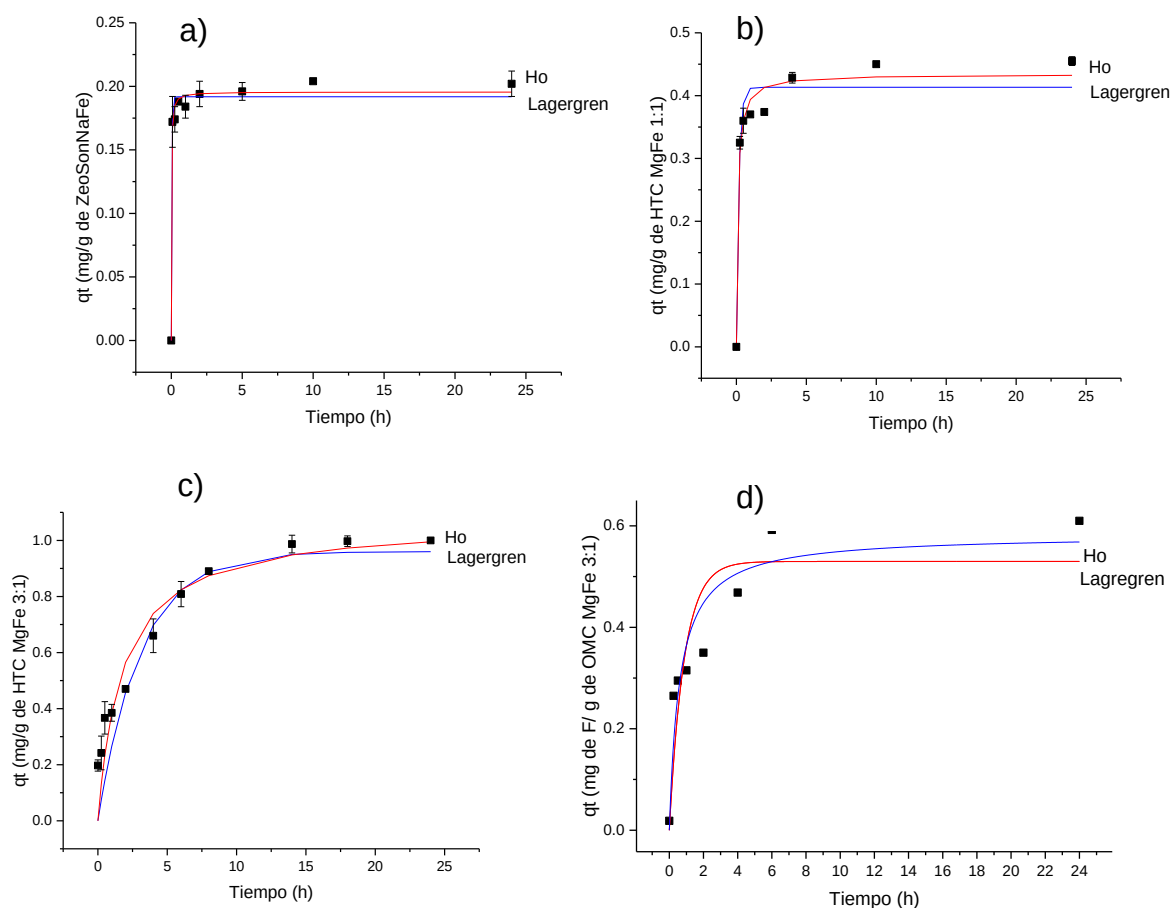


Figura 3.15 Cinética de sorción ajustada a modelos Lagergren y Ho.

Del mismo ajuste de los resultados experimentales a los modelos de sorción de Ho y Lagergren, del que se obtuvo un mejor ajuste al modelo de Ho para la ZeoSonNaFe con un R^2 igual a 0.993, y el cual como ya se escribió que describe el proceso de quimisorción, en el que existe la formación de enlaces químicos entre el sorbente y sorbato, se obtuvo también la velocidad de reacción que es de de 97.891 g/mg h que correspondería a la capacidad de sorción en equilibrio de 0.2073 mg/g. Para la muestra HTC MgFe 1:1, se predice una quimisorción que representa una interacción química entre el material y los iones F^- , con un R^2 de 0.9743, y como ya se escribió una q_e de 0.4342 mg/g, en el caso del sólido HTC MgFe 3:1 también con un mejor ajuste al modelo de Ho, un R^2 igual a 0.9029 y una q_e 1.069. Todos estos parámetros se encuentran resumidos en la Tabla 3.9, por último, OMC MgFe 3:1, los resultados del ajuste a los modelos describen, el

proceso como una quimisorción, ya que estos presentan un mejor ajuste al modelo de Ho, con q_e de 0.582. De aquí se observa que la velocidad de reacción es mayor en las muestras ZeoSonNaFe y HTC MgFe 1:1, lo que confirma lo observado en las figuras correspondientes, en las que se observa que a tiempos cortos se tiene una sorción rápida (Huang *et al.*, 2020), sin embargo, estos materiales mostraron una sorción general baja de F^- si se toma como referencia la sorción observada para la muestra HTC MgFe 3:1, que tiene una velocidad de reacción mucho menor y una capacidad de sorción mayor, lo que indica que al menos para estos tres sólidos, no existe una relación directa entre la capacidad de sorción y la velocidad con la que se lleva a cabo el proceso de remoción. Para el sólido HTC MgFe 3:1 se observó una capacidad de sorción mayor en equilibrio con un valor de $q_e = 0.987$, en un tiempo de 14 h. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10 Resultados de parámetros cinéticos para los materiales utilizados

Material	Modelo						
	Lagergren			Ho			
	q _e	k	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (L/mg)	R ²	Tiempo (h)
ZeoSonNaFe	0.1990	11.628	0.9853	0.2073	97.891	0.9930	2
HTC MgFe 1:1	0.4133	6.590	0.9415	0.4342	22.506	0.9743	4
HTC MgFe 3:1	0.9603	0.388	0.858	1.069	0.525	0.9029	14
OMC MgFe 3:1	0.529	1.156	0.793	0.582	2.857	0.888	6

3.2.3 Isotermas de sorción

Las isotermas de sorción obtenidas para los materiales probados, se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. Los materiales que presentan un mejor ajuste al modelo de Langmuir son ZeoSonNaFe (Figura 3.16a) y HTC MgFe 1:1 (Figura 3.16b), ambos muestran una tendencia a alcanzar una meseta de equilibrio para concentraciones altas, lo que describe al material como homogéneo y con sorción se lleva a cabo en monocapa. Para el sólido HTC MgFe 3:1 (Figura 3.16c), los datos se ajustan mejor al

modelo de Freundlich que muestra una tendencia a una linealidad infinita, es decir con las condiciones experimentales probadas no se alcanza el equilibrio aparente en el material, que de manera grafica se ve como una meseta (Kang *et al.*, 2020).

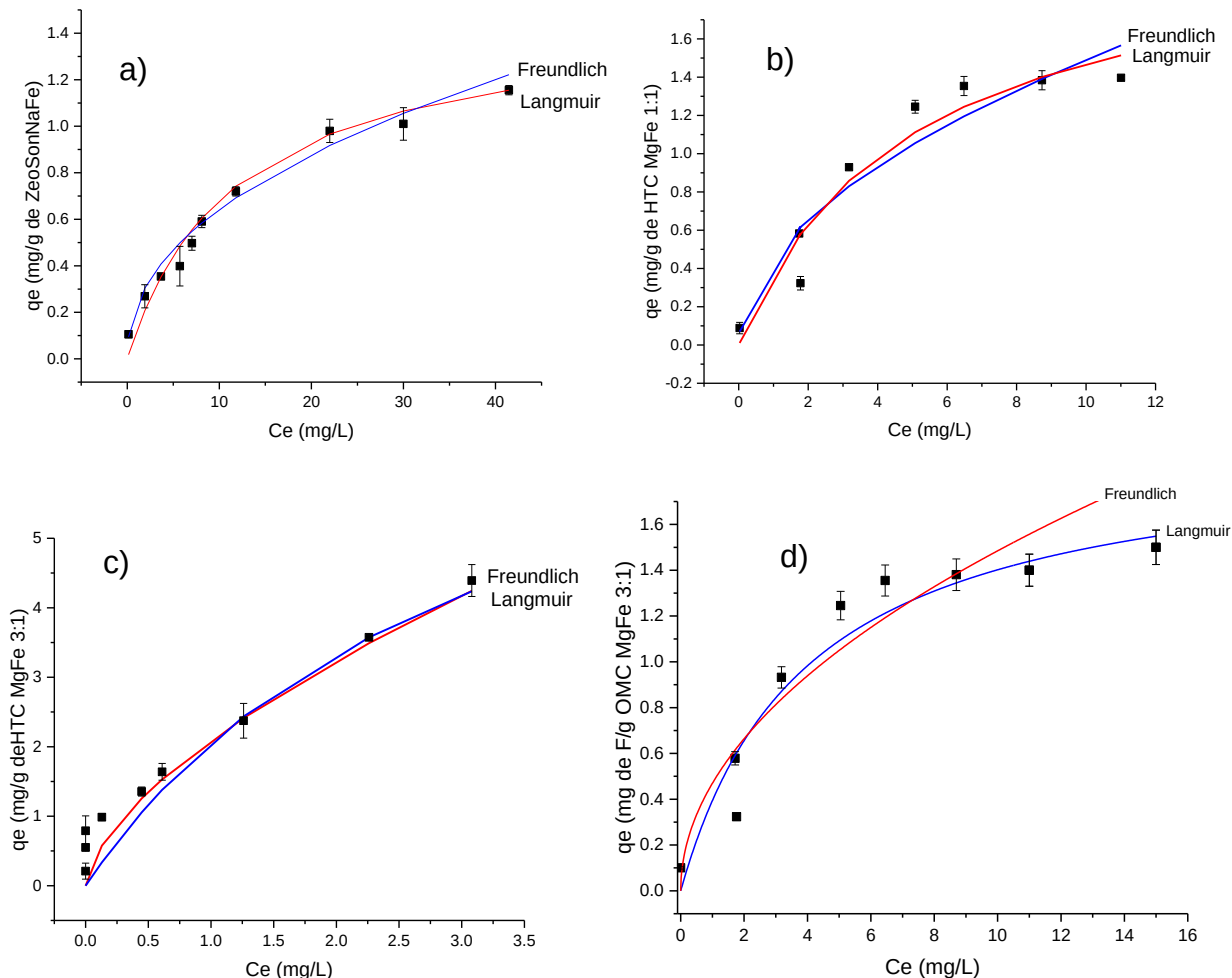


Figura 3.16 Isotherma de sorción ajustada a modelos Langmuir y Freundlich

Los resultados obtenidos del ajuste de los datos a los modelos Langmuir y Freundlich se condensan en la Tabla 3.11. De acuerdo a esos datos, se observa que el proceso de sorción para la muestra HTC MgFe 3:1 presenta un mejor ajuste al modelo de Freundlich con un $R^2 = 0.894$, lo que describe al material con una superficie heterogénea y donde el proceso se lleva a cabo en multicapa con una fuerte interacción entre el sorbente y el sorbato y cuya capacidad máxima es de sorción, $q_m = 8.667$ mg/g; con un valor de $1/n = 0.6304$ que describe al proceso de sorción como favorable entre el material sintetizado y

los iones F^- , como sucede cuando el valor de $1/n$ es menor a 1, el cual relaciona una adecuada distribución entre el sorbato y el sorbente, los cuales durante el proceso van ocupando en primer lugar los sitios con mayor afinidad y posteriormente ocurre la interacción entre las moléculas de F^- posicionadas en la superficie, de esta manera se lleva a cabo el proceso en multicapas, con una clara intervención de los iones fluoruro en todo el proceso (Saucedo-Delgado *et al.*, 2017; Hsu *et al.*, 2019; Kang *et al.*, 2020). En el caso de los materiales ZeoSonNaFe y HTC MgFe 1:1 los datos se ajustan mejor al modelo de Langmuir, lo que corresponde a un material con superficie homogénea y, por tanto, la sorción se lleva a cabo en monocapa, es decir que las moléculas de F^- no pueden superponerse una sobre otra, el proceso de sorción se lleva a cabo cuando los sitios activos están disponibles sobre la superficie del material donde interactúan el sólido con el contaminante.

Tabla 3.11 Resultados parámetros isotérmicos para los materiales utilizados

Material	Modelo					
	Freundlich			Langmuir		
	K_f	$1/n$	R^2	q_m	b	R^2
ZeoSonNaFe	0.2268	0.4520	0.767	1.483	0.085	0.953
HTC MgFe 1:1	0.4603	0.5104	0.884	2.192	0.202	0.925
HTC MgFe 3:1	2.088	0.6304	0.894	8.667	0.310	0.866
OMC MgFe 3:1	0.5305	0.4089	0.883	1.959	0.252	0.938

3.2.4 Estudio termodinámico

La última parte del estudio cinético consiste en determinar los parámetros termodinámicos para la muestra ZeoSonNaFe, se eligió esta muestra por practicidad, debido a que por las condiciones de trabajo (pandemia), fue la única que se logró caracterizar por completo y el estudio de sorción también se pudo determinar por completo. Los resultados del estudio termodinámico se muestran en la tabla 3.12. En el estudio cinético, si ΔG° es menor a cero el proceso es espontáneo, es decir el sentido

que sigue la reacción es favorable, lo cual concuerda con los datos obtenidos ya que fue esta muestra la que obtuvo la velocidad de reacción más alta de los sólidos probados, el valor de ΔS° arroja un valor positivo lo que corresponde a un proceso endotérmico y reversible (Wang *et al.*, 2016). El valor positivo en ΔH° explica que el proceso puede llevarse a cabo a altas temperaturas generando una interacción fuerte entre el sorbente y sorbato, como lo describe el modelo de Freundlich, y la cantidad de energía utilizada se intercambia dentro del sistema, por lo tanto, los materiales utilizados en este proceso se pueden describir como químicos, basado en lo descrito por Velázquez *et al.* (2017).

Tabla 3.12 Resultados parámetros termodinámicos

k_2 (g/mgL)	Temperatura (°K)	R (KJ/mol°K)	ΔG°	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)
97.89117	293.15	-0.00831447	-11.1726313	10178	73.123
132.7205	308.15	-0.00831447	-12.5241928		
144.7155	323.15	-0.00831447	-13.3663157		

3.3. Análisis de sorción con agua natural

3.3.1. Muestreo y análisis de agua natural

Además del estudio de sorción realizado con muestras modelo de laboratorio, se realizó un experimento adicional utilizando agua real. Para ello, el muestreo se llevó a cabo en 4 municipios del Estado de México, los análisis de las muestras se llevaron a cabo en el laboratorio, con excepción de la temperatura, la cual se midió *in situ*, al momento de recolectar la muestra, tal como lo marca la norma mexicana. Los resultados del estudio se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13 Resultados fisicoquímicos para agua natural

Parámetro	San Mateo Atenco	Ocoyoacac	Lerma	Tenango del valle
Temperatura °C	20	19	23	18
pH	7.2	7.23	7.67	6.81
Turbiedad (FAU)	5	0	3	0
Color (Pt Co)	65	0	0	34
Conductividad (µS/cm)	319.5	656.7	331.4	583.5
Cloruros (mg/L)	0.364	0.3236	0.3722	0.3722
Nitratos (mg/L)	3.76	2.16	1.36	5.76
Fluoruros (mg/L)	0	0	0	0.65

De acuerdo con estos resultados, se eligió trabajar con la muestra de Tenango del Valle, ya que es la única muestra que presenta una concentración de fluoruros.

3.3.2 Cinética de sorción

Para llevar a cabo esta cinética de sorción con el agua obtenida del municipio de Tenango del Valle, se utilizó el material con el cuál se obtuvo una mejor sorción en los análisis de laboratorio previos el cual fue el material identificado como HTC MgFe 3:1. El experimento consistió en realizar a la par la sorción utilizando agua sintética (10mg/L preparada con NaF) y agua acondicionada (muestra de Tenango del Valle ajustada a 10 mg/L) y agua de Tenango (0.65 mg/L), a ninguna de estas tres muestras se les realizó un ajuste de pH, ya que con el material HTC MgFe 3:1 se observó en los análisis previos que a un pH de entre 6 y 9, el material alcanzaba una sorción de F⁻ del 100%. Las gráficas que corresponden a este estudio de sorción se presentan en la Figura 3.17. Bajo estas condiciones experimentales, de los resultados obtenidos se puede observar que existe una disminución en la capacidad de remoción con el agua de Tenango acondicionada, ya que aun cuando tiene la misma concentración inicial que la muestra de laboratorio, se obtuvo una $q_e = 0.504$ mg/g. Esto se atribuye a la presencia de los interferentes naturales del agua, como la materia orgánica y otros iones que pueden llegar a competir con los

iones F^- , tal como lo menciona Velazquez-Peña (2017). Los interferentes encontrados en el agua de Tenango son los iones nitratos y cloruros, de acuerdo con los resultados de la Tabla 3.13. En general, las cinéticas de sorción muestran un comportamiento similar a las realizadas previamente con el agua modelo, a tiempos cortos se observa una sorción muy rápida, y el proceso de sorción llega al equilibrio en un tiempo de 6 h. En el caso del agua de Tenango acondicionada y con el agua de Tenango con la concentración de 0.66 mg/L en un tiempo de 4 h.

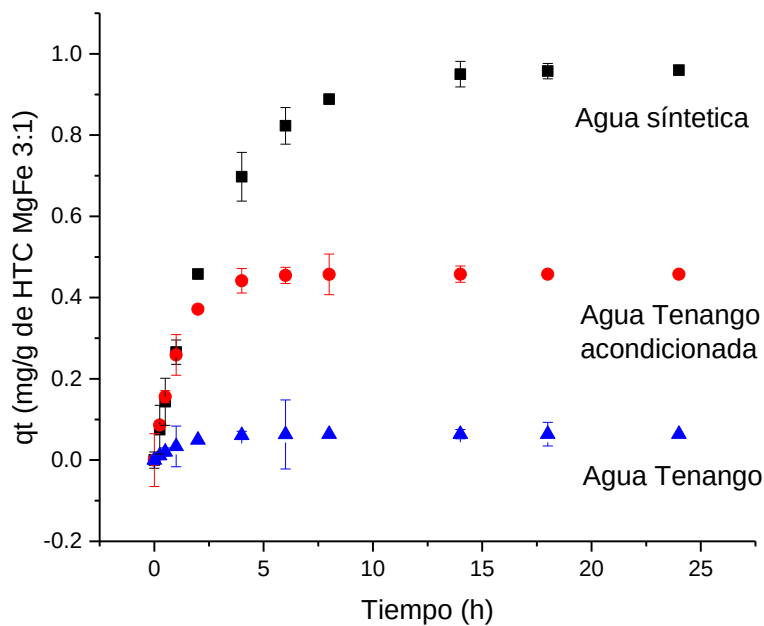


Figura 3.17 Cinética de sorción ajustada al modelo de Ho

Los resultados de esta parte del estudio de sorción, se ajustaron también a los modelos cinéticos, los cuales para las tres soluciones acuosas utilizadas muestran un mejor ajuste al modelo de Ho, que describe al proceso como quimisorción. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.14. Sin embargo, la sorción con agua acondicionada y agua de Tenango disminuyen la capacidad de sorción en el equilibrio obteniendo una $q_e = 0.504$ y 0.075 mg/g respectivamente, esto se atribuye a la competencia de iones presentes en el agua natural como lo son nitratos y cloruros. Por otro lado, la velocidad de reacción (k_2) aumenta en comparación con el análisis realizado con el agua sintética,

y de acuerdo con los resultados previos, si la velocidad aumenta, la capacidad de sorción disminuye, observándose este mismo fenómeno para las muestras de agua real.

Tabla 3.14 Parámetros cinéticos para agua natural.

Agua	Modelo					
	Lagergren			Ho		
	q_e	K	R^2	q_e	k_2	R^2
Sintética (10 mg/L)	0.9603	0.388	0.858	1.069	0.525	0.9029
Acondicionada (10 mg/L)	0.4576	0.9994	0.8204	0.504	2.224	0.9122
Tenango (0.65 mg/L)	0.0639	0.8989	0.8692	0.075	12.157	0.8970

3.3.3. Isoterma de sorción

Los datos obtenidos para la isoterma de sorción también se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir. Los ajustes se presentan en la Figura 3.18. De acuerdo a estos modelos, las soluciones acuosas utilizadas se ajustaron mejor al modelo de Langmuir que dice que el sorbente refleja una superficie homogénea con una sorción en monocapa, mientras que las soluciones acuosas de laboratorio, presentadas en los apartados anteriores, se ajustaban mejor al modelo de Freundlich, esta diferencia puede deberse a la influencia que ejercen los iones interferentes (NO_3^- y Cl^-) presentes en el agua de Tenango del Valle sobre el procesos de sorción, ya que ambas especies pueden colocarse en la superficie del material e impedir el proceso de sorción de los iones F^- , ya que tanto los nitratos como los cloruros ejercen una carga superficial negativa, lo cual no es favorable.

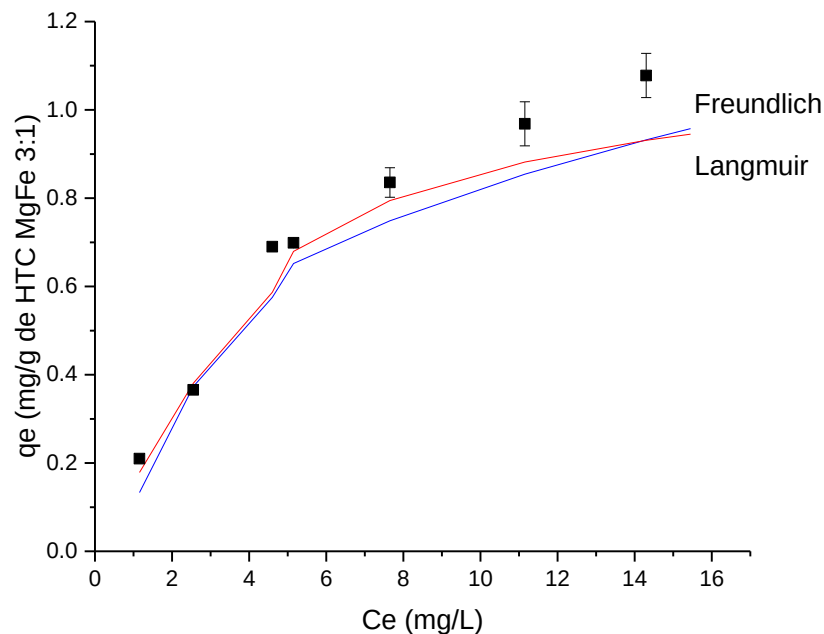


Figura 3.18 Isotherma de sorción ajustada a modelos Langmuir y Freundlich

En la Tabla 3.15 se presenta el ajuste realizado para el agua del pozo de Tenango del Valle con el material HTC MgFe 3:1. Los datos de la tabla muestran un mejor ajuste al modelo de Langmuir, que corresponde a lo que ya se había descrito para los experimentos con agua sintética en cuanto a que el material cuenta con una superficie homogénea, es decir, que todos los sitios disponibles son energéticamente iguales y se encuentran en la superficie del material y la sorción se lleva a cabo en monocapa, la capacidad máxima de sorción es 1.16 mg/g que es más baja que la reportada al utilizar agua de laboratorio y se debe a la competencia de los iones fluoruro con los nitratos y cloruros presentes en el agua real, y con el valor de $1/n$ menor a 1 se muestra una sorción favorable.

Tabla 3.14 Parámetros isotérmicos con agua natural

Material/ agua	Modelo					
	Freundlich			Langmuir		
	k_f	$1/n$	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
HTC MgFe 3:1/ Agua Tenango	0.3674	0.350	0.951	1.16	0.284	0.983

Conclusiones

Los análisis de caracterización, de los materiales sintetizados, ZeoSonNaFe, HTC MgFe 1:1, HTC MgFe 3:1 y OMC MgFe 3:1, demostraron la identidad de cada uno de ellos. El método BET clasifica a todos los materiales empleados en este trabajo como mesoporosos. Los resultados del análisis elemental de los materiales posterior al proceso de sorción para HTC MgFe 1:1-F⁻ y HTC MgFe 3:1-F⁻ muestran la presencia de los iones fluoruro. El análisis de DRX, permitió establecer y clasificar la obtención de OMC MgFe.

El tiempo de equilibrio (t_e) en la sorción del ion fluoruro es menor para ZeoSonNaFe con un t_e de 2 hr y una q_e de 0.2073 mg/g en, la HTC MgFe 1:1, el t_e fue de 6 h, con una q_e de 0.4342 mg/g, y la HTC MgFe 3:1, el t_e fue de 14 h, con una q_e de 1.069 mg/g. Los tres sólidos se ajustaron el modelo propuesto por Ho que describe el proceso de sorción como una quimisorción, en el cual se llevan a cabo la formación de enlaces químicos entre el sorbente y sorbato. Las isotermas de sorción describen como favorable a la fuerte interacción entre los materiales (ZeoSonNaFe, HTC MgFe 1:1 y HTC MgFe 3:1) y los iones F⁻. Los materiales ZeoSonNaFe y HTC MgFe 1:1 se ajustan mejor al modelo de Langmuir que describe una sorción sobre la superficie homogénea del material, llevándose a cabo en monocapa, y con una capacidad máxima de sorción $q_m = 1.483$ y 1.958 mg/g, respectivamente. En el caso del sólido HTC MgFe 3:1, este se ajusta al modelo de Freundlich con $k_F = 2.088$ y $1/n = 0.6304$, y corresponde a materiales que cuentan con una superficie heterogénea y donde el proceso de sorción se lleva a cabo en multicapa. El estudio termodinámico realizado para la muestra ZeoSonNaFe muestra un proceso de sorción espontáneo, es endotérmico y reversible, y existe una interacción fuerte entre el sorbente-sorbato.

Los resultados experimentales de la sorción de fluoruros utilizando agua subterránea muestran que la sorción disminuye debido a la presencia de aniones como nitratos y cloruros, que compiten por los sitios de sorción disponibles en la superficie del material, disminuyendo la capacidad máxima de sorción del material respecto al ión fluoruro.

FUENTES CONSULTADAS

- Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Alarcon, D. A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M. A., & Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment*, 698, 134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- Aliaskari, M., & Schäfer, A. I. (2021). Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater. *Water Research*, 190. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116683>
- Alvarez-García, S., Ramírez-García, J. J., Granados-Correa, F., & Sánchez-Meza, J. C. (2018). Determination of Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Parameters of the Methamidophos Adsorption onto Cationic Surfactant-Modified Zeolitic Materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(11). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3995-7>
- Bruna, F. (2010). Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Applied Clay Science* 292-298. doi 10.1016/j.clay.2010.08.002. Universidad de Córdoba.
- Cavani, F., Trifiró, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- Changmai, M., Pasawan, M., & Purkait, M. K. (2018). A hybrid method for the removal of fluoride from drinking water: Parametric study and cost estimation. *Separation and Purification Technology*, 206(May), 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.061>
- Cheng, X., Huang, X., Wang, X., & Sun, D. (2010). Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn – Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*, 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.063>
- Chi, Y., Chen, Y., Hu, C., Wang, Y., & Liu, C. (2017). Preparation of Mg-Al-Ce triple-metal composites for fluoride removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.026>
- Contreras-Ruiz, J. C., Martínez-Gallegos, M. S., & Ordoñez-Regil, E. (2016). Surface fractal dimension of composites TiO₂-hydrotalcite. *Materials Characterization*, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.09.032>

- Davarpanah, E., Armandi, M., Hernández, S., Fino, D., Arletti, R., Bensaid, S., & Piumetti, M. (2020). CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites. *Journal of Environmental Management*, 275(August). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111229>
- Ekka, B., Dhaka, R. S., Patel, R. K., & Dash, P. (2017). Fluoride removal in waters using ionic liquid-functionalized alumina as a novel adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 303–318. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.061>
- Ferreira, R. A. R., Ávila-Neto, C. N., Noronha, F. B., & Hori, C. E. (2019). Study of LPG steam reform using Ni/Mg/Al hydrotalcite-type precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24471–24484. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.193>
- Freitas, O., & Chmielarz, L. (2017). *Microporous and Mesoporous Materials Dual-function hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties : Dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles ski a*, Agnieszka We Wojciech Stawi n. 72–87. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.017>
- Gao, M., Wang, W., Yang, H., & Ye, B. C. (2020). Efficient removal of fluoride from aqueous solutions using 3D flower-like hierarchical zinc-magnesium-aluminum ternary oxide microspheres. *Chemical Engineering Journal*, 380(June 2019), 122459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122459>
- Haldar, D., Duarah, P., & Purkait, M. K. (2020). MOFs for the treatment of arsenic, fluoride and iron contaminated drinking water: A review. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126388>
- Hassan, R. S., Eid, M. A., El-Sadek, A. A., & Mansy, M. S. (2019). Preparation, characterization and application of Mg/Fe Hydrotalcite as gamma sealed source for spectroscopic measurements. *Applied Radiation and Isotopes*, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.04.040>
- Hawash, H. B. I., Chmielewska, E., Netriová, Z., Majzlan, J., Pálková, H., Hudec, P., & Sokolík, R. (2018). Innovative comparable study for application of iron oxyhydroxide and manganese dioxide modified clinoptilolite in removal of Zn(II) from aqueous medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6489–6503. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.024>
- Hoxha, A., Karpukhina, N., Gillam, D. G., Bushby, A. J., & Patel, M. P. (2020). Fluoride rechargeable layered double hydroxide powders for dental applications. *Applied Clay Science*, 105863. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105863>
- Hsu, L. C., Tzou, Y. M., Chiang, P. N., Fu, W. M., Wang, M. K., Teah, H. Y., & Liu, Y. T. (2019). Adsorption mechanisms of chromate and phosphate on hydrotalcite: A

combination of macroscopic and spectroscopic studies. In *Environmental Pollution* (Vol. 247).
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.012>

Huang, L., Yang, Z., He, Y., Chai, L., Yang, W., Deng, H., ... Crittenden, J. (2020). Adsorption mechanism for removing different species of fluoride by designing of core-shell boehmite. *Journal of Hazardous Materials*, 394(March), 122555.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122555>

Kang, J., Levitskaia, T. G., Park, S., Kim, J., Varga, T., & Um, W. (2020). Nanostructured MgFe and CoCr layered double hydroxides for removal and sequestration of iodine anions. *Chemical Engineering Journal*, 122408.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122408>

Kut, K. M. K., Sarswat, A., Srivastava, A., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2016). A review of fluoride in african groundwater and local remediation methods. *Groundwater for Sustainable Development*, 190–212.
<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2016.09.001>

Kwon, D., Kang, J. Y., An, S., Yang, I., & Jung, J. C. (2020). Tuning the base properties of Mg–Al hydrotalcite catalysts using their memory effect. *Journal of Energy Chemistry*, 229–236.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.11.013>

Labastida, I., Armienta, M. A., Beltrán, M., Caballero, G., Romero, P., & Rosales, M. A. (2017). Limestone as a sustainable remediation option for water contaminated with fluoride. *Journal of Geochemical Exploration*, 206–213.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.12.001>

Lacson, C. F. Z., Lu, M. C., & Huang, Y. H. (2020). Fluoride network and circular economy as potential model for sustainable development-A review. *Chemosphere*.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124662>

Lacson, C. F. Z., Lu, M. C., & Huang, Y. H. (2021). Fluoride-containing water: A global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management -An overview. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 280, 124236.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124236>

Macedo-Miranda, G., Martínez-Gallegos, S., Ordoñez-Regíl, E., Alvarez-García, S., & Valladares-Bernal, A. A. (2022). Triclosan Removal on a MgAl Hydrotalcite and its Calcined Product. *Water, Air, and Soil Pollution*, 233(2).
<https://doi.org/10.1007/s11270-022-05521-z>

Maderuelo-Solera, R., López-Asensio, R., Cecilia, J. A., Jiménez-Gómez, C. P., García-Sancho, C., Moreno-Tost, R., & Maireles-Torres, P. (2019). Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over calcined MgFe hydrotalcites. *Applied Clay Science*, 105351.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105351>

- Mihok, F., Macko, J., Oriňak, A., Oriňaková, R., Koval', K., Sisáková, K., ... Kostecká, Z. (2020). Controlled nitrogen release fertilizer based on zeolite clinoptilolite: Study of preparation process and release properties using molecular dynamics. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100030>
- Mukherjee, S., & Halder, G. (2018). A review on the sorptive elimination of fluoride from contaminated wastewater. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.046>
- Ngouna, R. H., Ratolojanahary, R., Medjaher, K., Dauriac, F., Sebilo, M., & Junca-Bourié, J. (2020). A data-driven method for detecting and diagnosing causes of water quality contamination in a dataset with a high rate of missing values. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 103822. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2020.103822>
- Nguyen, V. D., Bui, Q. M., Kynicky, J., & Vsiansky, D. (2020). Effect of Milling Methods on Particulate Properties and Structure of Clinoptilolite. *Crystal Research and Technology*, 1–6. <https://doi.org/10.1002/crat.201900180>
- Nikolov, A., Nugteren, H., & Rostovsky, I. (2020). Optimization of geopolymers based on natural zeolite clinoptilolite by calcination and use of aluminate activators. *Construction and Building Materials*, 118257. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118257>
- Noori, A. J., & Kareem, F. A. (2020). Setting time, mechanical and adhesive properties of magnesium oxide nanoparticles modified glass-ionomer cement. *Journal of Materials Research and Technology*, 1809–1818. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.012>
- Park, S., Kwon, D., Kang, J. Y., & Jung, J. C. (2019). Influence of the preparation method on the catalytic activity of Mg[*sbnd*]Al hydrotalcites as solid base catalysts. *Green Energy and Environment*, 287–292. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.11.003>
- Pramanik, S., & Saha, D. (2017). The genetic influence in fluorosis. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.09.008>
- Rosset, M., Sfreddo, L. W., Hidalgo, G. E. N., Perez-Lopez, O. W., & Féris, L. A. (2019). Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. *Applied Clay Science*, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>
- Saavedra-Labastida, E., Díaz-Nava, M. C., Illescas, J., & Muro, C. (2019). Comparison of the Removal of an Anionic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption with Organically Modified Clays and their Composites. *Water, Air, and Soil Pollution*, 230(4). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4131-z>

- Saucedo-Delgado, B. G., De Haro-Del Rio, D. A., González-Rodríguez, L. M., Reynel-Ávila, H. E., Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A., & Rivera de la Rosa, J. (2017). Fluoride adsorption from aqueous solution using a protonated clinoptilolite and its modeling with artificial neural network-based equations. *Journal of Fluorine Chemistry*, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.11.002>
- Thankachan, S., Femsy, M. V., & John, N. (2020). Influence of silver doping on the structural properties of magnesium ferrite nanoparticles and its possible antibacterial activity. *Materials Today: Proceedings*, 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.456>
- Velazquez-Peña, G. C., Olguín-Gutiérrez, M. T., Solache-Ríos, M. J., & Fall, C. (2017). Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal. *Journal of Fluorine Chemistry*, 41–53. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.09.004>
- Yahyaoui, R., Jimenez, P. E. S., Maqueda, L. A. P., Nahdi, K., & Luque, J. M. C. (2018). Synthesis, characterization and combined kinetic analysis of thermal decomposition of hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). *Thermochimica Acta*, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.07.025>
- Yang, Z., Fischer, H., & Polder, R. (2014). Synthesis and characterization of modified hydrotalcites and their ion exchange characteristics in chloride-rich simulated concrete pore solution. *Cement and Concrete Composites*, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.008>
- Zendehdel, M., Shoshtari-Yeganeh, B., Khanmohamadi, H., & Cruciani, G. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP:HAp nanocomposite using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 172–191. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.028>
- Zhang, Y., & Jia, Y. (2016). Fluoride adsorption onto amorphous aluminum hydroxide: Roles of the surface acetate anions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 483, 295–306. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.054>