

***DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA***

**MAESTRÍA EN CIENCIAS E INGENIERÍA  
AMBIENTALES**

***“EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO DE  
AGUA CONTAMINADA CON FLUORURO MEDIANTE  
ZEOLITA NATURAL MODIFICADA  
SUPERFICIALMENTE CON ÓXIDOS DE HIERRO”***

**PRESENTA:**

Ing. Yareth Lilian Nolasco Cruz  
2192800296

**ASESORES:**

Dra. Maribel Velasco Pérez  
Departamento de Energía

Dr. Israel Labastida Núñez  
Departamento de Energía

Marzo, 2022

## Resumen

Estudios recientes han demostrado un aumento considerable en la contaminación de aguas subterráneas por fuentes naturales, entre los causantes se encuentran los fluoruros ( $F^-$ ), éstos de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud al ser ingeridos en agua potable en concentraciones superiores a 1.5 mg/L ocasionan problemas en la salud como fluorosis dental y esquelética, entre otros.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia de remoción de fluoruros en agua con un adsorbente de zeolita natural tipo Clinoptilolita modificada superficialmente con nanopartículas de óxidos de hierro.

Para la evaluación de este sistema tratamiento de agua contaminada con  $F^-$  se utilizó zeolita natural tipo Clinoptilolita (obtenida en San Luis Potosí) modificada superficialmente con nanopartículas de óxidos de hierro (ZM), ésta se caracterizó antes de las pruebas experimentales mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) lo cual permitió confirmar el incremento de la concentración de hierro en su superficie. Posteriormente se determinó el tiempo de equilibrio de los fluoruros en solución acuosa con la zeolita natural (ZN) y ZM a diferentes concentraciones (2.3, 6.0, 12.0, 18.0, 24.0 y 28.0 mg  $F^-$  /L), también se evaluó el efecto del pH en el proceso de adsorción. Posteriormente se determinaron las isotermas de adsorción a distintas concentraciones (2.3, 6.0, 8.0, 12.0 y 18.0 mg  $F^-$ /L) utilizando los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich. Finalmente, se determinó la eficiencia de remoción en columnas de adsorción a la par que se evaluó la fitotoxicidad del efluente.

Se determinó que después de 24 horas de estar en contacto la ZM con la solución sintética a concentraciones relativamente bajas de  $F^-$  (2.3 a 17.7 mg  $F^-$ /L) el sistema tendía a alcanzar la saturación, obteniendo una máxima adsorción de 0.21 mg de  $F^-$  por g de adsorbente para una concentración inicial de 2.31 mg/L, mientras que con la

zeolita natural (ZN) ocurría desorción del contaminante en este tiempo. Se comprobó que existe mayor eficiencia a valores de pH ácidos, ya que el pH que presentó mayor remoción fue de 5 unidades con una concentración inicial de 3 mg/L, alcanzando una eliminación de hasta el 36.67%.

Para la determinación de las isothermas de adsorción con los modelos Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich se obtuvo un coeficiente de correlación menor a 0.94. Por lo tanto, ninguno de los modelos evaluados se ajustó a los datos. En el caso de la zeolita modificada se debió a que el sistema presento un comportamiento de adsorción cooperativa.

Para el sistema de tratamiento se evaluó una concentración inicial de 5 mg/L (agua sintética y subterránea del municipio de Guanajuato), cada solución fue inyectada en columnas empacadas con ZM y ZN a un flujo de 0.5 L/ día, aproximadamente. Como resultado en el primer día se alcanzó la mayor remoción para las diferentes pruebas, en primer lugar, se obtuvo una remoción de 60.20% (1.99 mg F<sup>-</sup>/L) con agua sintética, posteriormente para la prueba con agua subterránea con zeolita modificada se logró una remoción de 51.40% (2.43 mg F<sup>-</sup>/L), por último, la ZN con agua subterránea alcanzó solamente una remoción de 6.9% (4.66 mg F<sup>-</sup>/L).

Por otra parte, en la prueba de fitotoxicidad se encontró que el agua tratada y la zeolita modificada (utilizada para la remoción de F<sup>-</sup>) pueden permitir el desarrollo de la semilla de pepino sin presentar efectos tóxicos visibles, es decir, la semilla de pepino logró asimilar los F<sup>-</sup> consiguiendo así su crecimiento. Además, estadísticamente la corrección es moderada, en otras palabras, los resultados de elongación de las pruebas tienen un grado de relación moderada. Sin embargo, aunque estos datos fueron favorables, para confirmar la toxicidad del agua tratada y la zeolita modificada se tendría que hacer otro estudio para evaluar si la especie vegetal tiende acumular a F<sup>-</sup> en su tejido o en el fruto.

Finalmente, aunque la zeolita modificada superficialmente con nanopartículas de óxidos de hierro tuvo la capacidad de remover  $F^-$  en agua sintética y subterránea no se logró cumplir con la NOM-127-SSA1-1994. Por lo consiguiente se recomienda mejorar el método de preparación del material, para tener una modificación superficial más homogénea y aumentar las dimensiones de las columnas de remoción de  $F^-$ .

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca proporcionada para poder llevar a cabo mis estudios de maestría.

Al Área de Tecnologías Sustentables por el acceso a su laboratorio, equipos y materiales para la realización de la parte experimental.

A mis asesores de maestría, la Dra. Maribel Velasco Pérez y el Dr. Israel Labastida Núñez, por su paciencia, confianza y por guiarme durante todo el proceso de la realización de mi tesis.

Dra. Guadalupe Vázquez Rodríguez de la Universidad de Guanajuato por proporcionar apoyo en la realización del muestreo en el municipio San José del Rodeo, Guanajuato.

Mtra. Margarita Beltrán Villavicencio por el asesoramiento en la elaboración de estudios de fitotoxicidad.

A la Dra. Perla Xochitl Sotelo Navarro de la Escuela Militar de Ingenieros por los análisis FTIR y a la Quím. Patricia Girón García, del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, Instituto de Geología, UNAM por la realización de análisis DRX y a la Dra. Rosa María Luna Sánchez de la UAM-A por los análisis MEB.

A mis compañeros y amigos, Ing. Karina Isidro Hernández y Ing. Agni Yair Bazán Medina quienes me compartieron sus conocimientos y apoyo durante estos dos años.

## **Dedicatoria**

*Quiero dedicar este logro tan importante en mi vida a mi padres, quienes han forjado las bases en mi camino, ellos me enseñaron que para lograr tus sueños tienes que ser fuerte y no rendirte a pesar de las adversidades, no fue sencillo el proceso, pero finalmente lo he logrado gracias a ustedes. Creo que no sabre como agradecerles, sin embargo, espero algún día poder retribuirles todo lo que me han dado. Finalmente, gracias a mis hermanas y sobrinos por su apoyo y comprensión.*

*Dios me los bendiga siempre*

# Contenido

<b>1. Introducción .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1 Antecedentes _____</b>	<b>15</b>
<b>1.1.1 Contexto ambiental _____</b>	<b>15</b>
<b>1.1.2 Estudios publicados en la literatura _____</b>	<b>15</b>
<b>1.2 Justificación _____</b>	<b>19</b>
<b>2. Marco teórico.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Generalidades de flúor _____</b>	<b>19</b>
<b>2.2 Efectos del flúor en la salud _____</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Exposición al flúor _____</b>	<b>23</b>
<b>2.4 Límites de ingesta _____</b>	<b>25</b>
<b>2.5 Legislación ambiental en materia de la contaminación del agua por iones fluoruros ____</b>	<b>25</b>
<b>2.6 Orígenes del fluoruro en aguas_____</b>	<b>26</b>
<b>2.7 El fluoruro como contaminante del agua a nivel mundial _____</b>	<b>28</b>
<b>2.8 Problemática de la contaminación de agua con fluoruro en México _____</b>	<b>29</b>
<b>2.9 Problemática de la contaminación de agua con fluoruro en Guanajuato _____</b>	<b>31</b>
<b>2.10 Tecnologías para la remoción de flúor del agua para consumo humano _____</b>	<b>32</b>
2.10.1 Filtración por membranas .....	33
2.10.2 Intercambio iónico .....	34
2.10.3 Electrodiálisis .....	34
2.10.4 Coagulación-precipitación .....	35
2.10.5 Electrocoagulación .....	35
2.10.6 Adsorción .....	35
<b>2.11 Fundamentos de la adsorción _____</b>	<b>37</b>
2.11.1 Tipos de adsorción .....	37
2.11.2 Isotermas de adsorción .....	39

2.11.3	Tipos de isothermas de adsorción .....	39
<b>2.12</b>	<b>Parámetros que influyen en la adsorción de fluoruros</b> _____	<b>41</b>
2.12.1	pH .....	41
2.12.2	Material adsorbente.....	42
2.12.3	Tiempo de contacto .....	44
2.12.4	Concentración del contaminante.....	46
<b>2.13</b>	<b>Plantas potabilizadoras para la remoción de fluoruros</b> _____	<b>47</b>
<b>2.14</b>	<b>Propiedades de las zeolitas</b> _____	<b>49</b>
2.14.1	Distribución de Zeolitas en México .....	52
2.14.2	Uso y aplicaciones de las zeolitas .....	54
<b>2.15</b>	<b>Nanopartículas de óxidos de hierro</b> _____	<b>55</b>
2.15.1.	Propiedades de las nanopartículas de óxidos de hierro .....	56
2.15.2.	Aplicaciones de las nanopartículas de óxidos de hierro .....	57
2.15.3.	Métodos de síntesis .....	58
<b>2.16</b>	<b>Determinaciones analíticas para flúor en agua</b> _____	<b>61</b>
<b>2.17</b>	<b>Fitotoxicidad asociada al riego con efluentes contaminados con fluoruros</b> _____	<b>62</b>
<b>3.</b>	<b>Pregunta de investigación.....</b>	<b>65</b>
<b>4.</b>	<b>Hipótesis.....</b>	<b>66</b>
<b>5.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>67</b>
5.1	Objetivos generales _____	67
5.2	Objetivos específicos _____	67
<b>6.</b>	<b>Metodología.....</b>	<b>68</b>
6.1	Preparación de la zeolita _____	68
6.2	Preparación de los adsorbentes de zeolita natural y modificada con óxidos de hierro __	68
6.3	Caracterización de la zeolita natural y la zeolita modificada _____	71
6.4	Preparación del agua sintética _____	72
6.5	Determinación del tiempo de equilibrio _____	72

6.6	Determinación del efecto del pH	72
6.7	Isotermas de adsorción	73
6.8	Muestreo de agua subterránea	74
6.9	Medición de pH y F <sup>-</sup> de agua subterránea	75
6.10	Experimentos de remoción de F <sup>-</sup> en columnas	76
6.11	Evaluación de la fitotoxicidad	78
<b>7.</b>	<b>Resultados</b>	<b>80</b>
7.1	Caracterización de la zeolita natural y la zeolita modificada	80
7.1.1.	Caracterización MEB	80
7.1.2.	Caracterización por DRX	84
7.1.3.	Caracterización por FTIR	85
7.2	Determinación del tiempo de equilibrio	86
7.3	Determinación del efecto del pH	90
7.4	Isotermas de adsorción	92
7.5	Experimentos de remoción de F <sup>-</sup> en columnas	100
7.6	Evaluación de la fitotoxicidad	104
<b>8.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>109</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>112</b>
	<b>Anexos</b>	<b>131</b>

## Índice de tablas

Tabla 1. 1 Métodos de remoción de F <sup>-</sup> .....	16
Tabla 1. 2 Estudios de remoción de F <sup>-</sup> con zeolita.....	17
Tabla 1. 3 Estudios de la remoción de F <sup>-</sup> con adsorbentes con contenido de óxidos de hierro.....	18
Tabla 2. 1. Cuadro comparativo de algunos métodos de desfluorización .....	36
Tabla 2. 2. Clasificación del tamaño de poro.....	43
Tabla 2. 3. Cuadro comparativo de algunos materiales adsorbentes aplicados para la remoción de F <sup>-</sup> .....	44
Tabla 2. 4. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de NP de óxidos de hierro.....	60
Tabla 2. 5. Estudios de la toxicidad de F <sup>-</sup> en diversas plantas.....	64
Tabla 6. 1. Diseño del experimento con columnas de adsorción .....	77
Tabla 6. 2. Diseño de experimentos fitotoxicidad .....	79
Tabla 7. 1. Composición elemental por MEB de las zeolitas natural, modificada y sólido .....	81
Tabla 7. 2. Evaluación del efecto del pH de la solución sintética (3 mg F <sup>-</sup> /L).....	91
Tabla 7. 3. Constantes de la isoterma de Langmuir .....	96
Tabla 7. 4. Constantes de la isoterma de Freundlich.....	98
Tabla 7. 5. Resumen de otros modelos de isotermas.....	100
Tabla 7. 6. Mayor porcentaje de remoción en las columnas de adsorción.....	103
Tabla 7. 7. Resultados prueba fitotoxicidad (R1, réplica 1; R2, réplica 2 y R3, réplica 3) .....	106
Tabla 7. 8. Análisis estadístico Shapiro Wilk .....	106
Tabla 7. 9. Prueba estadística Rho de Spearman .....	107
Tabla 7. 10. Determinación de madurez de la semilla de pepino.....	108

## Índice de figuras

Figura 2. 1. Efecto de la fluorosis 1) Fluorosis esquelética y 2) fluorosis dental .....	22
Figura 2. 2. Concentraciones de F <sup>-</sup> en el agua a nivel mundial.....	29
Figura 2. 3. Estados con concentraciones de F <sup>-</sup> en el agua por encima de la NOM-127-SSA1-1994 (1.5 mg/L).....	30
Figura 2. 4. Presencia de F <sup>-</sup> en Guanajuato .....	32
Figura 2. 5. Adsorción y desorción .....	38
Figura 2. 6. Mecanismo de adsorción.....	46
Figura 2. 7. Composición química de la zeolita .....	50
Figura 2. 8. Estructura de la clinoptilolita- Na .....	51
Figura 2. 9. Extracción mundial de zeolita .....	53
Figura 2. 10. Distribución de zeolita en México .....	54
Figura 2. 11. Estructura cristalina de la magnetita.....	56
Figura 6. 1. Diagrama experimental .....	68
Figura 6. 2. Preparación zeolita 1) tamizado en rango de 3.35 mm y 4 mm, 2) lavado con agua desionizada y 3) secado a temperatura ambiente.....	69
Figura 6. 3. Modificación de la zeolita, 1) pesado de zeolita, 2) baño maría del material adsorbente y 3) material impregnado con nitrato de hierro (III) .....	70
Figura 6. 4. Modificación de la zeolita, 1) solución de KOH, 2) solución con la zeolita antes de la titulación y 3) solución con la zeolita después de la titulación .....	70
Figura 6. 5. Adsorbente modificado superficialmente, 1) filtración al vacío de la zeolita y 2) zeolita impregnada .....	71
Figura 6. 6. Isotermas de adsorción realizadas con agitación magnética, 1) zeolita modificada y 2) zeolita natural.....	73
Figura 6. 7. Isotermas de adsorción realizadas con un agitador orbital .....	74
Figura 6. 8. Toma de muestras de agua en Guanajuato.....	74
Figura 6. 9. Potenciómetro acoplado a un electrodo de ion selectivo ORION 5 Star	75
Figura 6. 10. Sistema de columnas de adsorción .....	76
Figura 7. 1. Micrografía de la zeolita natural (400 µm).....	81

Figura 7. 2. Micrografía de la zeolita modificada con hierro (1 mm).....	82
Figura 7. 3. Mapeo elemental de la zeolita modificada, 1) hierro, Fe; 2) oxígeno, O; 3) silicio, Si y 4) aluminio, Al.....	83
Figura 7. 4. Caracterización del sólido del proceso de impregnación de la zeolita 1) micrografía (200 $\mu\text{m}$ ) 2) propiedades magnéticas de los sólidos formados en la solución durante la modificación de la zeolita.....	83
Figura 7. 5. Difractogramas de la zeolita natural y la zeolita modificada.....	84
Figura 7. 6. Espectro FTIR de ZN (línea azul), ZM (línea naranja) y ZT (línea gris) .	86
Figura 7. 7. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 2.3 mg F <sup>-</sup> /L)..	87
Figura 7. 8. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 6.0 mg F <sup>-</sup> /L)..	87
Figura 7. 9. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 11.6 mg F <sup>-</sup> /L)	88
Figura 7. 10. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 17.7 mg F <sup>-</sup> /L) .....	88
Figura 7. 11. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 24 mg F <sup>-</sup> /L) .....	89
Figura 7. 12. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 27.8 mg F <sup>-</sup> /L) .....	89
Figura 7. 13. Isotermas de adsorción de zeolita natural y zeolita modificada (1 g adsorbente y pH=5).....	93
Figura 7. 14. Clasificación de isotermas propuesta por Braunuer.....	94
Figura 7. 15. Modelo de Langmuir para la zeolita natural.....	95
Figura 7. 16. Modelo de Langmuir para la zeolita modificada.....	95
Figura 7. 17. Modelo de Freundlich para la zeolita natural.....	96
Figura 7. 18. Modelo de Freundlich para la zeolita modificada.....	97
Figura 7. 19. Otros modelos de adsorción, 1) Temkin; 2) Redlich- Peterson y 3) Dubinin-Radushkevich.....	99
Figura 7. 20. Adsorción de F <sup>-</sup> (agua sintética) con zeolita modificada.....	101
Figura 7. 21. Adsorción de F <sup>-</sup> (agua subterránea) con zeolita modificada.....	102
Figura 7. 22. Adsorción de F <sup>-</sup> (agua subterránea) con zeolita natural.....	103
Figura 7. 23. Prueba de viabilidad con semillas de pepino, 1) 0 h, 2) 72 h.....	104

Figura 7. 24. Prueba de fitotoxicidad con semillas de pepino .....	105
Figura 7. 25. Medición de la radícula.....	105
Figura 7. 26. Nivel de correlación de Rho Spearman .....	108

## 1. Introducción

El agua es un recurso natural esencial para la vida humana y todo ecosistema. Sin embargo, éste es contaminado frecuentemente por actividades humanas como la agricultura, la minería y la descarga de aguas residuales sin tratamiento a los cuerpos de agua, entre otras.

Por otro lado, existen fuentes naturales que afectan la calidad del agua aportando compuestos con flúor (F) como los fluoruros ( $F^-$ ), los cuales, en México se encuentran entre los contaminantes de mayor relevancia (CONAGUA, 2019). Los  $F^-$  son bioacumulables y producen efectos nocivos en la salud, los principales problemas asociados con el consumo de agua contaminada con  $F^-$  son la fluorosis dental y la esquelética (WHO, 2002). En el país, de acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), los estados que presentan concentraciones entre 5 y 45 mg/L son Aguascalientes, Baja California, Campeche, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán de Ocampo, Querétaro, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas (CONAGUA, 2019). En este sentido, algunos procesos fisicoquímicos como la adsorción ofrecen ventajas para la remoción de  $F^-$  debido a facilidad de operación, flexibilidad, simplicidad de diseño y rentabilidad (Sharma *et al.*, 2017).

En esta investigación se evaluó la viabilidad de utilizar zeolita modificada superficialmente con nanopartículas de óxidos hierro, para remover los  $F^-$  presentes en agua subterránea destinada para consumo humano, entre los alcances del proyecto se investigó si el material adsorbente y el efluente del proceso de tratamiento tienen un efecto tóxico en el ambiente.

## **1.1 Antecedentes**

En esta sección se presentan algunos estudios que publicados en la literatura científica para la remoción de este contaminante.

### **1.1.1 Contexto ambiental**

En varios estados del país se ha detectado la presencia de  $F^-$  en el agua subterránea con concentraciones superiores a los valores de referencia proporcionados por organismos nacionales e internacionales. A nivel nacional, de acuerdo a la Secretaría de Gobernación, se han reportado concentraciones de hasta 29.6 mg/L (Secretaría de Gobernación, 2018), mientras según la CONAGUA existen concentraciones entre 5 y 45 mg/L. En Guanajuato se han obtenido valores de hasta 13 mg/L (CONAGUA, 2019). Por su parte, el Sistema Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Guanajuato (SIMAPAG) en la región sur del municipio de Guanajuato, dentro de la cuenca Silao-Romita, reporta que existen indicios de contaminación de agua subterránea por presencia de  $F^-$  (Vázquez, comunicación personal, 10 de abril del 2020).

### **1.1.2 Estudios publicados en la literatura**

Existen varios estudios encaminados a investigar la remoción de  $F^-$  en el agua utilizando diferentes métodos. En la Tabla 1.1 se presentan referencias y la descripción de algunos estudios realizados para la eliminación de este contaminante.

Tabla 1. 1. Métodos de remoción de F<sup>-</sup>

Referencia	Tipo de agua	Método	Resultados
Yarlagadda <i>et al.</i> , (2011)	Agua sintética (1,000-10,000 ppm de As, 10-400 ppb de U, 1-30 ppm de F <sup>-</sup> )	Proceso de destilación por membrana de contacto directo	Los contaminantes arsénico, fluoruro y uranio presentaron una eficiencia de remoción en el rango de 96.5-99.9% y se produjo un permeado de alta calidad
Rivera, (2011)	Agua sintética (3.3 mg F <sup>-</sup> /L) y pH de 6 a 8	Proceso de electrocoagulación (EC) y coagulación química (CQ)	Se obtuvo una remoción del 56.6 a 72.5% para EC y del 47.8 a 68.4% para CQ a un pH de 6.87
Grzegorzek <i>et al.</i> , (2018)	Agua sintética (10 a 100 mg F <sup>-</sup> /L y pH de 6 a 7)	Ultrafiltración mejorada micelar (MEUF) utilizando surfactante cloruro de cetilpiridinio (CPC) y acetato de octadecilamina (ODA)	Se logró una retención de F <sup>-</sup> de 4 a 35% utilizando CPC, mientras que con ODA se obtuvo una eliminación de 39 a 72%
Dhawane <i>et al.</i> , (2018)	Agua sintética (100 mg F <sup>-</sup> /L) y pH de 6 a 8	Adsorción por lotes mediante alúmina activada	Se obtuvo una remoción del 86.1% con un pH de 6
Chao <i>et al.</i> , (2019)	Agua sintética (10 mg F <sup>-</sup> /L y pH de 2 a 12) y 25 g/L de adsorbente	Adsorción por lotes con un adsorbente a base de roca volcánica	Se obtuvo una eliminación de F <sup>-</sup> de hasta el 88% con un pH de 11

La mayoría de los métodos de remoción de F<sup>-</sup> en agua, están limitados por el alto costo económico, por procesos previos y posteriores al tratamiento y las altas concentraciones de contaminantes (Sharma *et al.*, 2017). Sin embargo, la adsorción ha sido utilizada eficazmente, un ejemplo se presenta en una planta potabilizadora que ha aplicado la adsorción a mayor escala. Ésta está ubicada en Zimapán, Hidalgo y tiene implementadas dos columnas con alúmina activada para remover F<sup>-</sup>. No obstante, uno de los problemas en el tratamiento, se debe a la rápida saturación de la columna (Secretaría de Gobernación, 2018), por lo tanto se requiere de la evaluación de nuevos materiales con mayor área superficial.

En el método de adsorción se han utilizado minerales como la zeolita, ésta presenta una alta capacidad de adsorción y también tiene una amplia disponibilidad en México. Por lo tanto, se considera un método económicamente viable y eficiente. La Tabla 1.2 presenta referencias de estudios de remoción de F<sup>-</sup> utilizando zeolita.

*Tabla 1. 2 Estudios de remoción de F<sup>-</sup> con zeolita*

<b>Referencia</b>	<b>Tipo de agua</b>	<b>Adsorbente</b>	<b>Resultados</b>
<i>Méndez Palma et al., (2019)</i>	Agua sintética (1.5 mg F <sup>-</sup> /L y 15 mg F <sup>-</sup> /L)	Clinoptilolita modificada con hidroxilo, calcio e hidroxilo-calcio	Remoción del 60.2% de F <sup>-</sup> con clinoptilolita modificada con calcio con 1.5 mg F <sup>-</sup> /L y del 43.0% con 15 mg F <sup>-</sup> /L
<i>Zhang, et al., (2011)</i>	Agua sintética (100 mg/L) y dosis de adsorbente de 5 a 100 g/L	Zeolita natural modificada con CaCl <sub>2</sub>	Remoción de F <sup>-</sup> del 94.3% con una dosis de adsorbente de 100 mg/L

Por otra parte, las zeolitas modificadas superficialmente con partículas de óxidos de hierro poseen gran capacidad de adsorción de iones metálicos y aniones (Gosh *et al.*, 2012 y Waychunas *et al.*, 2005, citados por Hernández *et al.*, 2018). La Tabla 1.3 muestra referencias de estudios con adsorbentes modificados con óxidos de hierro. Cabe mencionar que existen pocos artículos en donde éste tipo de material adsorbente haya sido utilizado para la remoción de F<sup>-</sup> en agua subterránea.

Tabla 1. 3 Estudios de remoción de F<sup>-</sup> con adsorbentes con contenido de óxidos de hierro

Referencia	Tipo de agua	Experimento	Resultados
<i>Bombuwala Dewage et al., (2018)</i>	Agua sintética (10 mg F <sup>-</sup> /L y pH de 2 a 11)	Adsorción con biocarbón modificado con partículas Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	La mejor remoción fue del 77% con un pH de 3 y 10 mg F <sup>-</sup> /L
<i>Tang et al., (2010)</i>	Agua sintética 2 a 25 mg F <sup>-</sup> /L y pH de 3 a 11	Adsorción con FeOOH mediante métodos discontinuos	Remoción de hasta 50% con un pH de 4 a 6
<i>Sun et al., (2011)</i>	Agua sintética (5 mg F <sup>-</sup> /L y pH= 6.7 ± 0.3) con una dosis de adsorbente de 10 g/L	Adsorción por lotes con zeolita modificada con Fe (III)	Se obtuvo una remoción de hasta 92% en 2 horas
<i>Sampedro Duran et al., (2018)</i>	Agua sintética (10 mg F <sup>-</sup> /L y pH entre 5.0 y 6.5) y agua subterránea (3.8 mg F <sup>-</sup> /L y pH de 7.6)	Columna de lecho fijo con zeolita natural (clinoptilolita) y modificada (Fe, Ca, Mn)	Se obtuvo una remoción de F <sup>-</sup> del 95 al 98% en agua sintética con zeolita modificada con Fe y del 79 al 95% en agua natural
<i>Mohapatra et al., (2011)</i>	Agua sintética 10-100 mg F <sup>-</sup> /L y pH de 3 a 10	Adsorción por lotes con una mezcla de nano óxidos de hierro con 77% goethita (FeOOH)	La remoción aumentó de 46.51 a 67% con un pH de 3 a 5.75
<i>López Paraguay, (2013)</i>	Agua subterránea (4 mg/L)	Adsorción por lotes con nanopartículas de oxihidróxido de hierro (III)	La remoción fue de hasta el 60%

## 1.2 Justificación

En la actualidad se continua la búsqueda para desarrollar una tecnología eficiente para disminuir la concentración de  $F^-$  en agua y cuya implementación sea económicamente viable. El método de adsorción se considera de menor costo en comparación con procesos de ósmosis inversa o intercambio iónico (Corral Capulin *et al.*, 2019). Entre los materiales utilizados para este proceso, la zeolita ha mostrado capacidad de remover  $F^-$  y al encontrarse en abundancia en México es asequible. Por ejemplo, hay una alta producción de este mineral en la zona limítrofe entre Guanajuato y San Luis Potosí. Otro material utilizado como adsorbente son las nanopartículas de óxidos de hierro que se caracterizan por tener alta capacidad de adsorción, por lo que la combinación de ambos materiales podría ser eficiente en la eliminación de  $F^-$ .

El aporte de este trabajo consistió en evaluar la eficiencia de remoción de  $F^-$  de agua subterránea obtenida del estado de Guanajuato ante la presencia de este compuesto. La remoción se realizó con un material adsorbente modificado superficialmente con una variedad de nanopartículas de oxi hidróxidos.

## 2. Marco teórico

En este capítulo se abordan conceptos básicos del método de adsorción y materiales adsorbentes (zeolita natural y nanopartículas de óxidos de hierro). También se presenta una visión global del impacto que tiene el  $F^-$  como contaminante de aguas subterráneas.

### 2.1 Generalidades de flúor

El F es el elemento químico más activo, es un no metal y pertenece al grupo de los halógenos (grupo VII, en la tabla periódica). Existe naturalmente de forma combinada en minerales como el fluoruro de calcio ( $CaF_2$ ), la fluorapatita ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ), el topacio ( $Al_2SiO_4(F,OH)$ ) y la criolita ( $Na_3AlF_6$ ) y como fluoruro de hidrógeno (HF) en gases volcánicos (Beyer, 2004). En su estado puro el F (aislado en laboratorio) es un gas

color amarillo pálido, ligeramente verdoso y muy irritante (Beyer, 2004). Su número atómico es 9, su peso atómico es 19 g/mol y su configuración electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^5$ . En su fórmula molecular se encuentra como  $F_2$  con un radio atómico de 0.62 pm (García Hoyos, 2008; Beyer, 2004).

El F casi no existe como elemento libre porque reacciona con una gran variedad de materiales al entrar en contacto, ya sean orgánicos e inorgánicos, a excepción del helio, neón y argón, con estos elementos no forma ningún compuesto, pero en general se considera extremadamente tóxico y peligroso (García Hoyos, 2007; Beyer, 2004).

Cabe mencionar que, a pesar de ser un no metal, el F sólo acepta electrones y nunca los cede, por lo tanto, se encuentra en estado de oxidación -1 en los compuestos que forma y con elementos electropositivos forma  $F^-$  iónicos. El  $F^-$  es apropiado para la formación de enlaces puente y destaca la capacidad que tiene para oxidar a muchos elementos a su más alto grado de oxidación (Beyer, 2004).

## 2.2 Efectos del flúor en la salud

El F<sup>-</sup> puede ser benéfico o perjudicial para la salud humana, entre los beneficios asociados a la salud se considera que es indispensable para los huesos y dientes, es importante para la prevención de caries dentales y la estabilización del tejido óseo (Ticona y Micaela, 2014). Los valores normales de F<sup>-</sup> en los huesos de personas adultas varían entre 1,000- 4,000 mg por kg de hueso (García Hoyos *et al.*, 2007); mientras que en la sangre está entre 0.10 y 0.45 ppm (Olivares y Noguerras Bayona, 1995). Debido a su gran afinidad por el fosfato de calcio se acumula principalmente en tejidos calcificados como los huesos y dientes, el F<sup>-</sup> desplaza los iones de hidróxido de la hidroxiapatita, mineral principal de huesos y dientes, para posteriormente depositar la mayor cantidad de cristales de calcio en forma de fluorapatita. Por lo tanto, es bioacumulable en el cuerpo humano y la concentración aumenta con la edad, los valores dependen de las concentraciones consumidas (Ticona y Micaela, 2014; Kimambo *et al.*, 2019).

Cabe señalar F<sup>-</sup> ingerido es depositado en huesos y dientes, aproximadamente del 80 al 95% se adsorbe en el cuerpo, el resto tiende a ser eliminado a través de la orina, heces y en menor proporción por la saliva y sudor (Ticona y Micaela, 2014; Cerklewski, 1997, citado por Sawangjang *et al.*, 2019).

La toxicidad del  $F^-$  depende del tipo de compuesto, por lo general las sales solubles de  $F^-$  inorgánicos son más tóxicas (por ejemplo, fluoruro de sodio) y los que son insolubles o poco solubles son menos tóxicas (entre los cuales se encuentra el fluoruro de calcio). Cuando una persona accidentalmente presenta una exposición oral aguda de  $F^-$  (mínimo 5 mg  $F^-$ /kg de peso corporal) pueden producirse efectos que incluyen náuseas, vómito, dolor abdominal, diarrea, fatiga, somnolencia, coma, convulsiones, paro cardíaco y la muerte (OMS, 2002). Exponerse a concentraciones mayores a 3 mg  $F^-$ /L por largos periodos también puede tener efectos nocivos para la salud como afectación al sistema nervioso (Valdez-Jiménez *et al.*, 2011a), fluorosis dental y esquelética, efectos respiratorios y genotóxicos, cáncer, problemas del tracto urinario, problemas gastrointestinales, lesiones de la tiroides y en pacientes diabéticos masculinos afecta la reproducción (OMS, 2002; Sánchez *et al.*, 2019 ; Boubakri *et al.*, 2014). Así mismo cabe mencionar que los efectos negativos en la salud pueden tardar 20 años o más en manifestarse (Valdez Jiménez *et al.*, 2011). Como se muestra en la Figura 2.1.



Figura 2. 1. Efecto de la fluorosis 1) Fluorosis esquelética y 2) Fluorosis dental (kimambo *et al.*, 2019)

La fluorosis dental es producida por la ingesta prolongada de  $F^-$  (como  $F^-$ ) durante el periodo de maduración de los dientes, en casos ligeros se caracteriza por la presencia de manchas blancas hipoplásicas en el esmalte, a mayores concentraciones se

pueden ver manchas amarillas y marrones, en casos más graves provoca fracturas y fosas en el esmalte (García Hoyos *et al.*, 2007).

La fluorosis esquelética es una condición patológica que surge por la cantidad de fluoruro incorporado en los huesos. La mineralización ósea se inhibe y en consecuencia se presenta movimiento limitado de las articulaciones, deformidades esqueléticas, calcificación intensa de ligamentos, atrofia muscular y déficits neurológicos (OMS, 2002).

La exposición crónica al F<sup>-</sup> produce efectos sobre distintos tejidos del organismo y de manera particular al sistema nervioso central sin producir malformaciones físicas previas, pero afectando el desarrollo neurológico del individuo y por ende sus funciones relacionadas con procesos cognoscitivos, presentando así dificultades en el aprendizaje y la memoria (Valdez Jiménez *et al.*, 2011).

### **2.3 Exposición al flúor**

El ingreso del F<sup>-</sup> al organismo puede darse de tres maneras: a través de la piel teniendo contacto directo, por la inhalación de gases durante actividades y debido a la ingesta diaria de alimentos ricos con este mineral (Ticona y Micaela, 2014).

La población está expuesta inadvertidamente mediante su alimentación a este elemento, siendo el consumo de agua contaminada la actividad que presenta mayor impacto en la salud pública, en más de 25 países alrededor de 200 millones de personas dependen de fuentes de agua que contienen F<sup>-</sup> en exceso (Kimambo *et al.*, 2019). Si una persona bebe 2 L de agua al día con una concentración de 5 a 10 mg F<sup>-</sup>/L, la ingesta sería equivalente a 10 a 20 mg F<sup>-</sup>/d (Boischio, 2020). Aparte del agua, la leche contiene niveles de F<sup>-</sup>, por ejemplo, la leche de vaca contiene alrededor de 0.02 mg F<sup>-</sup>/L y la leche materna humana oscila entre 5 y 10 mg F<sup>-</sup>/L; en las hojas utilizadas para el té se han encontrado concentraciones de hasta 400 mg F<sup>-</sup> por kg de peso seco, en particular el té negro o verde tienen niveles altos de F<sup>-</sup> (OMS, 2002).

Entre los alimentos que presentan  $F^-$  están las frutas y verduras, éstas normalmente tienen niveles bajos (entre 0.1 y 0.4 mg  $F^-$ /kg), en algunas semillas se han encontrado altos niveles como en la cebada y el arroz (alrededor de 2 mg  $F^-$ /kg). La carne (0.2-1.0 mg  $F^-$ /kg) y el pescado (2 a 5 mg  $F^-$ /kg) son otras fuentes de ingesta, en el pescado se encuentra principalmente en el salmón y las sardinas (OMS, 2002).

Así mismo el  $F^-$  puede ingresar en el cuerpo humano debido al uso de pastas de dientes (250 a 1500 mg  $F^-$ /g), enjuagues bucales (230 y 500 mg  $F^-$ /L), sartenes con antiadherentes, hojas de afeitar (Valdez Jiménez *et al.*, 2011; OMS, 2002) y barnices (García Hoyos *et al.*, 2007).

El  $F^-$  se ha agregado a algunos alimentos, esto tiene un impacto importante en la creación de sistemas de fluoración como es el caso de Chile con la fluoración de leche; Indonesia con la pasta dental; California con la fluoración del agua, en donde el Panel Federal de Fluoración del agua recomienda que el nivel óptimo es de 0.7 mg/L y finalmente para México y Jamaica se implementó la fluoración de sal de mesa (Wearewater Foundation, 2019; Secretaría de Salud, 1993).

Entre las transmisiones del  $F^-$  en el cuerpo se encuentra la absorción en la piel o por inhalación, principalmente se da debido a la exposición ambiental en zonas con presencia de  $F^-$  en el aire, ya sea en áreas geográficas donde el entorno es rico en fluoruro natural (por ejemplo, volcanes) o lugares expuestos a ciertas fuentes antropogénicas (como es el caso de las plantas de acero). Por otra parte, también se debe a la utilización de carbón rico en  $F^-$  que es empleado para calentar y cocinar. Por ejemplo, una persona que reside en zonas con niveles altos de  $F^-$  (2-3 mg/m<sup>3</sup>), puede inhalar hasta 27 mg de F por día (OMS, 2002).

## 2.4 Límites de ingesta

Las estimaciones de consumo total diario de  $F^-$  permiten conocer los límites de ingesta en el ser humano. Debido a que el agua es una fuente potencial de  $F^-$  se ha considerado que el nivel óptimo de los iones  $F^-$  en el agua potable debe de estar entre 0.5 y 1.0 mg/L (Gmar *et al.*, 2015). Por otra parte, estudios confirman que niños de 3 a 6 años ingieren más  $F^-$  en el momento del cepillado, consumiendo alrededor del 28 al 49% de la pasta dental (250 a 500 mg F/g), dicho porcentaje desciende conforme la edad aumenta (García Hoyos *et al.*, 2007). Por lo tanto, de acuerdo con la norma NOM-013-SSA2-1994 que trata de la prevención y control de enfermedades bucales, los niños en este rango de edad deberán utilizar pasta dental fluorada en cantidad mínima (5 mm<sup>3</sup>, equivalente al tamaño de un chícharo) y bajo la supervisión de un adulto para evitar la ingesta de F residual (Secretaría de Salud, 1994).

No obstante, a pesar del mal manejo de productos con contenido de  $F^-$ , se recomienda que la ingesta total para niños de 1 a 3 años de edad debe estar limitada hasta 1.5 mg de  $F^-$  por día (OMS, 2002). Para adultos la ingesta no debe ser superior a 5 mg de  $F^-$  por día de todas las fuentes, de lo contrario se podrían presentar efectos en la salud como los anteriormente mencionados (OMS, 2002). Además, para presentar fluorosis esquelética y un mayor riesgo de fracturas óseas la ingesta total de fluoruro debe ser mayor a 14 mg  $F^-$  por día (OMS, 2002). Para el fluoruro de sodio la dosis letal en personas adultas se estima entre 5 y 10 g, o el equivalente a 32-64 mg de  $F^-$  por kg de peso corporal (OMS, 2002).

## 2.5 Legislación ambiental en materia de la contaminación del agua por iones fluoruros

Organismos nacionales e internacionales han proporcionado valores de referencia para los  $F^-$  en agua debido al impacto social y ambiental que han tenido. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda que en agua potable la concentración no supere 1.5 mg/L (WHO, 2002). En México la NOM-127-SSA1-1994

(Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano), establece el mismo límite que la OMS, mientras que la NOM-041-SSA1-1993 (Bienes y servicios. Agua purificada envasada. Especificaciones sanitarias) establece el límite permisible de 0.7 mg/L.

## 2.6 Orígenes del fluoruro en aguas

El F es el elemento químico más reactivo y electronegativo, dada su reactividad, generalmente no se encuentra en estado elemental en el ambiente; por ello en el agua es común encontrarlo como  $F^-$  (Fawell *et al.*, 2006). Tanto el agua superficial como la subterránea son susceptibles de contaminarse con F. El agua superficial se ve afectada principalmente por la liberación del  $F^-$  que ocurre naturalmente a través de la meteorización y disolución de minerales, emisiones de volcanes, aerosoles marinos y por algunas actividades humanas (OMS, 2002). Por otra parte, la contaminación del agua subterránea se da principalmente por minerales ricos en F.

La contaminación por vía superficial depende de la movilización de este elemento; al liberarse F este entra en contacto con el ambiente, para frecuentemente depositarse en el suelo, cuando el F se encuentra en el suelo se moviliza a causa de lluvias para finalmente acumularse comúnmente en aguas superficiales como mares, ríos y lagos (Mitchell *et al.*, 2019); en estas aguas se han encontrado concentraciones menores a 8 mg  $F^-$ /L. Sin embargo, no todo el F es movilizado, permitiendo que este elemento permanezca en la corteza terrestre representando 0.06-0.09% (Fawell *et al.*, 2006).

Las emisiones de volcanes son una de la principales fuentes de contaminación, puesto que en explosiones volcánicas se han hallado cenizas con una concentración promedio de hasta 788.1 mg  $F^-$ /L (Monroy, 2011). Según estimaciones, la liberación mundial anual de fluoruro de hidrógeno a través de la desgasificación pasiva y las erupciones oscila entre 60 y 6,000 kilotoneladas (kt), introduciéndose aproximadamente el 10 % directamente en la estratosfera. Las aguas geotermales son otra fuente de  $F^-$ , aunque se encuentran asociadas con la actividad volcánica; el agua caliente y los arroyos tienen gases disueltos que suben a la superficie. Los depósitos

hidrotermales y las rocas que cristalizan a partir de magmas altamente evolucionados que contienen fluorita, fluoroapatita y micas y/o anfíboles (Kimambo *et al.*, 2019). No obstante, se estima que la liberación de  $F^-$  mediante aerosoles marinos se aproxima a 20 kt anuales (WHO, 2002).

También las actividades humanas juegan un papel importante en la contaminación, las emisiones de  $F^-$  se encuentran en la combustión del carbón y a través de desechos industriales; en la fabricación de acero; la producción de aluminio, cobre y níquel; el procesamiento de fertilizantes fosfatados, vidrio, ladrillo y cerámica y en la producción de adhesivos y pegamentos (OMS, 2002; Boukhris *et al.*, 2015), así también por la explotación de yacimientos minerales ricos en F.

Ahora bien, la contaminación del agua subterránea se da principalmente por la liberación de  $F^-$  a través de la disolución de minerales. Los minerales que comúnmente aportan  $F^-$  son la fluorita ( $CaF_2$ ), fluorapatita ( $Ca_5(PO_4)_3F$ ), anfíboles (por ejemplo, hornblenda, tremolita), micas, criolita ( $Na_3AlF_6$ ), villiaumita ( $NaF$ ), topacio ( $Al_2(SiO_4)F_2$ ), maladrita ( $Na_2SiF_6$ ) bastnaesita [(Ce, La)  $(CO_3)F$ ], sellaita ( $MgF_2$ ) y algunas arcillas en donde el  $F^-$  sustituye al  $OH^-$  (Huizar Álvarez *et al.*, 2016; Apambire *et al.*, 1997 ; Rao, 2003 ; Ozsvath, 2009, citados por Kimambo *et al.*, 2019). El mineral fluorita ( $CaF_2$ ) es el principal portador de  $F^-$  y se encuentra en rocas graníticas como granito, gneis de granito y pegmatita (Kimambo *et al.*, 2019).

La contaminación ocurre cuando las rocas están expuestas a los agentes climáticos, iniciando así una serie de procesos geoquímicos como la hidrólisis, precipitación, disociación y disolución (Saxena y Ahmed, 2001 ; Kimambo *et al.*, 2019). Los factores como la composición química de las rocas, la química del agua y el tiempo de residencia de la interacción pueden afectar los procesos geoquímicos. Los F<sup>-</sup> de los suelos se pueden movilizar principalmente por el agua alcalina, la temperatura, el pH y la presencia de otros iones acuosos en el agua subterránea como es el bicarbonato, (HCO<sup>-3</sup>), sodio (Na<sup>+</sup>) y calcio (Ca<sup>2+</sup>) (Kimambo *et al.*, 2019; Nordstrom y Jenne, 1977; Huízar Álvarez *et al.*, 2016). En el agua subterránea se han encontrado valores de hasta 50 mg F<sup>-</sup>/L (Fawell *et al.*, 2006).

## **2.7 El fluoruro como contaminante del agua a nivel mundial**

La concentración del F<sup>-</sup> en el agua está influenciada principalmente por la ubicación geográfica, por ello varios países presentan una contaminación severa en los recursos hídricos destinados para agua potable (Sánchez Gutiérrez *et al.*, 2019). Debido a la abundante presencia de este elemento se han renombrado algunas regiones. Por ejemplo, al sur de Asia se le conoce como la cuna del fluoruro, puesto que todos los países pertenecientes a esta zona sobrepasan los límites permisibles en el agua (De la Garza Rodríguez *et al.*, 2017).

Así mismo, una clara evidencia de la contaminación en el agua se ha notado en la salud de personas que habitan lugares como la India, que es el país que estadísticamente ha presentado un gran número de personas afectadas por fluorosis dental (hasta 62 millones personas). Al mismo tiempo, se han encontrado casos de fluorosis esquelética en este país, África y China (Boischio, 2020). China presenta concentraciones elevadas debido a la minería, quema de carbón, aguas termales y al suelo semiárido (De la Garza Rodríguez *et al.*, 2018; Kimambo *et al.*, 2019), con aproximadamente 45 millones de personas en riesgo de fluorosis. En África oriental el Valle de Rift es una zona naturalmente alta en F<sup>-</sup> donde más de 80 millones de personas exhiben diversos grados de síntomas de fluorosis (Kimambo *et al.*, 2019).

En general los lugares que presentan altas concentraciones de  $F^-$  son África, Estados Unidos de América (EE.UU.), Argentina, Bulgaria, China, Etiopía, Irán, Corea, México, India, Italia, Medio Oriente, Mongolia, Países Bajos, Noruega, Pakistán, Polonia, España, Tailandia, Reino Unido y algunas regiones de América del Norte y del Sur (Sánchez Gutiérrez *et al.*, 2019; Kimambo *et al.*, 2019; Chaudhary y Prasad, 2013; Mohan *et al.*, 2011, citados por Lacson *et al.*, 2021). Cabe mencionar que la fluorosis es endémica en 22 países, entre los cuales los principalmente afectados son India, China, Etiopía y México (Wearewater Foundation, 2019). El nivel más alto en aguas naturales fue registrado en el Valle de Rift de África Oriental con un valor aproximado de 2,800 mg  $F^-/L$  (WHO, 2002). En la Figura 2.2 se observan las concentraciones de  $F^-$  en el agua de varias partes del mundo, según la literatura.

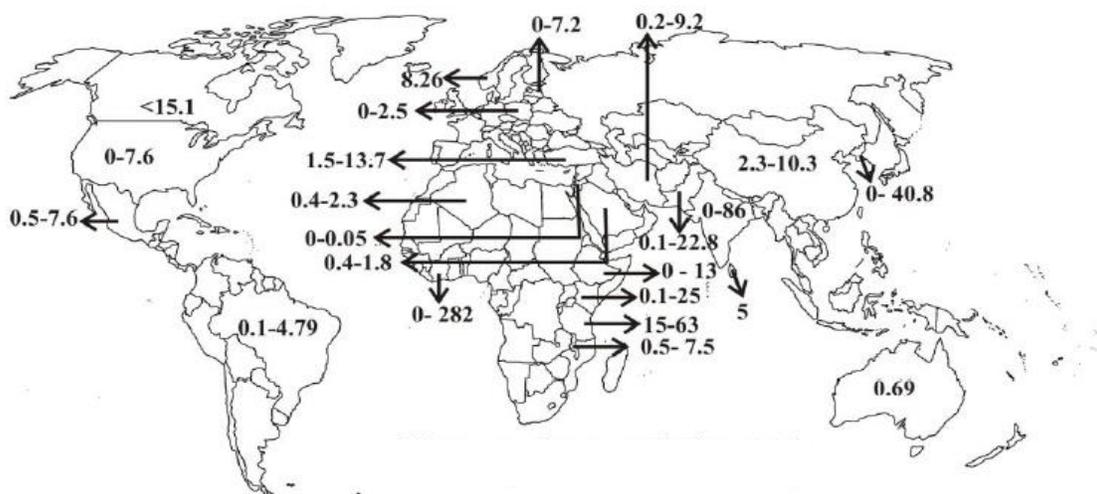


Figura 2. 2. Concentraciones de  $F^-$  en el agua a nivel mundial (Monroy, 2011)

## 2.8 Problemática de la contaminación de agua con fluoruro en México

México tiene 653 acuíferos subterráneos importantes para el abastecimiento del agua que es utilizada en el país, de éstos 105 se encuentran en condiciones de sobreexplotación (Valencia Vargas, 2020). Una de las cuencas más sobreexplotadas del país es la Lerma-Chapala que es parte de Guanajuato, Jalisco, Estado de México, Michoacán y Querétaro (Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental A.C.,

2015). Los acuíferos sobreexplotados son más profundos (aproximadamente 750 m de profundidad), por lo tanto, el agua contenida ahí ha permanecido mucho tiempo en contacto con la tierra (hasta 35,000 años) y generalmente está contaminada con metales y otros minerales que contienen elementos tóxicos (por ejemplo, F) (Guzmán Soria *et al.*, 2009).

En la República Mexicana se han reportado varios acuíferos contaminados con F<sup>-</sup>, entre los estados que presentan altas concentraciones (5 y 45 mg F<sup>-</sup>/L) se encuentran Aguascalientes, Baja California, Campeche, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán de Ocampo, Querétaro, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas (CONAGUA, 2019). En el país, se estima que 20 millones de personas beben agua con concentraciones de F<sup>-</sup> superiores a 1.5 mg/L (Alarcón Herrera *et al.*, 2020). Finalmente, gran parte de la república mexicana supera los límites permisibles nacionales e internacionales, tal como se representa en la Figura 2.3.



Figura 2. 3. Estados con concentraciones de F<sup>-</sup> en el agua por encima de la NOM-127-SSA1-1994 (1.5 mg/L) (CONAGUA, 2019; Secretaría de Salud, 1994)

## **2.9 Problemática de la contaminación de agua con fluoruro en Guanajuato**

El estado de Guanajuato representa el 4.9% de la población en México con 5,853,677 habitantes, su superficie estatal es tan solo el 1.56% del territorio nacional con 46 municipios y forma parte de la provincia Sierra Madre Oriental, Mesa del Centro y Eje Neovolcánico (INEGI, 2020). Al noreste del estado de Guanajuato se ubica la cuenca de la independencia, también conocida como cuenca Alta del Río La Laja con un área de 7,000 km<sup>2</sup> y es tributaria de la cuenca Lerma-Chapala. En esta cuenca domina el acuífero fracturado en rocas volcánicas ácidas (ignimbritas-riolitas) que delimitan la cuenca y contribuye a la zona de recarga. En Guanajuato hay 15,297 pozos activos con profundidades de hasta 233 m. El aprovechamiento activo de los 18 acuíferos permite la extracción 3,996.62 millones m<sup>3</sup>/año (Comisión Estatal del Agua de Guanajuato, 2016).

Ésta es la segunda entidad federativa con mayor sobreexplotación de acuíferos debido a la gran demanda de agua para uso urbano por el crecimiento de la ciudad, actividades agrícolas, actividades industriales, sector pecuario y la mala gestión hídrica por el turismo (CONAGUA, 2019).

Con base en estudios hidrogeoquímicos se ha identificado que la contaminación de F<sup>-</sup> en este estado se debe al intemperismo de las riolitas. Este problema se ha presentado en 46 municipios (Figura 2.4), algunos de éstos son: Abasolo, Cuerámara, Dolores Hidalgo, Irapuato, Juventino Rosas, Miguel Doblado, Salamanca, San Diego de la Unión, San Francisco del Rincón y San Luis de la Paz, San Miguel de Allende y Silao Victoria (Secretaría de Gobernación, 2018; CONAGUA, 2019).

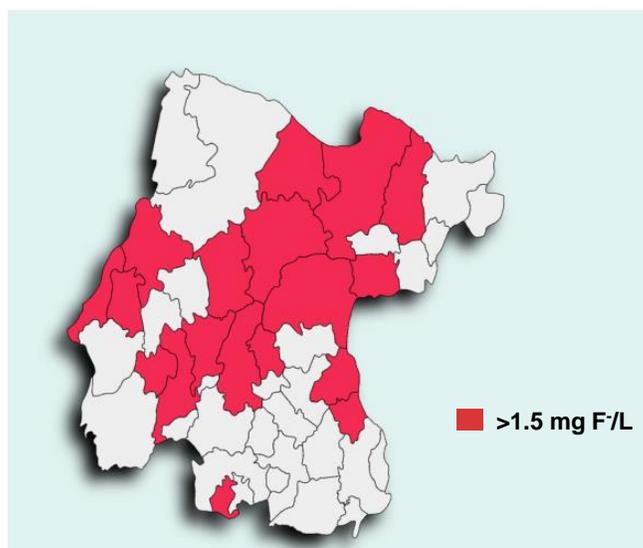


Figura 2. 4. Presencia de F<sup>-</sup> en Guanajuato (CONAGUA, 2019)

En los municipios de Juventino Rosas y Salamanca se han hallado valores elevados de F<sup>-</sup> en agua (hasta 3.03 y 6.5 mg F<sup>-</sup>/L), ambos municipios son zonas de gran preocupación por que la población comúnmente bebe esta agua sin tratamiento. Sin embargo, el agua subterránea de abastecimiento en Guanajuato ha presentado valores de hasta 16 mg F<sup>-</sup>/L (Secretaría de Gobernación, 2018). Cabe mencionar que en la base de datos de calidad del agua de CONAGUA 2019 existen localidades de Guanajuato que no están registradas (Vázquez, comunicación personal, 10 de abril del 2020).

## 2.10 Tecnologías para la remoción de flúor del agua para consumo humano

La presencia de elevadas concentraciones de F<sup>-</sup> en agua destinada para consumo humano y el impacto que ha tenido éste en la salud han llevado al desarrollo de tecnologías para su remoción, algunos métodos empleados son filtración por membrana (incluyendo ósmosis inversa), intercambio iónico, adsorción, precipitación química, electrólisis, coagulación y electrocoagulación (Sharma *et al.*, 2017; Lacson *et al.*, 2021). Para seleccionar una tecnología eficiente se deben considerar varios aspectos como son los sociales, culturales y económicos de la zona de estudio, estos

factores son importantes principalmente en comunidades rurales aisladas y con pocos recursos económicos. También se debe tomar en cuenta la calidad del agua a tratar (concentración del contaminante de interés y otros parámetros que pudieran afectar), costos de operación y mantenimiento, accesibilidad de los materiales consumibles, requerimientos de mano obra calificada, disposición final de los subproductos y aceptación de los usuarios (Secretaría de Gobernación, 2018).

### **2.10.1 Filtración por membranas**

La filtración por membrana es un método que ocurre por la presión que el agua ejerce sobre la membrana, ya que ésta es permeable al agua pero no a las sustancias presentes en ella, las cuales son rechazadas y removidas (Grueso Dominguez *et al.*, 2019). Existen 3 tipos de membranas impulsadas por presión que son utilizadas para la remoción de  $F^-$ , la membrana de nanofiltración (con tamaño de poro de aproximadamente de  $0.001 \mu\text{m}$ ), membrana de microfiltración ( $0.1 - 5 \mu\text{m}$ ) y ósmosis inversa (diámetro  $20 - 500 \text{ \AA}$ ) (Grueso Dominguez *et al.*, 2019; Bejaoui *et al.*, 2014, Ramalho, 1996)

La ósmosis inversa es el método más común para la eliminación de  $F^-$ , aunque en ocasiones ésta es complementada con nanofiltración debido a sus similitudes básicas, logrando una mayor eficiencia (Owusu Agyeman *et al.*, 2019; Damtie *et al.*, 2019). La ósmosis es un proceso mediante el cual se presenta flujo de agua a través de una membrana muy fina semipermeable desde la solución diluida hacia la más concentrada. La fuerza de este movimiento se conoce como presión osmótica. Si el proceso se invierte forzando la solución a través de la membrana en la dirección opuesta mediante la aplicación de una presión mayor a la presión osmótica del lado de la solución concentrada, se lleva a cabo la ósmosis inversa (Grueso Dominguez *et al.*, 2019).

### **2.10.2 Intercambio Iónico**

Una reacción de intercambio iónico se define como el intercambio reversible de iones que se encuentran unidos a los grupos funcionales en una fase sólida (intercambiador de iones) y una fase en solución mediante fuerzas electroestáticas. Cuando los grupos funcionales están cargados negativamente, el intercambiador involucra cationes y viceversa (Al Othman y Naushad, 2013). El intercambio iónico se divide en varias categorías: poliméricos-minerales, catiónicos-aniónicos y resinas-membranas. El mecanismo de intercambio iónico está dictado por varios parámetros relacionados con los materiales de intercambio iónico, como la naturaleza y el tipo de grupos funcionales fijos, las formas físicas y el origen del material de intercambio iónico (Nasef y Ujang, 2012).

Esta tecnología comúnmente se utiliza en la purificación del agua, puesto que los iones eliminados se reemplazan con cantidades equivalentes de otros iones de la misma carga en la solución. Los sistemas por lote y columna son las configuraciones más comunes para lograr procesos de intercambio iónico usando resinas (por ejemplo, zeolitas), mientras que los módulos de placa y marco se prefieren al usar formas de membrana (Nasef y Ujang, 2012).

### **2.10.3 Electrodiálisis**

La electrodiálisis consiste en la separación iónica a través de una serie de membranas situadas sucesivamente, al aplicar campos eléctricos se genera la migración de iones que pasan por estas membranas que actúan como tamices. Este proceso se desarrolla dentro de una celda electrolítica y es una técnica de separación basada en la migración selectiva de iones disueltos a través de membranas de intercambio iónico, por acción de un campo eléctrico continuo (Mayorga y Ariza, 2013). Algunos parámetros importantes en el proceso es el potencial aplicado, la tasa de flujo, la concentración del contaminante, la naturaleza de la membrana de intercambio utilizada (Gmar *et al.*, 2015).

#### **2.10.4 Coagulación-precipitación**

La precipitación química ocurre cuando componentes inorgánicos forman compuestos no solubles llamados precipitados debido a la adición de reactivos. Los precipitados pueden ser removidos por la floculación o coagulación (Alvarado *et al.*, 2020). La coagulación consiste en desestabilizar los coloides por neutralización de sus cargas, dando lugar a la formación de un flóculo o precipitado. La coagulación de las partículas coloidales se consigue añadiéndole al agua un producto químico (electrolito) llamado coagulante (Wiki, 2007). Entre los más conocidos se encuentra el sulfato de aluminio, cloruro o sulfato de hierro, polímeros inorgánicos de aluminio y/o hierro y sales mixtas de aluminio-hierro. El coagulante es agregado para generar asociaciones coloide-coagulante o flóculos capaces de decantar en un corto tiempo (Marín Galvín, 2003).

#### **2.10.5 Electrocoagulación**

Esta tecnología consiste en la utilización de una celda electrolítica construida por un ánodo y un cátodo, en este proceso los contaminantes son removidos del medio acuoso, induciendo corriente eléctrica a través de la solución acuosa mediante placas metálicas paralelas (ánodo y cátodo) de metales como el Al y Fe utilizados como electrodo para la eliminación de  $F^-$  (Prieto García *et al.*, 2012; Lacson *et al.*, 2021).

#### **2.10.6 Adsorción**

Este proceso se utiliza para la eliminación de especies químicas (moléculas o iones) que permanecen en fases fluidas (gases o líquidas). En el tratamiento de agua la adsorción se da cuando un sólido, también llamado adsorbente, se pone en contacto con una solución, después de esto la superficie del adsorbente es enriquecida por las sustancias que se encuentran en el medio líquido, las especies adsorbidas se les conoce como adsorbato (Dey, 2012; Worch, 2012).

Las técnicas anteriormente mencionadas han sido estudiadas para la remoción de F<sup>-</sup>, mostrando diferentes eficiencias. A continuación, en la Tabla 2.1 se muestra la comparación de algunos métodos de desfluorización.

Tabla 2. 1. Cuadro comparativo de algunos métodos de desfluorización

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Referencias</b>
<i>Filtración por membrana</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Logra la eliminación de sólidos suspendidos, pesticidas y microorganismos</li> <li>-Requiere de poco mantenimiento</li> <li>-Vida útil larga, dependiendo de la concentración del F<sup>-</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Remoción de F<sup>-</sup> entre el 30 y 60%</li> <li>-Tiene elevados costos de operación</li> <li>-La eficiencia de remoción de F<sup>-</sup> depende de la presencia de los demás iones presentes en el agua</li> <li>-Algunas sales pueden pasar total o parcialmente</li> <li>-Ensuciamiento de las membranas</li> </ul>	(Boussouga <i>et al.</i> , 2020; Sánchez Mera, 2017; Secretaría de Gobernación, 2018)
<i>Electrodiálisis</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Remoción de F<sup>-</sup> alrededor del 50 al 80%</li> <li>-Permite remover simultáneamente As y F<sup>-</sup></li> <li>-Emisiones de CO<sub>2</sub> nulas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Presenta costos de operación elevados</li> <li>-Su instalación es costosa</li> <li>-Presenta ensuciamiento de la membrana</li> </ul>	(Secretaría de Gobernación, 2018; Imai <i>et al.</i> , 2019; Clímaco <i>et al.</i> , 2019; Keri <i>et al.</i> , 2011)
<i>Coagulación-Precipitación</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Remoción de F<sup>-</sup> del 36% al 83%</li> <li>-Es efectivo dependiendo del coagulante</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Alta cantidad de aluminio residual</li> <li>-Depende del pH</li> <li>-Requiere análisis regular para calcular la dosis de químicos</li> </ul>	(Dubey <i>et al.</i> , 2018; Wang <i>et al.</i> , 2020)
<i>Electrocoagulación</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-No requiere de coagulantes químicos</li> <li>-Corto tiempo de residencia para su remoción en el agua</li> <li>-Alta tasa de flujo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Requiere reponer electrodos de sacrificio</li> <li>-Produce lodos ricos en Al y Fe</li> </ul>	(Prieto García <i>et al.</i> , 2012; Alimohammadi <i>et al.</i> , 2019)

Tabla 2.1. Cuadro comparativo de algunos métodos de desfluorización (continuación)

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Referencias</b>
<i>Adsorción</i>	-Remoción F <sup>-</sup> superior al 90% -Relación costo-eficiencia buena -Permite usar medios granulares afines al contaminante	-Dependencia del pH -Requiere de un proceso de desorción complejo -Eliminación de lodos cargados de F <sup>-</sup>	(Sánchez Mera, 2017; Secretaría de Gobernación, 2018; Lacson <i>et al.</i> , 2021)

De las tecnologías mencionadas anteriormente las que tienen posibilidad a corto plazo de desarrollarse en México son el clarificador convencional con coagulantes a base de aluminio, las membranas de nanofiltración para aguas con concentración de F<sup>-</sup> por debajo de los 6 mg/L, la ósmosis inversa y la adsorción cuando los medios a utilizar sean materiales económicos para disminuir costos (Secretaría de Gobernación, 2018).

## 2.11 Fundamentos de la adsorción

El origen de la adsorción se da por fuerzas desequilibradas en la interface o por fuerzas residuales en la superficie (Dey, 2012). Las superficies sólidas (adsorbente) se caracterizan por tener sitios activos ricos en energía que pueden interactuar con solutos en la fase acuosa adyacente, debido a sus propiedades electrónicas y espaciales. Así mismo, la superficie es energéticamente heterogénea (Worch, 2012).

Existen factores que afectan la adsorción como la naturaleza del adsorbato y adsorbente, área superficial del adsorbente, efecto de la presión (isotermas de adsorción), efecto de la temperatura (adsorción isobara) y la activación del adsorbente (Dey, 2012).

### 2.11.1 Tipos de adsorción

El tipo de adsorción depende de la naturaleza de las fuerzas operativas que existan entre el soluto y el adsorbente, puede ocurrir una adsorción física o una adsorción química.

La adsorción física o también conocida como fisisorción ocurre cuando no se observa intercambio de electrones, sino que hay atracción intermolecular entre sitios de energía favorables. El adsorbato conserva su estructura química y se mantiene en la superficie mediante fuerzas de Van der Waals relativamente débiles. También puede formar múltiples capas (Sanchez Mera *et al.*, 2017; Inglezakis y Pouloupoulos, 2006).

En la adsorción al cambiar las propiedades de la fase líquida (por ejemplo, concentración, temperatura y pH) las especies adsorbidas pueden ser liberadas de la superficie del adsorbente y transferidas nuevamente a la solución. Este proceso inverso se denomina desorción (Worch, 2012). En la Figura 2.5 se observan los términos básicos de la adsorción.

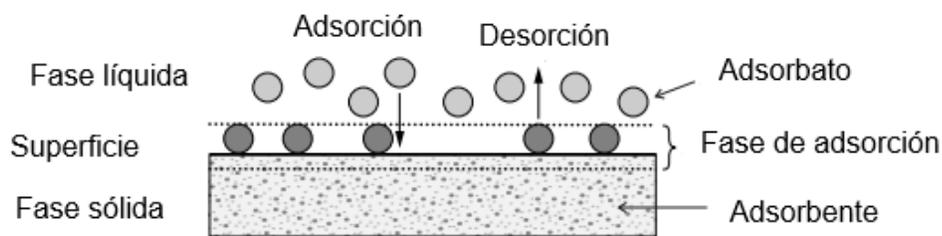


Figura 2. 5. Adsorción y desorción (Worch, 2012)

Mientras que la adsorción química o también llamada quimisorción implica intercambio de electrones entre sitios específicos de la superficie y moléculas de soluto, como resultado se forma un enlace químico, debido al enlace formado entre la superficie del sólido y la superficie adsorbida se queda restringida a una monocapa. Cabe mencionar que es más estable, que la fisisorción, es decir la retención del adsorbato en el adsorbente es más fuerte (Sanchez Mera *et al.*, 2017; Inglezakis y Pouloupoulos, 2006).

### 2.11.2 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción, es el resultado de la remoción de un soluto en la superficie de un sólido, por lo que la cantidad del soluto en la solución se encuentra en equilibrio dinámico con la concentración presente en la superficie, a la representación de esta distribución se le conoce como isoterma de adsorción (Corral Capulin *et al.*, 2019).

### 2.11.3 Tipos de isotermas de adsorción

Los modelos más utilizados para describir la isoterma de adsorción son Freundlich y Langmuir.

La isoterma de Langmuir, se restringe a una monocapa y asume que no hay interacciones entre las moléculas del adsorbato. Su forma linealizada se expresa como en la ecuación 1 (Sánchez *et al.*, 2008).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción (mg/g),  $C_e$  concentración de equilibrio (mg/L),  $q_{max}$  la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y  $b$  el parámetro de la ecuación que está relacionado con la afinidad del adsorbato por el adsorbente (L/mg).

Al momento de graficar  $1/q_e$  vs  $1/C_e$  se puede obtener la  $q_{max}$  a partir de la ordenada al origen y la  $b$  se puede calcular mediante la pendiente de la recta.

La isoterma de Freundlich considera que la adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie y es expresada de forma linealizada en la Ecuación 2 (Sánchez *et al.*, 2008).

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción (mg/g),  $C_e$  la concentración de equilibrio (mg/L),  $\frac{1}{n}$  es el parámetro relacionado con la intensidad de la adsorción, considerando que un valor por debajo de la unidad implica un proceso de quimisorción y por encima de uno es un indicativo de adsorción cooperativa y  $K$  corresponde a la capacidad de adsorción (L/mg) relacionado con la afinidad del adsorbato por el adsorbente (Sánchez *et al.*, 2008; Labastida *et al.*, 2016; Foo y Hameed, 2010).

En la representación gráfica de  $\log q_e$  vs  $\log C_e$  la pendiente de ésta proporcionará el valor de  $1/n$  y con la ordenada al origen se puede calcular la  $K$ .

La isoterma de Temkin este modelo permite describe la adsorción explícitamente en la interacción adsorbente- adsorbato como se muestra en la ecuación 3 (Foo y Hameed, 2010).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A C_e \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde A es la constante de enlace de equilibrio de la isoterma de Temkin (L/g) y  $C_e$  es la concentración en equilibrio (Benchikh *et al.*, 2021; Foo y Hameed, 2010).

La isoterma de Redlich-Peterson es un modelo utilizado para predecir la homogeneidad y heterogeneidad, el cual combina el modelo de Langmuir y Freundlich (Murugesan *et al.*, 2019). Expresada en la ecuación 4.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $K_R$  es la constante de la isoterma Redlich-Peterson (L/g),  $\alpha_R$  es la constante de isoterma de Redlich-Peterson (L/mg) y  $\beta$  es el exponente que se encuentra entre 0 y 1 (Murugesan *et al.*, 2019).

La isoterma de Dubinin-Radushkevich es utilizada para expresar el mecanismo de adsorción en sólidos microporos (Foo y Hameed, 2010). La cual se expresa en la ecuación 5.

$$\ln q_e = \ln Q_D - B_D \varepsilon^2 \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $Q_D$  es la capacidad máxima (mmol/g),  $B_D$  es la constante de Dubinin-Radushkevich ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ) (Kuntari, 2021).

## 2.12 Parámetros que influyen en la adsorción de fluoruros

Existen parámetros que determinan la capacidad de adsorción y la eficiencia del tratamiento, entre los más importantes se encuentran el pH y la concentración del adsorbato en la solución, las características físicas y químicas del material adsorbente, la temperatura y el tiempo de contacto entre la solución y el adsorbente.

### 2.12.1 pH

Uno de los parámetros importantes en la adsorción es el pH, su valor influye en el adsorbente. Cabe mencionar que el fenómeno de presentar una densidad de carga superficial igual a cero (sin déficit de carga en la superficie) en un material adsorbente, se le denomina punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés). El PZC está directamente relacionado con el pH, cuando éste es menor al PZC la superficie del material adsorbente tiende a mostrar una densidad de carga superficial positiva, por lo tanto, permite retener aniones. No obstante, si el pH de la solución es mayor al PZC el adsorbente muestra una densidad de carga superficial negativa, por consiguiente, retiene cationes (Méndez Palma *et al.*, 2019). De este modo, diversos estudios han mostrado mayor eficiencia de adsorción de  $\text{F}^-$  a pH ácido (Mohapatra *et al.*, 2011; Dhawane *et al.*, 2018; Sampedro Duran *et al.*, 2018).

Mohapatra y colaboradores (2011) estudiaron la influencia del pH de 3 a 10 unidades en la remoción de  $\text{F}^-$  con un adsorbente de hierro. En el rango de pH de 3 a 5.75 unidades el porcentaje de remoción aumentó alrededor de 67%, pero al aumentar el

pH hasta 10 unidades la adsorción disminuyó hasta 32%. Se pudo observar una adsorción máxima a un pH de 5.75 unidades, a una concentración de 30 mg F<sup>-</sup>/L y un tiempo de 8 h. Esto puede deberse al efecto combinado de la interacción química y electrostática entre la superficie de óxido de hierro y el F<sup>-</sup> (Mohapatra *et al.*, 2011).

Sampedro Duran y colaboradores (2018) estudiaron el comportamiento del pH durante la adsorción de F<sup>-</sup> utilizando una zeolita natural (clinoptilolita). La superficie de esta zeolita adquiere carga negativa en agua con pH neutro (pH ≈7 unidades), esto evita la adsorción del F<sup>-</sup> por tener la misma carga. Por lo tanto, se estudió la adsorción a un rango de pH de 4 a 6 unidades, como resultado se obtuvo una eficiencia del 46% a un pH de 4 unidades y del 40% a pH de 6 unidades. De este modo se comprobó que a menores valores de pH en el agua, mayores son los porcentajes de remoción obtenidos (Sampedro Duran *et al.*, 2018).

### **2.12.2 Material adsorbente**

Los adsorbentes se caracterizan por las propiedades de su área superficial y la polaridad (Suzuki, 1990). Además, las superficies de los adsorbentes no son lisas puesto que presentan valles y picos a nivel microscópico. La propiedad más importante del material adsorbente es la estructura del poro. El número de poros, el tamaño y la forma, determinan la capacidad de adsorción e incluso la tasa de adsorción dinámica del material (Inglezakis y Pouloupoulos, 2006). Los poros se dividen en macro, meso y microporos como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2. 2. Clasificación del tamaño de poro (Inglezakis y Pouloupoulos, 2006)

<b>Tipo</b>	<b>Diámetro del poro <math>d</math> (nm)</b>
<i>Macroporo</i>	$d > 50$
<i>Mesoporo</i>	$2 \leq d \leq 50$
<i>Microporo</i>	$d < 2$
<i>Ultramicroporo</i>	$d < 0.7$
<i>Supramicroporo</i>	$0.7 < d_0 < 2$

Nota:  $d_0$  es el tamaño de poro para poros de tipo hendidura o el diámetro de poro para poros cilíndricos

Tener una gran área superficial proporciona una mayor superficie interna dando lugar a un gran número de poros. El tamaño de poro determina la accesibilidad del adsorbato, la molécula del adsorbato se transporta de los macroporos a los mesoporos y finalmente a los microporos. Los microporos contribuyen a la mayor parte de la superficie interna. Por lo tanto, el volumen total del poro y la distribución del tamaño de los poros determinan la capacidad de adsorción (Inglezakis y Pouloupoulos, 2006).

Otro parámetro importante es la polaridad de la superficie, ésta corresponde a la afinidad con sustancias polares como el agua. Los adsorbentes polares se les denomina hidrófilos, tal es el caso de los aluminosilicatos entre los que se encuentra la zeolita, alúmina porosa, gel sílice o sílice alúmina (Suzuki, 1990).

Para el tratamiento de agua se usan diversos adsorbentes porosos como el carbón activado, resinas adsorbentes de intercambio iónico, óxidos metálicos, hidróxidos, carbonatos, alúmina activada y arenas (Ponce, 2020). En la Tabla 2.3 se muestran estudios realizados para evaluar la remoción de  $F^-$  mediante diferentes materiales adsorbentes.

Tabla 2. 3. Cuadro comparativo de algunos materiales adsorbentes aplicados para la remoción de F<sup>-</sup>

<b>Experimento</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referencia</b>
<i>Adsorción por lotes con nano óxidos de hierro</i>	Se alcanzó una remoción de F <sup>-</sup> del 67% a un pH =5.75	Mohapatra <i>et al.</i> , (2011)
<i>Adsorción mediante carbón activado</i>	Se alcanzó una remoción de F <sup>-</sup> del 59 % a un pH= 7	Zamorategui Molina <i>et al.</i> , (2016)
<i>Sistema por lotes, con alúmina activada</i>	Se obtuvo una remoción de F <sup>-</sup> del 86.1% a un pH =6	Dhawane <i>et al.</i> , (2018)
<i>Adsorción mediante carbón activado</i>	Se alcanzó una remoción de F <sup>-</sup> del 59 % a un pH= 7	Zamorategui Molina <i>et al.</i> , (2016)
<i>Adsorción por lotes con zeolita</i>	Se obtuvo una remoción de F <sup>-</sup> de hasta el 98%	Sampedro Duran <i>et al.</i> , (2018)

Algunos otros materiales como las calizas han resultado eficientes para disminuir la concentración de F<sup>-</sup> presentes en agua. Sin embargo, tienen una rápida saturación, hecho atribuido a una limitada área superficial de adsorción (Labastida Nuñez *et al.*, 2017).

### 2.12.3 Tiempo de contacto

Es el tiempo de duración de la interacción entre el material adsorbente y la solución contaminada para que ocurra la adsorción a través del poro del material adsorbente. Cabe mencionar que conforme aumenta el tiempo de contacto, la concentración del adsorbato incrementa en el adsorbente, saturando los poros de éste hasta llegar a un equilibrio (Worch, 2012). El equilibrio de adsorción ocurre cuando hay una estabilidad entre las moléculas de adsorbato que se han fijado en la superficie de adsorbente y las moléculas que quedan libres en la fase líquida. Esta relación ocurre a una temperatura constante (Labastida *et al.*, 2017). Finalmente, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio depende del adsorbente, en particular el diámetro de poro y tipo

de adsorbato. De esta manera se puede establecer una isoterma y estimar el tiempo mínimo requerido para que el tratamiento sea eficiente (Worch, 2012).

Savari y colaboradores (2020) estudiaron el proceso de adsorción de  $F^-$  utilizando zeolita modificada con circonio en modos de sonicación pulsada, se evaluó a un tiempo de contacto de 5 a 120 min. Se observó que a los 15 min la remoción de  $F^-$  era del 50% mientras que a los 80 min se obtuvo una remoción del 98% (Savari *et al.*, 2020).

Sampedro Duran y colaboradores (2018) realizaron la evaluación de un sistema de columnas con flujo descendente empacadas con zeolita como material adsorbente, en el cual fluye agua contaminada con  $F^-$  de manera constante. Finalmente se obtuvo una remoción del 96 y 98% con un tiempo de contacto de 24 h (Sampedro Duran *et al.*, 2018).

Yan y colaboradores (2012) evaluaron la adsorción por lotes de  $F^-$  mediante zeolita modificada con óxidos de hierro granular utilizando el método de hidrólisis. Con una dosis de 20 g  $F^-/L$  y se mostró que a los 40 min se logró obtener una remoción del 80% (Yan y Li, 2012).

Mohapatra y colaboradores (2011) realizaron la adsorción de  $F^-$  mediante un adsorbente de óxidos de hierro, se mostró que a los 15 min del inicio de la adsorción se obtuvo una remoción del 17%, pero la eficiencia aumentó hasta una remoción máxima del 66% a las 8 h. La rápida adsorción se debió al intercambio de iones  $F^-$  con iones hidroxilo de la superficie adsorbente. En este caso existió una combinación de intercambio iónico con adsorción (Mohapatra *et al.*, 2011).

En los estudios anteriores se observa la importancia del tiempo de contacto en el proceso de adsorción, comprobado que a mayor tiempo el porcentaje de adsorción aumenta. No obstante, después de alcanzar el equilibrio a pesar de incrementar el tiempo de contacto la capacidad de adsorción del adsorbente ya no aumenta, inclusive

en algunos casos la remoción llega a disminuir (Tang *et al.*, 2010; Choi, Yu y Han, 2016; Dhawane *et al.*, 2018; Méndez Palma *et al.*, 2019).

#### 2.12.4 Concentración del contaminante

El impacto que tiene la concentración del contaminante (adsorbato) en la solución es de vital importancia debido a que dependiendo de este valor será la vida útil del sistema (Worch, 2012).

El mecanismo de adsorción comienza cuando el adsorbato presente en un fluido pasa a través del adsorbente, posteriormente, gran parte del adsorbato se adsorbe inicialmente en la superficie del adsorbente (Figura 2.6). Sin embargo, mientras exista mayor concentración del adsorbato en el líquido la saturación de los poros será más rápida, limitando así el área superficial disponible y la eficiencia de adsorción (Worch, 2012; ULA, 2020).

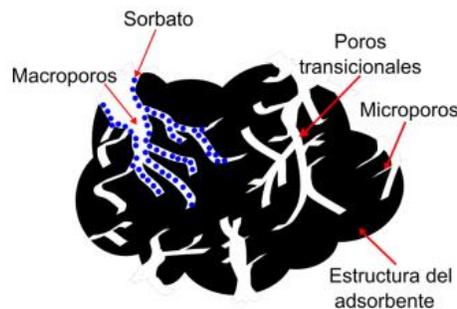


Figura 2. 6. Mecanismo de adsorción (Templeton Olivares, 2016)

Para conocer la influencia de la concentración del adsorbato en el medio se han hecho diversos estudios evaluando el comportamiento de éste durante el proceso de adsorción.

Akafu y colaboradores (2019) estudiaron la capacidad de adsorción de diatomeas modificadas con hidróxido de aluminio (25 mg/L) para la eliminación de  $F^-$ , se evaluaron diferentes concentraciones de  $F^-$  en un rango de 5 a 70 mg/L. Los resultados fueron favorables para concentraciones pequeñas mostrando una eficiencia de 92%

con una concentración de 5 mg F<sup>-</sup>/L, por el contrario a 70 mg F<sup>-</sup>/L se obtuvo una remoción del 55 % en un tiempo de 3 h (Akafu *et al.*, 2019).

Mahvi y colaboradores (2019) evaluaron la capacidad de adsorción de F<sup>-</sup> mediante compuestos de quitosano y zeolita, utilizaron concentraciones de F<sup>-</sup> en un rango de 10 a 100 mg /L. Se obtuvo una máxima remoción del 95% a una concentración de 10 mg F<sup>-</sup>/L y se observó que mientras más aumentaba la concentración de F<sup>-</sup> el porcentaje de remoción disminuía (Mahvi *et al.*, 2019).

### **2.13 Plantas potabilizadoras para la remoción de fluoruros**

En la base de datos de CONAGUA no se cuenta con datos sobre la calidad de agua para el consumo humano o los tipos de contaminantes que se remueven en las plantas potabilizadoras, por lo tanto, se tiene poca información. Algunas plantas de agua potable que remueven F<sup>-</sup> se encuentran en Morelos (CONAGUA, 2016), Durango (SEMARNAT, 2009), Guanajuato (*Regeneración Guanajuato*, 2020), Hidalgo (Secretaría de Gobernación, 2018), Chihuahua (Ecología y Agua del Noroeste, 2011) y Zacatecas (Ollanquindia, 2015).

En el municipio de Zimapán se construyeron tres plantas de potabilizadoras para la remoción de As y F<sup>-</sup>, en la planta principal el proceso consiste en un tratamiento de coagulación con cloruro férrico, posteriormente el agua se transfiere a un sistema de microfiltración y finalmente a un tanque con alúmina activada, es en este tanque en donde ocurre la remoción de F<sup>-</sup> por adsorción (Secretaría de Gobernación, 2018).

En Irapuato, estado de Guanajuato, existen 38 plantas potabilizadoras según la Junta de Agua Potable, Drenaje, Alcantarillado y Saneamiento del municipio de Irapuato (JAPAMI). Para cumplir los estándares de calidad de la Secretaría de Salud de Guanajuato (SSG) se utilizan procesos de tratamiento primario acompañados de un tratamiento de ósmosis inversa donde ocurre la eliminación de F<sup>-</sup>, además de otros

metales, concluyendo con la desinfección por medio de UV y ozono (*Regeneración Guanajuato*, 2020; Japami, 2020).

En Hidalgo del Parral, Chihuahua, se tiene una planta potabilizadora que es alimentada por la mina Veta Colorada y tratada mediante procesos de filtración con carbón activado, suavización, desinfección con UV y finalmente con ósmosis para la eliminación de  $F^-$  (Ecología y Agua del Noroeste, 2011). Además, se tiene contemplada del 2019 al 2040, la construcción de cinco plantas potabilizadoras para remoción de contaminantes como As,  $F^-$  y Pb (Holguí, 2019).

El estado de Zacatecas tiene plantas diseñadas con diferentes especificaciones dependiendo de la zona. Los minerales y el  $F^-$  son constituyentes que se encuentran con mayor frecuencia, por lo tanto, se ha implementado la utilización de membranas en la mayoría de la plantas para remover el  $F^-$  (Ollanquindia, 2015).

Por otra parte, en el 2014 la Secretaría de la Defensa Nacional (Sedena) en convenio con el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) diseñaron el prototipo de una planta potabilizadora móvil que permitiría al personal del ejército mexicano proveerse de agua para uso y consumo humano, puesto que permitiría la eliminación de turbidez, color, As,  $F^-$ , dureza o cualquier tipo de sales (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2014). En Salin Contreras, estado de San Luis Potosí, se instaló una purificadora pero debido a la falta de mantenimiento ésta funcionó por poco tiempo (Secretaría de Gobernación, 2018).

Existen equipos para la remoción de  $F^-$  a escala doméstica, por ejemplo, el grupo EoZ S.A de C.V ha promovido filtros comerciales para la separación del mismo. Por otra parte, la asociación civil Caminos de Agua está desarrollando un sistema de filtración-adsorción (Secretaría de Gobernación, 2018). Una desventaja de este equipo es que si la concentración del contaminante en el agua a tratar es mayor a la que indica el fabricante los medios se saturan con mayor rapidez; es decir, existe una incertidumbre

del tiempo de vida del medio adsorbente y el fabricante no presenta alternativas para la recolección de los cartuchos usados (saturados con  $F^-$ ) (Secretaría de Gobernación, 2018).

En otras partes del mundo como es caso de Etiopía, se ha implementado una tecnología para la retención de  $F^-$  a base de zeolita modificada con nanotecnología. El sistema de adsorción ha resultado exitoso en las localidades de Dida y Obe. Por otra parte, el adsorbente gastado es utilizado como acondicionador de suelos agrícolas (García Ruiz, 2020). En Turquía existe una planta de tratamiento que es alimentada con agua superficial y subterránea, de acuerdo con los índices de calidad de agua y evaluación de riesgo para la salud, la concentración de  $F^-$  es un parámetro controlado (Alver, 2019). Por otro lado, la tecnología de nanofiltración por membrana ha sido utilizada por primera vez en una planta dedicada a la desfluorización del agua construida en Thiadiate (Senegal), produciendo hasta 33,000 L/h (Pontie *et al.*, 2013). En Tailandia para mitigar la contaminación por  $F^-$  se implementó una planta de filtración por membrana de ósmosis inversa, siendo alimentada por el agua subterránea de la provincia Chiang Mai, para después embotellarla y así ser entregada para el consumo humano (Sawangjang *et al.*, 2019).

## **2.14 Propiedades de las zeolitas**

Uno de los materiales utilizados en el tratamiento de agua debido a la capacidad adsorbente es la zeolita. El nombre zeolita viene del griego, “zeo”, hervir y “lithos”, piedra, que describe el comportamiento de la zeolita en condiciones de calentamiento rápido; éstas surgen naturalmente en ambientes alcalinos a partir de sedimentos y materiales volcánicos (Zorpas *et al.*, 2012). La primer zeolita descubierta fue la estilbita, pero entre las más abundantes están la mordenita, clinoptilolita, ferrierita, chabacita, erionita, filipsita y analcima (Chester y Derouane, 2010). Las zeolitas naturales son minerales de aluminosilicatos cristalinos e hidratados con una estructura de tetraedros enlazados de alúmina ( $AlO_4$ ) y sílice ( $SiO_4$ ), donde el aluminio ocupa el centro del tetraedro y los átomos de oxígeno conectan tetraedros vecinos (Choi *et al.*,

2016). Cabe mencionar que las zeolitas pertenecen a la clase conocida como tectosilicatos, la cual comprende casi el 75% de la corteza terrestre (Zorpas *et al.*, 2012). Su fórmula química se puede definir de la siguiente manera (Figura 2.7).

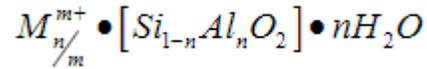


Figura 2. 7. Composición química de la zeolita

La sustitución isomorfa de Si<sup>4+</sup> y Al<sup>3+</sup> produce una carga negativa en la red que es equilibrada por los cationes intercambiables (sodio, magnesio, potasio o calcio) (Sun *et al.*, 2011; Choi *et al.*, 2016). La capacidad de intercambio catiónico de una zeolita es de 200 a 400 meq/1,000g (Choi *et al.*, 2016).

La zeolita es un mineral microporoso inorgánico que contiene poros de tamaño molecular (5-12 Å o 0.5-1.2 nm) (Chester y Derouane, 2010). La estructura de poros tridimensional está interconectada y forma canales largos y anchos que facilitan el movimiento de iones y moléculas dentro y fuera de su estructura (Zaidun *et al.*, 2019). Por lo tanto, su estructura microporosa hace que la zeolita presente una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa (Sánchez *et al.*, 2017). Por ello, las zeolitas son también conocidas como tamices moleculares (Chester y Derouane, 2010). Por ejemplo, la clinoptilolita presenta tres canales huecos: el primer canal está formado por anillos contiguos de ocho miembros con un acceso de 0.26 x 0.47 nm y de los dos canales paralelos uno tiene ocho miembros y otro con diez, uno con acceso de 0.33 x 0.46 nm y otro con acceso de 0.3 x 0.76 nm (Montes Luna *et al.*, 2015).

Entre las propiedades de la zeolita se encuentra la gran capacidad de adsorción e intercambio iónico, resistencia al calor y estabilidad mecánica (Meshkova *et al.*, 2019; Kozin *et al.*, 2020). Su densidad es baja y conserva un gran volumen de poro al momento de deshidratarse. Debido a la capacidad de intercambio iónico es favorable para el tratamiento de aguas residuales, permitiendo la eliminación de partículas de hasta 5 µm (Sun *et al.*, 2011).

Una de las zeolitas más importantes por su abundancia y disponibilidad en México es la tipo clinoptilolita (García Franco *et al.*, 2018). La clinoptilolita es una zeolita que pertenece a la familia heulanditas, su estructura esquelética se describe como monoclinica que contiene espacios libres llenos de iones grandes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) y moléculas de agua. El contenido de sílice puede variar de 54.4 a 66.6% en peso y el óxido de aluminio de 13.8 a 18.53% en peso, presenta una densidad específica que va de 2.02 a 2.25  $\text{g/cm}^3$  y dureza de 3.5 a 5.5 en escala Mohs. Su composición elemental es  $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca})_2 [(\text{Al}_6\text{Si}_{30}) \text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (Kalenik y Chalecki, 2019). Esta zeolita presenta una celda unitaria monoclinica de una cara centrada que comúnmente tiene una base de 72 átomos de oxígeno y 24 moléculas de agua con  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  que son los cationes más comunes de cargas balanceadas (Labastida *et al.*, 2017). En la Figura 2.8 se muestra un ejemplo de la estructura de una clinoptilolita, en este caso clinoptilolita–Na.

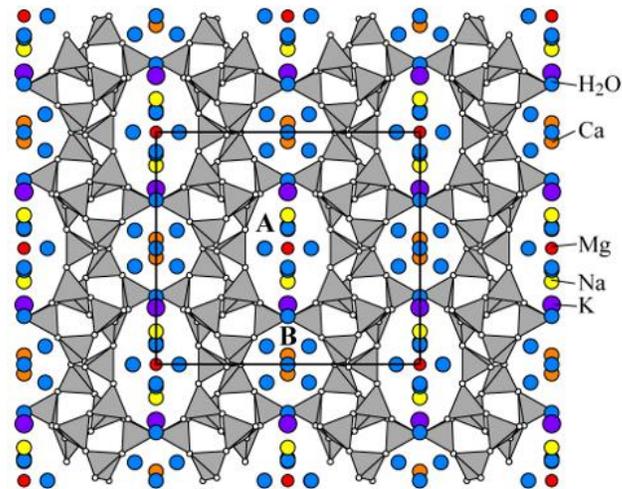


Figura 2. 8. Estructura de la clinoptilolita- Na (Comission on National Zeolite, 2020)

En general la mayoría de las zeolitas han sido utilizadas como catalizadores debido a sus propiedades adsorbentes, sin embargo, a veces pueden presentar deficiencias y por tal motivo se han elaborado zeolitas sintéticas, mismas que se fabrican con una relación  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que indica el mismo número de átomos de Si y Al (Chester y Derouane, 2010).

Las zeolitas sintéticas derivan sus nombres de las primeras empresas que las prepararon. Éste es el caso de la zeolita ZSM para Zeolita Socony Mobil, LZ para Linde Zeolite, ECR para Exxon Corporate Research y SSZ para Standard Selective Zeolite (de Chevron). También se sintetizaron zeolitas con una estructura diferente a los aluminosilicatos, éstas son a base fosfato de aluminio, silicio y otros metales que sustituían al Al o P (Chester y Derouane, 2010). Las zeolitas sintéticas en comparación con las naturales son superiores en términos de pureza, uniformidad del tamaño de los poros y capacidad de intercambio iónico (Wagner *et al.*, 1979). Además existe una diferencia en la proporción de sílice a alúmina, para las zeolita sintética es 1:1 y para las naturales es 5:1. Ahora bien, las zeolitas naturales no se degradan en un ambiente ligeramente ácido y las sintéticas sí (Bohinc *et al.*, 2020). La máxima apertura de tamaño de poro de las zeolitas sintéticas es de 12.1 Å (zeolitas de tipo aluminofosfato) (Wagner *et al.*, 1979). Por otra parte, la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) en el 2018 reportó que existen 394 zeolitas sintéticas, las que destacan son de tipo LTA, ZSM-5 y FAU (García Franco *et al.*, 2018).

### **2.14.1 Distribución de Zeolitas en México**

El grupo de las zeolitas incluyen 40 especies naturales, éstas son el grupo de minerales más grande entre los silicatos. Los siete tipos de zeolita mencionados anteriormente (mordenita, clinoptilolita, ferrierita, chabacita, erionita, filipsita y analcima) se encuentran en mayor abundancia a nivel mundial, por esta razón son considerados recursos con disponibilidad para su aprovechamiento (García Franco *et al.*, 2018).

La extracción de zeolita natural a nivel mundial es grande, tan solo en China se producen más de  $10^7$  toneladas por año, siendo el país con mayor producción, seguido por Jordania y la República de Corea (García Franco *et al.*, 2018); así como se muestra en la Figura 2.9.

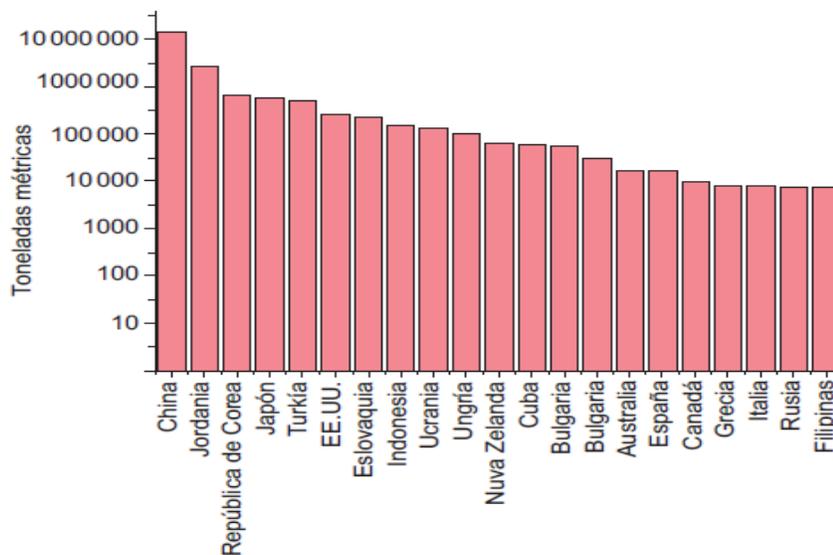


Figura 2. 9. Extracción mundial de zeolita (Petranovskii y Hernández, 2015, citados por Franco et al., 2018)

Así mismo en México hay importantes yacimientos, tan solo en 2014 la producción anual de zeolitas varió de 2,050 a 2,150 toneladas. En 2015 el estado de Puebla representó la mayor producción a nivel nacional con aproximadamente un 33% (García Franco et al., 2018).

Los depósitos de minerales zeolíticos más estudiados y de mayor importancia en México son los de Oaxaca (más de 15,000,000 toneladas) y Sonora (aproximadamente 13,000,000 toneladas). También existen otros depósitos en los estados de San Luis Potosí, Guanajuato, Puebla, Tlaxcala, Veracruz, Guerrero y Michoacán (Ostroumov et al., 2003). La distribución de las diferentes zeolitas encontradas en los diversos estados se muestra en la Figura 2.10.

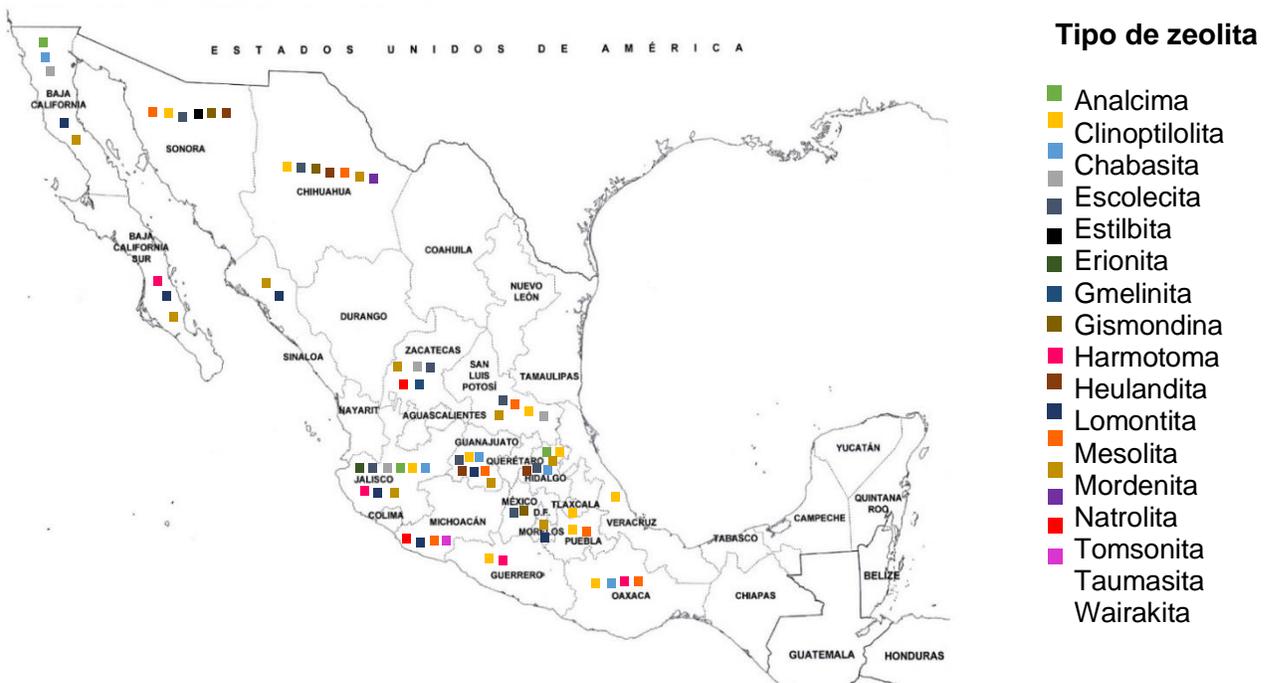


Figura 2. 10. Distribución de zeolita en México (Ostroumov et al., 2003)

Debido al bajo costo del proceso, los yacimientos de zeolita son explotados a cielo abierto. La extracción se lleva a cabo con equipos convencionales como Bulldozer, cargador frontal y camiones de volteo. El uso de explosivos minimiza también los costos en la operación (Novo Fernández y Costafreda Mustelieir, 2018).

Las zeolitas comúnmente son vendidas en forma de productos triturados, cribados y pulverizados. Los productos finos van de 5 a 10 mm y los ultra finos son de alrededor de 1 mm (Novo Fernández y Costafreda Mustelieir, 2018).

### 2.14.2 Uso y aplicaciones de las zeolitas

Debido a las grandes reservas zeolíticas y sus propiedades sobresalientes, es utilizada especialmente en catálisis e intercambio iónico, este mineral es fundamental para aplicaciones tecnológicas en la actualidad (Daković et al., 2014). Algunas de las áreas que la utilizan son la agricultura, alimentos balanceados, industria pecuaria, bebidas

para consumo humano, petróleo, aceites combustibles, pinturas, plásticos, industria textil, cementeras, medicinas, veterinarias, vulcanización, cuero artificial, papel y la remediación ambiental (Novo Fernández y Costafreda Mustelieir, 2018; Meshkova *et al.*, 2019). Las actividades con mayor utilización son la agricultura con una producción anual de 10,000 toneladas/año, después sigue la industria textil con 3,500 toneladas/año y finalmente la remediación ambiental con 1,000 toneladas/año (Novo Fernández y Costafreda Mustelieir, 2018).

En el área ambiental es utilizada como catalizador, por ejemplo, para el ablandamiento de agua, para secar y purificar gases y limpiar desechos nucleares (Daković *et al.*, 2014). En el tratamiento de agua la zeolita es utilizada como material adsorbente, por lo que se considera factible debido su bajo costo y sus propiedades físicas y químicas. En general estos minerales pueden aumentar la capacidad de eliminación mediante la activación del material por lavado con ácido, calcinación o secado al aire (Fawell *et al.*, 2006). Las zeolitas pueden regenerarse si son lavadas con ácido y una disolución de NaCl, para recuperar los iones  $H^+$  y  $Na^+$  intercambiados durante los tratamientos (Novo Fernández y Costafreda Mustelieir, 2018).

## **2.15 Nanopartículas de óxidos de hierro**

En las últimas décadas se han empleado materiales en escala nanométrica (nanopartículas) para aplicaciones ambientales en la mitigación de la toxicidad (Sharma *et al.*, 2017). Las nanopartículas (NP) son una amplia clase de materiales que tienen dimensiones muy pequeñas, normalmente se encuentran en el intervalo de 1 a 100 nm y sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, magnéticas y otras características cambian según el tamaño (Kulkarni, 2015).

Entre los nanomateriales utilizados están los óxidos de hierro, cuyo elemento es conocido por ser el cuarto más abundante en la corteza terrestre, además no es tóxico y es económicamente accesible (Xingu Contreras *et al.*, 2013).

Existen técnicas para conocer las propiedades fisicoquímicas y mineralógicas de las nanopartículas de hierro, como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (en inglés, XPS), infrarrojo (IR), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), determinación del área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), análisis de tamaño de partícula (Khan *et al.*, 2019), análisis de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para la determinación de la distribución del tamaño de poro y análisis del potencial zeta (Sharma *et al.*, 2017).

### 2.15.1. Propiedades de las nanopartículas de óxidos de hierro

Las NP de óxido de hierro están compuestas por una variedad de fases de los mismos, la más conocida es la magnetita, ésta se puede sintetizar fácilmente. Sin embargo, la oxidación de la magnetita ocurre a muy baja temperatura y conduce a la formación de maghemita. Otra fase del óxido de hierro es la hematita que es más estable, no es tóxica y resiste la corrosión (Ounacer *et al.*, 2020).

La magnetita posee una estructura de ferrita espinela cúbica inversa donde los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  ocupan sitios tetraédricos y los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan sitios octaédricos. Como se muestra en la Figura 2.11.

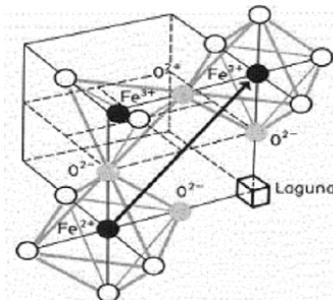


Figura 2. 11. Estructura cristalina de la magnetita (Aquino *et al.*, 2010)

La maghemita tiene características similares a la magnetita, la principal diferencia es su estabilidad química. De igual importancia es la fase llamada hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) la cual cristaliza en la estructura hexagonal del corindón y muestra una transición a un estado anti ferromagnético a baja temperatura (Ounacer *et al.*, 2020).

Las ventajas que estos nanomateriales ofrecen son la modificación de la superficie y una gran área superficial que presenta alta reactividad, también tienen un alto valor de magnetización, especificidad, una distribución de tamaño de partícula pequeña y autoensamblaje que permite apuntar a un contaminante en particular para favorecer la adsorción (Sharma *et al.*, 2018; Khan *et al.*, 2019). Las NP también son capaces de reaccionar con diferentes grupos funcionales como estabilizadores, tensoactivos y polímeros estéricos, lo que tiene un gran potencial en la modificación de la superficie (Ismail *et al.*, 2020).

### **2.15.2. Aplicaciones de las nanopartículas de óxidos de hierro**

Las NP tienen una gran variedad de aplicaciones físicas, biológicas, biomédicas y farmacéuticas. Las nanopartículas de óxidos de hierro como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o su forma oxidada maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) son comúnmente utilizadas en diligencias biomédicas debido a su compatibilidad e idoneidad para aplicaciones *in vivo*, entre las actividades se encuentra la terapia del cáncer, desintoxicación de fluidos biológicos, hipertermia, administración de fármacos y resonancia magnética (Khan *et al.*, 2019; Ounacer *et al.*, 2020). Por otra parte, en el desarrollo electrónico la hematita ha sido utilizada en baterías de litio, pigmentos de gas, catalizadores, así como otros dispositivos magnéticos (Ounacer *et al.*, 2020).

En la sección ambiental éstas juegan un papel importante para el tratamiento de aguas residuales o subterráneas, son utilizadas para la separación de contaminantes, permitiendo que sean adsorbidos en la superficie de las NP (por ejemplo, la adsorción  $\text{F}^-$ ) (Khan *et al.*, 2019; Sharma *et al.*, 2018); la interacción de las NP con el contaminante depende de las características de éstas como el tamaño, composición, morfología, porosidad, agregación-desagregación y la estructura agregada (Khan *et al.*, 2019).

### 2.15.3. Métodos de síntesis

La manipulación de ciertas condiciones en la síntesis de nanopartículas permite tener un control del tamaño y forma de las partículas. Entre los factores más comunes para la obtención de las diferentes variedades de nanopartículas se pueden mencionar el pH de precipitación, temperatura, presencia de impurezas, proporción y tiempo de envejecimiento (Hernández *et al.*, 2018). Sin embargo, estos parámetros podrán cambiar dependiendo el tipo de método que se utilice. Generalmente los materiales nanométricos se sintetizan por métodos de coprecipitación, solvotérmica, microemulsión, sonoquímica (KK *et al.*, 2018), sol gel e impregnación (Liu *et al.*, 2016).

La coprecipitación es una técnica que aprovecha las características diferentes de solubilidad de sales en agua, se utilizan dos o más sales solubles en agua que reaccionan entre sí. En la fase líquida se forman núcleos de una o más sales que son insolubles en agua, este proceso ocurre mediante la precipitación (Focarete y Tampieri, 2018). Las tres etapas del proceso son: nucleación, crecimiento, engrosamiento y/o aglomeración (Rane *et al.*, 2018). El tamaño y la forma de las NP dependen de la naturaleza, proporción, orden y velocidad de adición de las sales; en la solución influye la temperatura, pH y la fuerza iónica (Varanda *et al.*, 2019).

El método solvotérmico consiste en una serie de reacciones químicas en disolventes que se encuentran dentro de recipientes totalmente sellados en donde pueden alcanzar puntos críticos mediante calentamiento simultáneo con presiones autógenas. Las principales etapas son la nucleación, crecimiento y la aglomeración de las partículas (Juanlin *et al.*, 2016).

El método de microemulsión es una técnica que permite la fabricación de nanopartículas de tamaño uniforme teniendo un mejor control de la morfología, área superficial, distribución del tamaño de partícula y dispersión. Las microemulsiones son sistemas acuosos termodinámicamente estabilizados con un surfactante y a veces también un cosurfactante (alcohol o una amina) (Brime Beteta, 2002; Kulkarni, 2015).

El proceso sol gel se produce por vía química en fase húmeda (Sagadevan *et al.*, 2019). Esta tecnología implica la conversión de una solución precursora en un sólido inorgánico, básicamente consta de tres pasos; primero se comienza con la hidrólisis parcial del alcóxido o una sal metálica inorgánica (cloruro, nitrato, sulfato, entre otros) para formar monómeros reactivos; después ocurre la policondensación de monómeros para formar oligómeros de tipo coloide al cual se le conoce como sol (fase sólida) y finalmente la hidrólisis adicional para promover la polimerización y la reticulación que permite la formación de una matriz tridimensional llamada gel (Mishra, 2017).

El método de síntesis de impregnación química consiste en depositar una fase activa (la cual tiene función catalítica) en los sitios activos de un soporte poroso, mediante el empleo de una solución que contiene dicha fase. En este proceso se involucran tres etapas; la impregnación, el secado y la activación. Existen dos tipos de impregnación: seca o húmeda. La impregnación seca ocurre cuando la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar. En la impregnación húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión (Carballo, 2017). La tabla 2.4 presenta un cuadro comparativo de las diferentes técnicas mencionadas.

Tabla 2. 4. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de NP de óxidos de hierro

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventaja</b>	<b>Referencia</b>
<i>Solvotérmica</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Permite la nucleación homogénea</li> <li>-Bajo costo</li> <li>-Requiere pocos precursores</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Es un método sensible en concentraciones de precursores, disolventes y tensoactivos</li> <li>-Depende de la temperatura</li> </ul>	Arulmani <i>et al.</i> , (2018) y Rane <i>et al.</i> , (2018)
<i>Sol gel</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tiene control de la morfología</li> <li>-Favorece la homogeneidad</li> <li>-Alta pureza</li> <li>-Requiere presión y temperaturas bajas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Alto costo de los precursores</li> <li>-Proceso de síntesis prolongado</li> <li>-Presencia de grupos hidroxilo residuales</li> </ul>	Lu <i>et al.</i> , (2019); Choi <i>et al.</i> , (2018); Vázquez Rosas, (2009)
<i>Impregnación</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Fácil preparación</li> <li>-Requiere poco equipo</li> <li>-Favorece la quimisorción</li> <li>-La fase activa y el soporte se pueden preparar por separado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Existe una cantidad limitada de material que se incorpora en el soporte</li> </ul>	López F., (2009); Echeverri <i>et al.</i> , (2010); Carballo, (2017)
<i>Microemulsión</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Biocompatibilidad</li> <li>-Biodegradabilidad</li> <li>-Alto poder de solubilización de lípidos</li> <li>-Fácil preparación</li> <li>-Estabilidad termodinámica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Requiere grandes cantidades de surfactantes y/ o cosurfactante</li> <li>-A grandes volúmenes es costoso</li> <li>-Toxicidad potencial de los tensoactivos</li> </ul>	Kulkarni, (2015); Sahu <i>et al.</i> , (2015); Brime Beteta, (2002)

Tabla 2. 4. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de NP de óxidos de hierro (continuación)

<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventaja</b>	<b>Referencia</b>
<i>Coprecipitación</i>	-Temperatura de reacción baja -Bajo costo -Síntesis rápida y simple	-No es adecuado para ciertos óxidos / hidróxidos -Las impurezas traza también pueden precipitar con el producto -Puede haber precipitaciones incompletas de los iones metálicos	Rodríguez Paéz <i>et al.</i> , (2001)

## 2.16 Determinaciones analíticas para flúor en agua

En el análisis de agua, la NMX-AA-077-SCFI-2001 proporciona dos métodos de prueba para la determinación de F<sup>-</sup> en aguas residuales, naturales y residuales tratadas tales como el método espectrofotométrico y método potenciométrico (Secretaría de Economía, 2001).

El método espectrofotométrico, cuyo principio se basa en la reacción entre el F<sup>-</sup> y el complejo colorido de Zirconilo -spands, cubre la determinación de F<sup>-</sup> en un intervalo de 0 mg F<sup>-</sup>/L a 1.4 mg F<sup>-</sup>/L. Al reaccionar el F<sup>-</sup> con el Zirconilo del complejo forma otro anión de complejo incoloro (ZrF<sub>6</sub><sup>-2</sup>). Al aumentar el contenido de F<sup>-</sup> la intensidad del color va disminuyendo, por ende, la absorbancia es inversamente proporcional a la concentración de este elemento. Esta reacción se lleva a cabo en un medio ácido y finalmente la selección del colorante para este método está regido por la tolerancia de los iones F<sup>-</sup> (Secretaría de Economía, 2001).

El método potenciométrico, utiliza un electrodo de ion selectivo para F<sup>-</sup> en conjunto de un electrodo de referencia de calomel y un potenciómetro que tenga una escala expandida en milivoltio (mV) o un medidor de iones. Posiblemente el ion hidroxilo interviene en las medidas de F<sup>-</sup>, esta interferencia empieza a ser importante a valores de pH superiores a 8 unidades. Aunque a valores de pH menores a 5, los iones de

hidrógeno también interfieren; para este caso se forma fluoruro de hidrógeno no disociado, para el cual el electrodo no tiene respuesta (Secretaría de Economía, 2001).

### **2.17 Fitotoxicidad asociada al riego con efluentes contaminados con fluoruros**

Las plantas terrestres pueden acumular  $F^-$  a través de la deposición de partículas suspendidas en el aire, la absorción del suelo o por el uso de agua contaminada con  $F^-$  para el riego. La mayor parte de los  $F^-$  en el suelo son insolubles, por esta razón están menos disponibles para las plantas. Los factores que influyen en la movilidad de los  $F^-$  en el suelo son el pH y la formación de complejos de aluminio y calcio (WHO, 2002).

El agua subterránea es la principal fuente de suministro de agua a nivel mundial para consumo (65%), fines agrícolas (20%) y la industria (15%) (Adimalla *et al.*, 2020). El uso de agua de riego que alimenta los cultivos suele aumentar las concentraciones de  $F^-$  en la especie vegetal. Aunque depende de la especie, tipo de suelo y la concentración del contaminante en el agua (WHO, 2002).

La mayoría de las plantas absorben los  $F^-$  pasivamente a través de las raíces desde la solución del suelo para transportarse a través del tejido vascular hasta los bordes de las hojas donde se acumulan (Agarwal *et al.*, 2021). Las plantas de té son aquellas que más absorben y acumulan este elemento dentro de ellas (Weerasooriyagedara *et al.*, 2020).

La toxicidad de los  $F^-$  en las plantas produce cambios en la fisiología y los procesos celulares como son en la germinación de las semillas, peso seco, crecimiento de las plántulas, longitud de la raíz y de los brotes. También afecta a la fotosíntesis y la conductancia estomática del calcio y magnesio (Agarwal *et al.*, 2021). Los efectos físicamente más visibles que se presentan en las plantas con concentraciones de  $F^-$  son necrosis, clorosis y quemaduras que aparecen en las puntas y en los márgenes

de las hojas (Weerasooriyagedara *et al.*, 2020). Sin embargo, las concentraciones foliares se deben principalmente a la absorción directa del aire, por lo tanto la contribución del suelo es menor, a excepción de los suelos muy ácidos (Boukhris *et al.*, 2015).

Existen estándares nacionales e internacionales para evaluar los efectos tóxicos que algunas sustancias pueden causar a especies vegetales como la Guía de prueba 208 de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) que permite evaluar los efectos potenciales que tienen las sustancias sobre la emergencia (capullo) y el crecimiento de una planta (OECD, 2006). Por otra parte, el Manual de técnicas de análisis de suelos aplicados a la remediación de suelos contaminados del Instituto Mexicano del Petróleo y del Instituto Nacional de Ecología (hoy Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático) permite evaluar la fitotoxicidad de hidrocarburos por la prueba de germinación de semilla (Instituto Mexicano del Petróleo *et al.*, 2006). Por último, la Norma ambiental NADF-020-AMBT-2011 proporciona una metodología para determinar la fitotoxicidad de composta producida a partir de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos, agrícolas, pecuarios y forestales (Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2012).

Hay plantas que son más tolerantes a los  $F^-$  como la *Gossypium hirsutum L.*, *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crassipes*, *Spirodela polyrhiza* y la *Atractylis* que puede acumular hasta 252 mg  $F^-$ / kg (Weerasooriyagedara *et al.*, 2020 ; Agarwal *et al.*, 2021). Por el contrario, hay especies que son más sensibles como es el caso del *Zea mays* (maíz), puesto que cuando esta especie es expuesta a concentraciones mayores a 5 mg  $F^-$ /L tiene efectos letales (Kichana *et al.*, 2019). Algunos estudios han demostrado efectos tóxicos en plantas expuestas a concentraciones  $F^-$ , así como se muestra en la tabla 2.5.

Tabla 2. 5. Estudios de la toxicidad de F<sup>-</sup> en diversas plantas

<b>Referencia</b>	<b>Experimento</b>	<b>Método de evaluación de toxicidad</b>	<b>Resultados</b>
<i>Martínez, (2014)</i>	Se alimentaron tomates y pasto con una solución concentrada de F <sup>-</sup> (20 mg/g)	Guía de prueba 208 de la OCDE	El tomate presentó mayor concentración de F <sup>-</sup> en la parte aérea con 287mg F <sup>-</sup> /kg biomasa a comparación del pasto con presentó 50 mg/ kg de biomasa. Por otra parte, el tomate no presentó algún daño físico
<i>Kichana et al., (2019)</i>	Se estudió el efecto de agua de riego contaminada por F <sup>-</sup> (1, 2, 5 y 10 mg F <sup>-</sup> /L) en la germinación y crecimiento de las plantas de maíz y el arroz por 30 días	Método 975.04 de la Asociación Internacional de Químicos Agrícolas Oficiales (AOAC)	Las concentraciones de 5 y 10 mg F <sup>-</sup> /L presentaron una germinación muy lenta y poca capacidad para sobrevivir a diferencia de las concentraciones 1 y 2 mg F <sup>-</sup> /L
<i>Banerjee et al., (2020)</i>	Se evaluó la toxicidad en tres tipos de arroz, utilizando como riego agua contaminada (20 y 25 mg F <sup>-</sup> /L) durante 10 a 30 días	Los F <sup>-</sup> se midieron mediante la mineralización de 0.2 g de tejido en 4 mL de tampón TISAB y el análisis con un electrodo para determinar fluoruro	Se inhibió la formación y endurecimiento de los granos, aumentó la carga oxidativa de la biomasa aérea a concentración de 25 mg/L

### **3. Pregunta de investigación**

¿La zeolita natural modificada superficialmente con nanopartículas de óxidos de hierro, tendrá la capacidad de remover los fluoruros del agua subterránea que es destinada para consumo humano sin tener un efecto tóxico en el ambiente?

#### **4. Hipótesis**

La zeolita natural modificada superficialmente con nanopartículas de óxidos de hierro, posee propiedades que le permiten remover fluoruros en agua destinada para el consumo humano, sin tener un efecto tóxico en el ambiente.

## **5. Objetivos**

### **5.1 Objetivos generales**

Evaluar la eficiencia de remoción de fluoruros en agua con un adsorbente compuesto por zeolita natural tipo Clinoptilolita modificada superficialmente con nanopartículas de óxidos de hierro

### **5.2 Objetivos específicos**

- Determinar la isoterma de adsorción de fluoruros de un adsorbente compuesto por zeolita natural modificada con nanopartículas de óxidos de hierro en un agua sintética
- Evaluar la capacidad de retención de fluoruros del material adsorbente en un sistema en continuo con agua subterránea
- Determinar las características del material adsorbente mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
- Evaluar el efecto del material adsorbente en el crecimiento de una especie vegetal

## 6. Metodología

En la figura 6.1 se presenta el diagrama de flujo de la metodología de esta investigación. La experimentación se llevó a cabo en el laboratorio del Área de Tecnologías Sustentables, ubicado en la planta baja del edificio W, en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

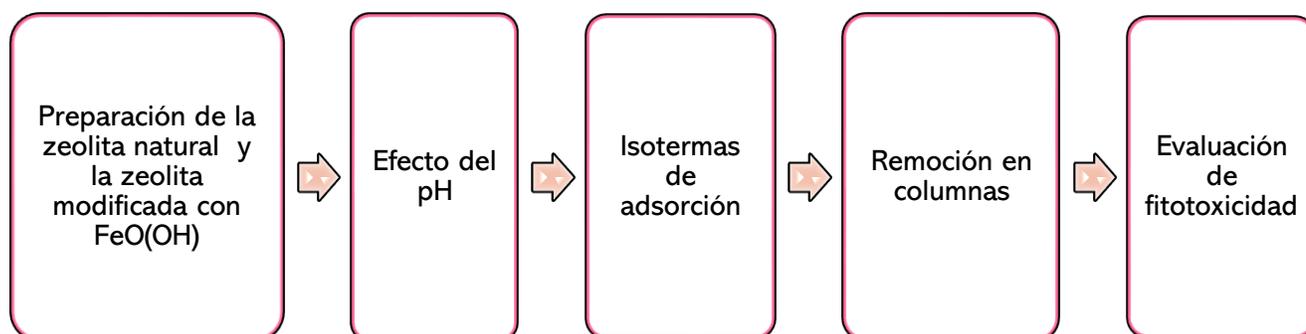


Figura 6. 1. Diagrama experimental

### 6.1 Preparación de la zeolita

La zeolita natural de tipo clinoptilolita, proviene de una mina de San Luis Potosí, está compuesta en masa por carbono (3.63%), oxígeno (54.31%), sodio (0.48%), magnesio (0.41%), aluminio (6.1%), silicio (29.94%), potasio (2.43%), calcio (1.62%) y hierro (1.09%). Sus principales características son volumen de poro de 0.005254 cm<sup>3</sup>/g, diámetro de poro de 18.052 nm y superficie específica de 22.011 m<sup>2</sup>/g (Lara Rodriguez *et al.*, 2015).

### 6.2 Preparación de los adsorbentes de zeolita natural y modificada con óxidos de hierro

En la preparación, la zeolita se tamizó para homogeneizar y obtener un tamaño de partícula en un rango de 3.35 a 4 mm (tamaño de partícula fina propuesta para mejor área superficial y caída de presión en las columnas) y se lavó con agua desionizada para la eliminación de materia suspendida e impurezas. Posteriormente se secó a temperatura ambiente por 12 horas (Lara y Mota Rodriguez, 2015). Así como se muestra en la Figura 6.2.

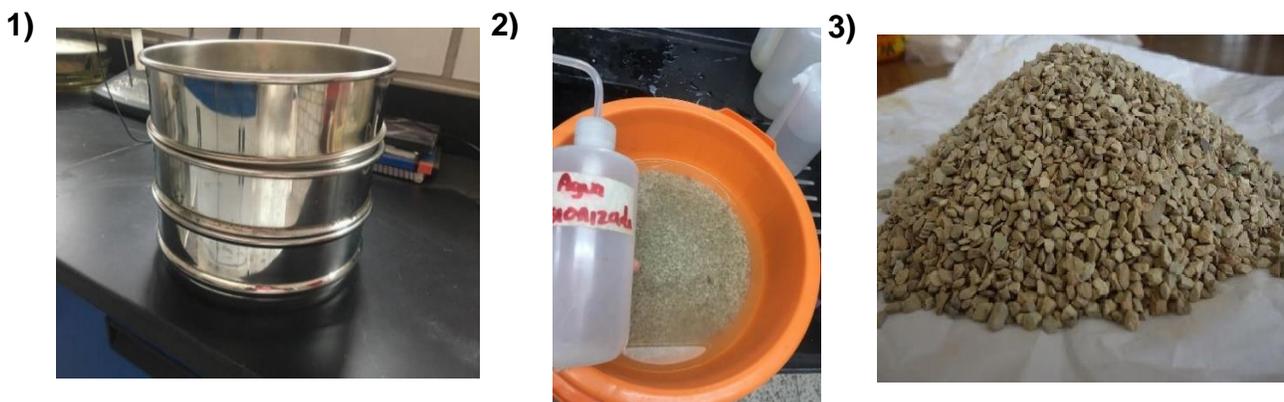


Figura 6. 2. Preparación zeolita 1) tamizado en rango de 3.35 mm y 4 mm, 2) lavado con agua desionizada y 3) secado a temperatura ambiente

La preparación del adsorbente de zeolita modificada se realizó mediante el método de impregnación por precipitación, siguiendo el protocolo de Chmielewska y colaboradores (2017), quienes modificaron la superficie de zeolita, mediante una precipitación exitosa de nanopartículas de óxidos de hierro ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) (Chmielewska *et al.*, 2017). De acuerdo con sus resultados, con este método se forman una variedad de nanopartículas de óxidos de hierro tipo hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Aunque también, mencionan la probable presencia de ferrihidrita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) como precursor de óxidos de hierro y la goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). Por cada 20 g de zeolita se utilizó 0.5 L de una solución acuosa al 10% de nitrato de hierro (III) nona hidratado [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ]. Esta mezcla se agitó en baño maría a  $60^\circ\text{C}$  durante 3 días, así como se muestra en la Figura 6.3.

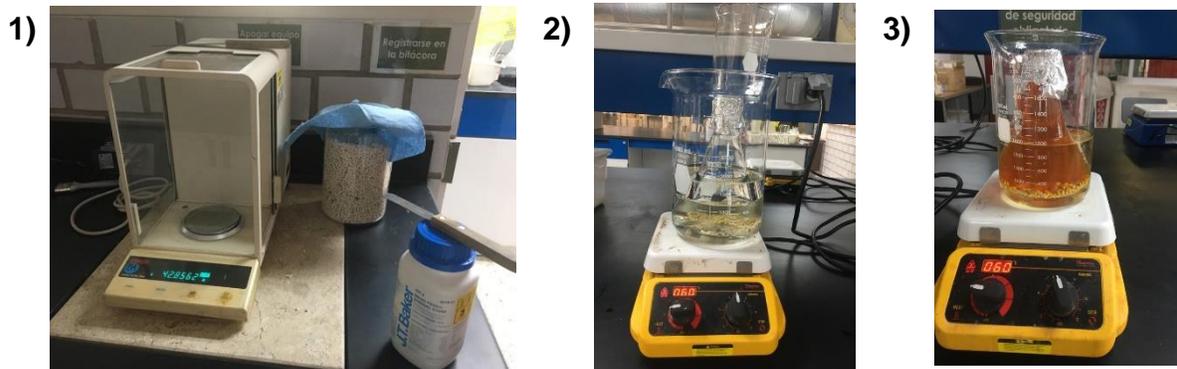


Figura 6. 3. Modificación de la zeolita, 1) pesado de zeolita, 2) baño maría del material adsorbente y 3) material impregnado con nitrato de hierro (III)

Después se añadió gota a gota 200 mL de una solución de hidróxido de potasio (KOH) 2.5 M para preparar la solución final, posteriormente se dejó a temperatura ambiente por 6 días para mantener el envejecimiento de los óxidos de hierro (Figura 6.4).

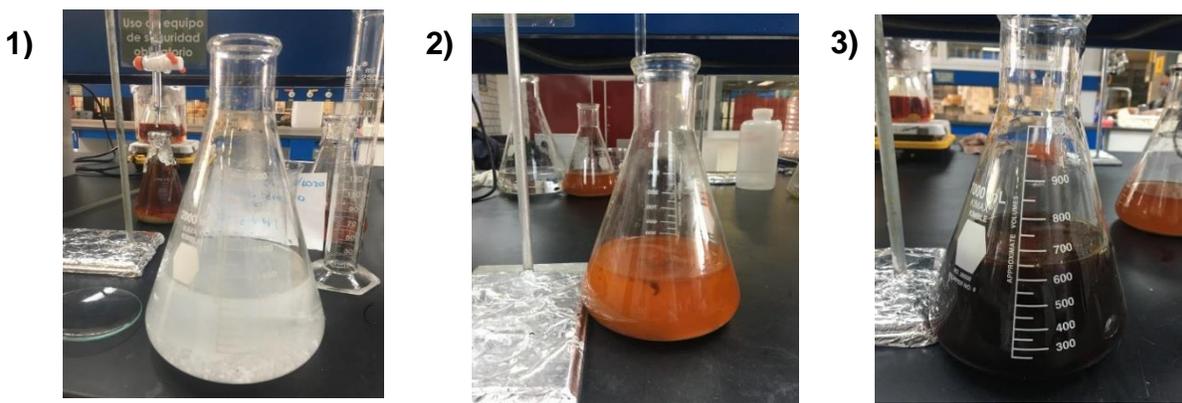


Figura 6. 4. Modificación de la zeolita, 1) solución de KOH, 2) solución con la zeolita antes de la titulación y 3) solución con la zeolita después de la titulación

Después del periodo de reacción, la suspensión se filtró, se lavó con agua desionizada (Figura 6.5) y se secó a temperatura ambiente (Chmielewska *et al.*, 2017) para así permitir que la zeolita eliminara la humedad.

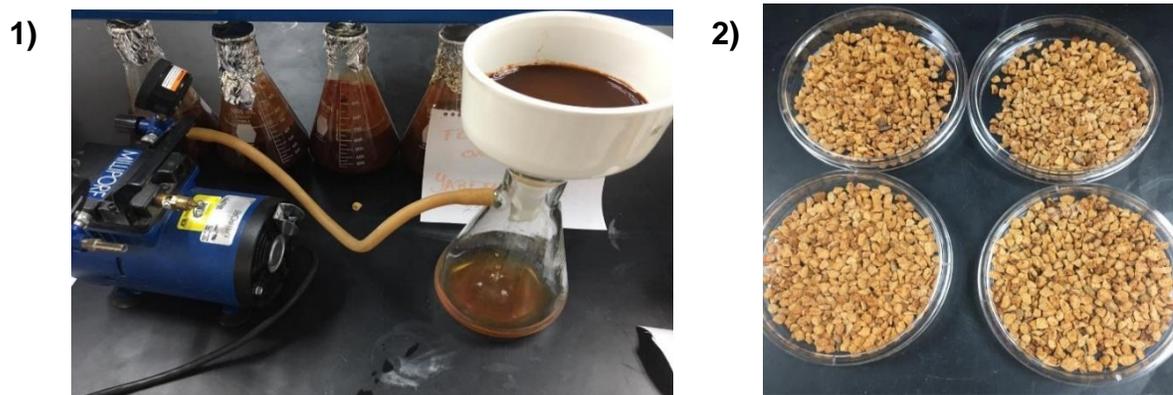


Figura 6. 5. Adsorbente modificado superficialmente, 1) filtración al vacío de la zeolita y 2) zeolita impregnada

### 6.3 Caracterización de la zeolita natural y la zeolita modificada

Para determinar la morfología y composición química semicuantitativa se realizó el análisis de la zeolita antes y después de la modificación superficial (antes de los experimentos de adsorción) mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), esta técnica también sirvió para constatar la formación de los óxidos de hierro. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Zeiss 55VP SUPRA (Carl Zeiss México), equipado con espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) para los estudios semicuantitativos y para la obtención de mapeos elementales. Los estudios se realizaron con un voltaje de 20 kV. También se realizó un análisis por difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro automático de polvos Siemens modelo D500, con la finalidad de observar en la estructura cristalina de la zeolita. Finalmente, para conocer los enlaces que están presentes se realizó el análisis de la zeolita natural y la zeolita modificada (antes y después del tratamiento) mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), con un equipo Perkin Elmer, Specrum Two, ubicado en la Escuela Militar de Ingenieros.

#### **6.4 Preparación del agua sintética**

Las soluciones de  $F^-$  se prepararon con agua desionizada y fluoruro de sodio ( $NaF$ ), las concentraciones de  $F^-$  se seleccionaron en un intervalo de 1.5 mg/L a 30 mg/L. El intervalo se eligió porque 1.5 mg  $F^-$ /L es el límite permisible de calidad que debe tener el agua para ser potable según la NOM-127-SSA1-1994 (Secretaría de Salud, 1994) y el valor de 30 mg  $F^-$ /L es la concentración máxima reportada en agua subterránea de México por el Inventario Nacional de Calidad del Agua (INCA) (Secretaría de Gobernación, 2018). Para determinar el tiempo de equilibrio se eligieron concentraciones que estuvieran distribuidas dentro del rango propuesto, por lo tanto, se optó por 2.3, 6.0, 12.0, 18.0, 24.0 y 28.0 mg  $F^-$ /L. Por otro lado, para las isotermas de adsorción se utilizaron las siguientes concentraciones 2.3, 6.0, 8.0, y 18.0 mg  $F^-$ /L, estos valores se eligieron después de analizar los resultados de la prueba del tiempo de equilibrio.

#### **6.5 Determinación del tiempo de equilibrio**

El tiempo de equilibrio se determinó para la zeolita natural (ZN) y la modificada (ZM). Se colocaron cinco vasos de precipitados con 1 g de zeolita y 100 mL de la solución de  $F^-$  utilizando las siguientes concentraciones 2.3, 6.0, 12.0, 18.0, 24.0 y 28.0 mg  $F^-$ /L. Estos se mantuvieron en agitación constante mediante en parrillas de agitación durante 24 horas. Se tomó una muestra de agua de 5 mL de cada vaso a los 5 min, 15 min, 1h, 4h y 24h, para posteriormente medir la concentración de  $F^-$  en cada una. La determinación de la concentración de  $F^-$  se realizó con el método potenciométrico, descrito en la sección 6.8.

#### **6.6 Determinación del efecto del pH**

Para evaluar el efecto del pH en la remoción de los  $F^-$  con los adsorbentes, se prepararon cinco vasos de precipitados con 1 g de zeolita modificada y natural, los cuales se pusieron en contacto con agua sintética a una concentración de  $F^-$  de 3 mg/L con agitación constante. Para cada vaso de precipitados se ajustó el pH a 5, 6, 7 y 8

unidades, respectivamente. La concentración de  $F^-$  en el agua se midió al inicio y al final de la interacción con el adsorbente. Esta prueba se realizó por duplicado.

## 6.7 Isotermas de adsorción

Para la elaboración de las isotermas de adsorción, se utilizaron cinco vasos de precipitados preparados con zeolita natural y modificada. Para cada vaso se colocó 1 g de zeolita y 100 mL de solución sintética con  $F^-$ . La solución se ajustó al pH que alcanzó la mayor remoción en la prueba descrita en la sección 6.5 y se mantuvo en movimiento con un agitador magnético durante 24 horas (Figura 6.6). Se tomaron muestras de 5 mL a las 4 y 24 h. Posteriormente se midió la concentración de  $F^-$ .

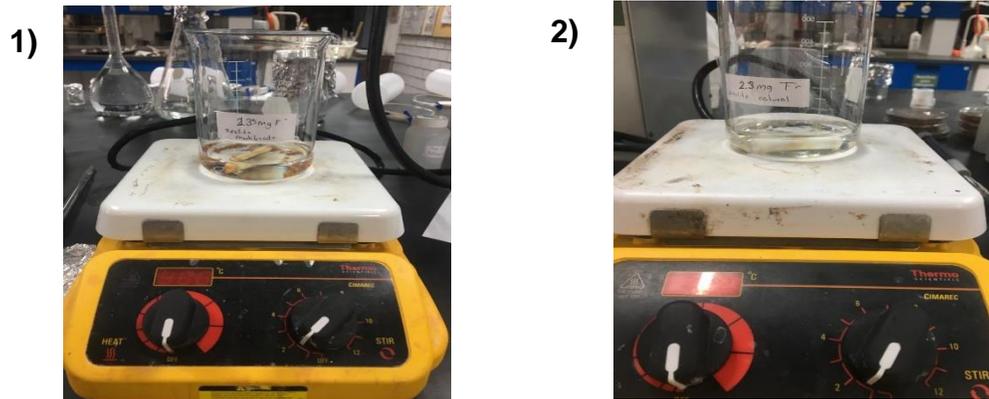


Figura 6. 6. Isotermas de adsorción realizadas con agitación magnética, 1) zeolita modificada y 2) zeolita natural

Para evaluar el efecto que tiene la agitación durante el proceso de adsorción se realizaron las mismas pruebas experimentales propuestas para las isotermas de adsorción con zeolita natural y modificada, pero en este caso se utilizó un agitador orbital para favorecer condiciones más homogéneas y disminuir la fricción ocasionada por los agitadores magnéticos utilizados en las Parrillas de agitación, así como se muestra en la Figura 6.7.



*Figura 6. 7. Isotermas de adsorción realizadas con un agitador orbital*

### **6.8 Muestreo de agua subterránea**

El agua subterránea fue proporcionada por el Sistema Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Guanajuato (SIMAPAG) de un pozo del municipio de Guanajuato, en la localidad de San José del Rodeo, en las coordenadas UTM: 0269397, 2314144. Los contenedores que se utilizaron para almacenar la muestra de agua subterránea se lavaron con ácido clorhídrico al 10%, se enjuagó con agua desionizada y se secó a temperatura ambiente (Secretaría de Economía, 2001). El agua se tomó directamente a la salida del pozo por medio de una llave disponible para la toma de muestras como se presenta en la Figura 6.8.



*Figura 6. 8. Toma de muestras de agua en Guanajuato*

Para su preservación la muestra fue colocada en bidones, se mantuvo a 4°C y se almacenó para su análisis y uso en laboratorio (Secretaría de Economía, 2001).

### 6.9 Medición de pH y F<sup>-</sup> de agua subterránea

Para las muestras de agua se determinó el pH y la concentración de fluoruros antes y después de cada prueba experimental (Secretaría de Economía, 2001). La cuantificación de F<sup>-</sup> se realizó mediante un potenciómetro acoplado a un electrodo de ion selectivo ORION 5 Star (ThermoScientific) como se muestra en la Figura 6.9. El electrodo sólo responde al ion libre y el ion F<sup>-</sup> depende de la fuerza iónica total de la muestra, por lo tanto, es necesario tratar la muestra para eliminar los complejos metal-F<sup>-</sup> y de igual manera ajustar la fuerza iónica, por consiguiente se adicionó una solución amortiguadora Total Ionic Strength Adjustment Buffer (TISAB, por sus siglas en inglés) (Secretaría de Economía, 2001; Sanchez *et al.*, 2017). La solución stock de F<sup>-</sup> y TISAB se describen en el Anexo A.

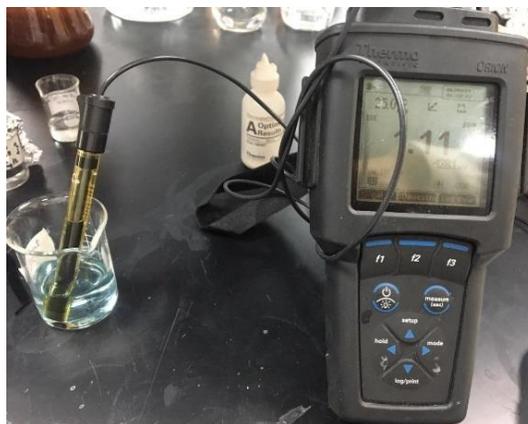


Figura 6. 9. Potenciómetro acoplado a un electrodo de ion selectivo ORION 5 Star

## 6.10 Experimentos de remoción de F<sup>-</sup> en columnas

La preparación del experimento de remoción se realizó a escala laboratorio donde el sistema de columnas fue diseñado de la siguiente manera. El agua para tratar se almacenó en un envase de plástico de 1 L conectado a una tubería de plástico (de un equipo de venoclisis) con un diámetro interior de 4 mm, en la tubería había una llave reguladora de flujo. El flujo de agua proveniente de la tubería se vertía en la columna de adsorción (altura de 150 mm y diámetro interno de 30 mm). Las columnas se empacaron a 120 mm de altura con aproximadamente 17 g de los materiales adsorbentes (zeolita natural o modificada). Las columnas tenían un filtro de tela de mosquitero y papel pellón en la parte superior (área transversal de la columna) para poder distribuir el flujo de la manera más homogénea posible. Finalmente, el agua tratada se depositó en un contenedor de plástico con capacidad de 1 L. En la Figura 6.10 se muestra el montaje de las columnas.

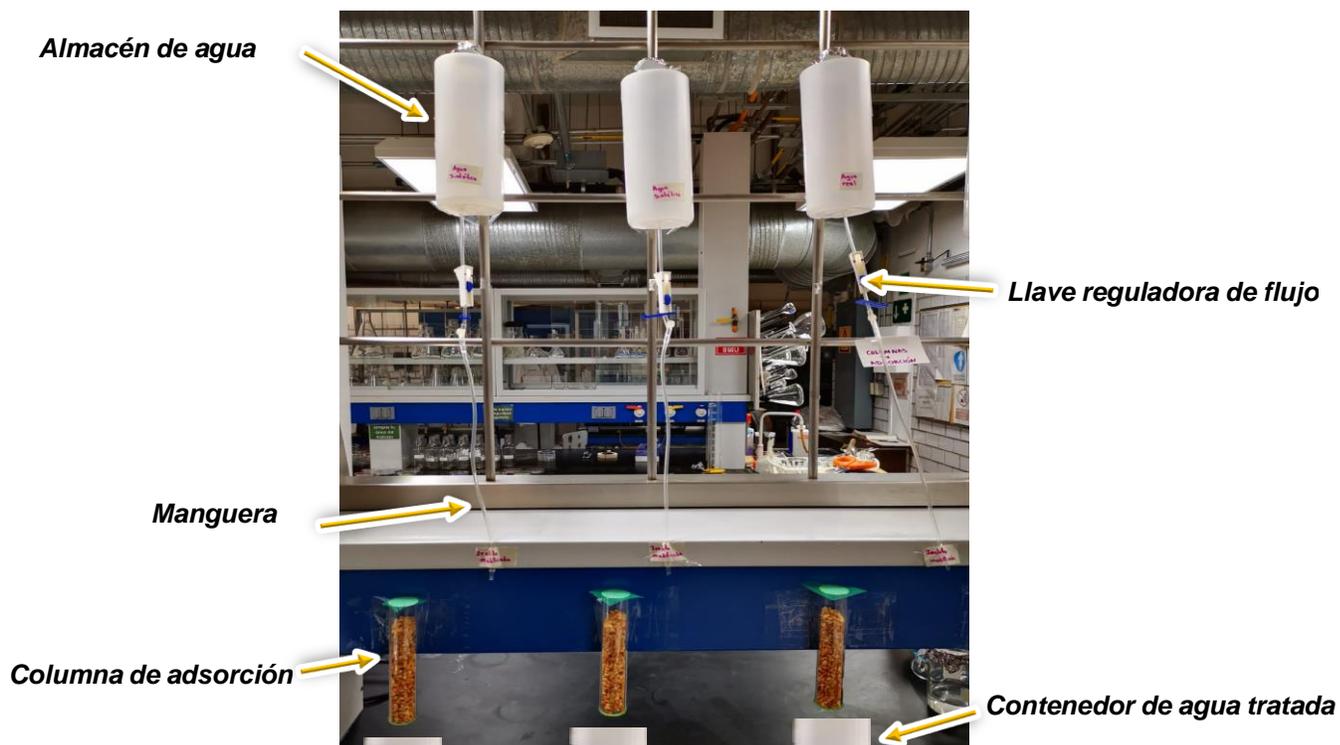


Figura 6. 10. Sistema de columnas de adsorción

La Tabla 6.1 presenta el diseño de columnas, con el tipo de adsorbente (tamaño de partícula 3.35 a 4 mm) y agua a utilizada en cada una.

*Tabla 6. 1. Diseño del experimento con columnas de adsorción*

	<b>Adsorbente</b>	<b>Tipo de agua</b>	<b>Concentración F<sup>-</sup></b>	<b>pH</b>
1	Zeolita natural	Agua subterránea	Se ajustó a un valor seleccionado de acuerdo con los resultados de los experimentos anteriores	Sin modificar
2	Zeolita modificada	Agua subterránea	Se ajustó a un valor seleccionado de acuerdo con los resultados de los experimentos anteriores	Sin modificar
3	Zeolita modificada	Agua sintética	Se preparó una solución con una concentración cercana a la del agua subterránea	Se modificó hasta obtener un valor cercano al presentado por el agua subterránea

En esta prueba se realizaron dos experimentos (fila 1 y 2 de la tabla 6.1) y se utilizó un testigo (fila 3 de la tabla 6.1) para efectos de comparación, cada experimento se realizó por duplicado. Cabe mencionar en base a los resultados obtenidos en la sección 6.5 y 6.6 las soluciones de agua (subterránea y sintética) se ajustaron con NaF hasta tener una concentración determinada. La modificación de pH que se menciona en la tabla 6.1 se realizó con soluciones diluidas de ácido nítrico e hidróxido de sodio.

Los muestreos se realizaron cada 24 horas tomando 5 mL de agua tratada en cada columna, posteriormente la frecuencia de muestreo y el tiempo total de operación se decidió con base en la evolución de la concentración de F<sup>-</sup> en el efluente.

## 6.11 Evaluación de la fitotoxicidad

La selección de la especie vegetal a utilizar (pepino) se realizó con base en la lista sugerida por la Guía de prueba 208 (OECD, 2006). Primero se evaluó la viabilidad de la semilla de pepino y posteriormente se realizó una prueba de fitotoxicidad.

En la prueba de viabilidad se verificó la capacidad de germinar de la semilla, para la cual se utilizaron dos cajas Petri de plástico, a cada una se le colocó una almohadilla de algodón de 6 cm de diámetro, para mantener húmeda la semilla, sobre ésta se distribuyeron 10 semillas de pepino y después por única vez se adicionaron 45 mL de agua potable, se trató de cubrir bien las semillas. Finalmente, después de 72 h se determinó la tasa de viabilidad de la semilla (OECD, 2006; Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2012). Esta prueba se repitió hasta encontrar un lote de semillas que superará el 70% de la tasa de viabilidad.

El lote de semillas que obtuvo más de 70 % de tasa de viabilidad se utilizó para los experimentos de fitotoxicidad y evaluación del efecto de la zeolita modificada en el crecimiento de la semilla, para lo cual se siguió el protocolo descrito en la norma ambiental de la Ciudad de México NADF-020-AMBT-2011 (Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2012). En esta prueba se utilizaron cajas Petri de plástico, a cada una se le colocó una almohadilla de algodón de 6 cm de diámetro y se le adicionó por única vez 45 mL de agua potable cumpliendo las condiciones experimentales que se muestran en la Tabla 6.2. Cada experimento se realizó por triplicado.

Tabla 6. 2. Diseño de experimentos fitotoxicidad

<b>Prueba</b>	<b>Muestra</b>	<b>Réplicas</b>	<b>Agua de riego</b>
1	Semilla	3	Agua sintética
2	Semilla	3	Efluente de la columna con zeolita modificada y agua subterránea (columna 2 tabla 6.1)
3	Semilla + zeolita modificada después del tratamiento (ZMT)	3	Agua potable

Las cajas que contenían las 10 semillas de pepino se dejaron a temperatura ambiente y sin exposición al sol durante 4 días. Para la interpretación se revisó el ANEXO II de la norma NADF-020-AMBT-2011 y se determinó el porcentaje de Germinación Relativa (PGR) y el Crecimiento de Radícula Relativo (CRR), descritos en las ecuaciones 6 y 7 (Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2012).

$$PGR = \frac{\text{n}^\circ \text{ de semillas germinadas en la prueba}}{\text{n}^\circ \text{ de semillas germinadas en el testigo}} \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$CRR = \frac{\text{elongación de radículas en la prueba}}{\text{elongación de radículas en el testigo}} \times 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

El índice de germinación (IG) se obtuvo con la ecuación 8

$$IG = \frac{PGR \times CRR}{100} \quad \text{Ecuación 8}$$

Finalmente, se midió el largo de la radícula de las semillas que germinaron, se debe señalar que la radícula es la primera parte de la plántula que emerge de la semilla, es decir, la que crece hacia abajo en el suelo.

## 7. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de la zeolita, la determinación del tiempo de equilibrio, la influencia del pH, las isothermas de adsorción, los experimentos de remoción y la evaluación de fitotoxicidad.

### 7.1 Caracterización de la zeolita natural y la zeolita modificada

Para obtener información cualitativa y semicuantitativa de la composición de las zeolitas natural y modificada ambas fueron caracterizadas por MEB, DRX y FTIR.

#### 7.1.1. Caracterización MEB

Se analizó la zeolita natural, zeolita modificada y los sólidos retenidos en la filtración en el proceso de impregnación de la zeolita modificada. La Tabla 7.1 presenta la caracterización de la zeolita natural, modificada y dichos sólidos, se puede observar claramente el cambio en la composición de la superficie de la zeolita modificada. Por ejemplo, en la zeolita natural el Fe tenía un porcentaje en peso y atómico de 0.72% y 0.24% y en la zeolita modificada presentó 46.80 % y 20.84 %, esto evidencia la modificación superficial de la zeolita y la presencia del Fe. Además, algunos elementos presentaron reducción en el % en peso y atómico como es el caso del O con 57.25% y 66.27% para posteriormente tener 44.28% y 68.73%, el K tenía 1.63% y 0.77% reduciendo a 1.20% y 0.76%, el Si se redujo notablemente puesto que tenía 25.01% y 16.49% y después de la impregnación bajo a 3.96 % y 3.51 %. Por lo anterior se podría decir que esta reducción se debió al intercambio catiónico que hubo durante la interacción entre el nitrato de hierro y la zeolita.

Tabla 7. 1. Composición elemental por EDS de las zeolitas natural, modificada y sólido

Elemento	Zeolita natural		Zeolita modificada		Sólido	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
C	7.04	10.85	2.30	4.76	6.3	13.60
O	57.25	66.27	44.22	68.73	35.09	56.63
Na	0.72	0.58				
Mg	0.22	0.17				
Al	5.37	3.69	1.52	1.40	0.41	0.40
Si	25.01	16.49	3.96	3.51	0.84	0.77
K	1.63	0.77	1.20	0.76	9.73	6.43
Ca	2.04	0.94	-	-	0.95	0.61
Fe	0.72	0.24	46.80	20.84	46.65	21.57

El análisis por MEB proporcionó las micrografías mostradas en las Figuras 7.1 a 7.4. En la Figura 7.1 se muestra la micrografía de la zeolita natural con una escala de 400  $\mu\text{m}$ , en ésta se observa la porosidad de su superficie y también la morfología de la superficie.

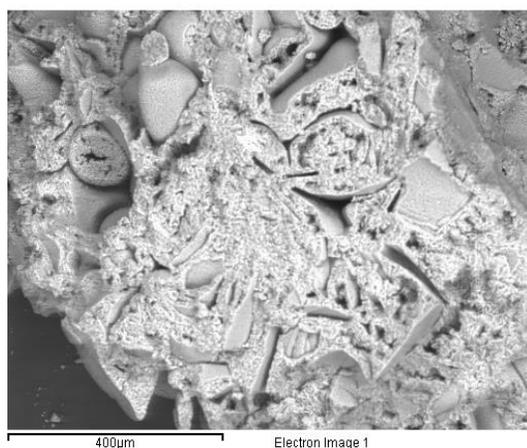
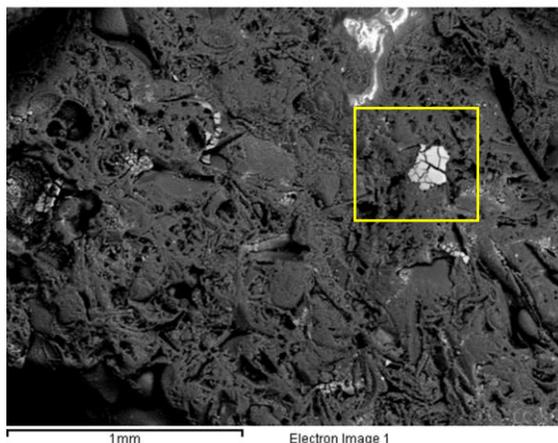


Figura 7. 1. Micrografía de la zeolita natural (400  $\mu\text{m}$ )

La Figura 7.2 se muestra la micrografía de la zeolita modificada con una escala de 1 mm. Aunque los resultados semicuantitativos mostraron un incremento en la presencia de hierro, se identificaron algunas zonas con mayor cobertura de este elemento, como la señalada en el rectángulo amarillo en la figura.



*Figura 7. 2. Micrografía de la zeolita modificada con hierro (1 mm)*

En la Figura 7.3 se muestra el mapeo elemental de la zeolita modificada, la intensidad del color es equivalente a la concentración y presencia del elemento en su superficie. Figura 7.7 (1) presenta en rojo al Fe, se observa que la concentración de este elemento en la superficie no es homogénea, pues existen zonas con diferentes intensidades de rojo, no obstante, se aprecia un recubrimiento con este elemento. Figura 7.1 (2) muestra en azul el oxígeno; el 3) muestra en verde el silicio y finalmente el 4) muestra también en azul al aluminio.

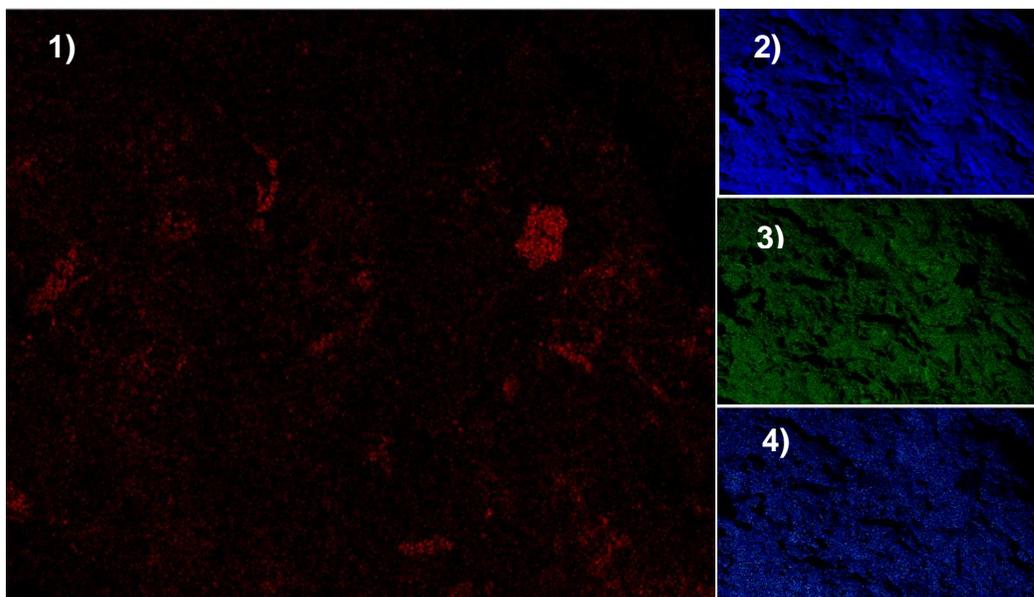


Figura 7. 3. Mapeo elemental de la zeolita modificada, 1) hierro, Fe; 2) oxígeno, O; 3) silicio, Si y 4) aluminio, Al

La Figura 7.4 (1) muestra la micrografía del sólido con una escala de 200  $\mu\text{m}$  se observa una superficie plana, mientras que en el (2) se indica que en el sólido hay presencia de una mezcla de hidróxidos de hierro con propiedades magnéticas, pues éste se adhirió al agitador magnético.

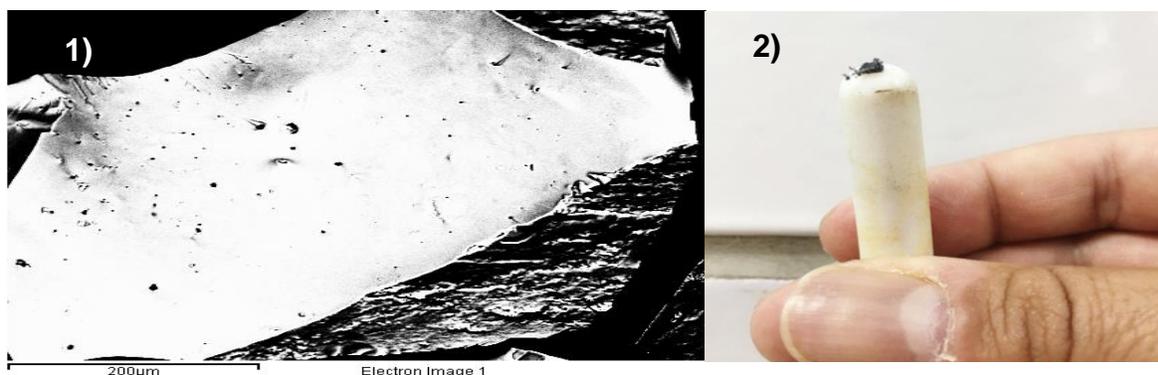


Figura 7. 4. Caracterización del sólido del proceso de impregnación de la zeolita 1) micrografía (200  $\mu\text{m}$ ) 2) propiedades magnéticas de los sólidos formados en la solución durante la modificación de la zeolita

### 7.1.2. Caracterización por DRX

Para determinar las propiedades estructurales se empleó el análisis por difracción de rayos X en un rango de 4 a 70° y un ángulo de 2 theta. Se obtuvieron los difractogramas presentados en la Figura 7.5 para la zeolita natural (ZN) y zeolita modificada (ZM). De acuerdo con el análisis los patrones de difracción de ambas zeolitas fueron similares en los picos en 10, 11, 17, 22.5 y 30°, mostrando una mayor intensidad a 22.5° correspondiente al plano (1,3,1). Adicionalmente en la ZM se presentaron picos de menor intensidad en 34°y 21° por lo que de acuerdo con la literatura posiblemente se podrían atribuir a óxidos de hierro como hematita y goethita (Mohapatra *et al.*, 2011; Jaén *et al.*, 2011). Cabe mencionar que según Chmielewská y colaboradores (2017) la metodología utilizada para la impregnación de la zeolita podría permitir la formación de una variedad de óxidos de hierro como magnetita, goethita y hematita. Además, debido a la similitud de los difractogramas, se podría decir, que no existió algún cambio en la estructura cristalina de la zeolita después de la modificación.

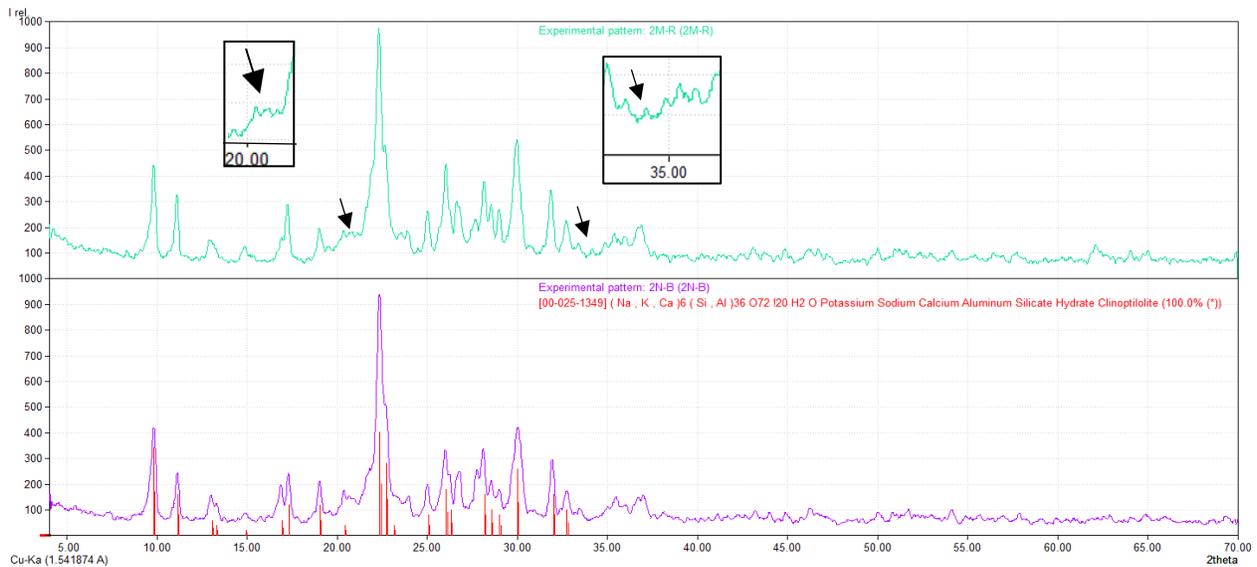


Figura 7. 5. Difractogramas de la zeolita natural y la zeolita modificada

### 7.1.3. Caracterización por FTIR

En la Figura 7.6 se muestran los espectros obtenidos para la zeolita natural (ZN), zeolita modificada (ZM) y zeolita modificada después de haber sido utilizada para la remoción de  $F^-$  (ZT).

En el espectro de zeolita natural se observan las bandas de absorción en el rango de 400 a 700  $cm^{-1}$  éstas generalmente se refieren a la huella específica de las unidades de construcción secundarias de la estructura de la zeolita (Sadrara *et al.*, 2021), a 650  $cm^{-1}$  se presenta una banda de absorción que corresponde a enlaces externos de T-O, donde T puede ser Si o Al; de 650 a 750  $cm^{-1}$  se asignan al estiramiento simétrico interno y externo de T-O-T (Sadrara *et al.*, 2020), a 760  $cm^{-1}$  se muestra una señal que refiere a la vibración del fragmento Al-O (Darlingston *et al.*, 2021) y de 950 a 1250  $cm^{-1}$  se debe al estiramiento asimétrico. Además, las bandas ubicadas 1050 a 1250  $cm^{-1}$  se relacionan con el tetraedro de  $SiO_4$  (Sadrara *et al.*, 2021). Finalmente de 3550 a 3700  $cm^{-1}$  se presentan señales que se asocian a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo debido a la presencia de agua en la clinoptilolita (Mozgawa *et al.*, 2011; Sadrara *et al.*, 2020).

La zeolita modificada muestra el mismo patrón que el espectro anterior (huella digital de la zeolita), aunque en esta ocasión existen picos adicionales, a 795 y 2925  $cm^{-1}$  estas señales están relacionadas con la interacción del Fe y O (Bakatula *et al.*, 2017; Chmielewska *et al.*, 2017). También se observa una banda ancha alrededor de 1050  $cm^{-1}$  que corresponde a una vibración interna del modo de estiramiento del tetraedro  $TO_4$  (Sadrara *et al.*, 2020) y por último a 3749  $cm^{-1}$  hay una señal de poca intensidad referente al enlace O-H (Kuntari, 2021). Finalmente, el espectro de la zeolita después del tratamiento muestra un comportamiento muy similar al espectro de la zeolita modificada.

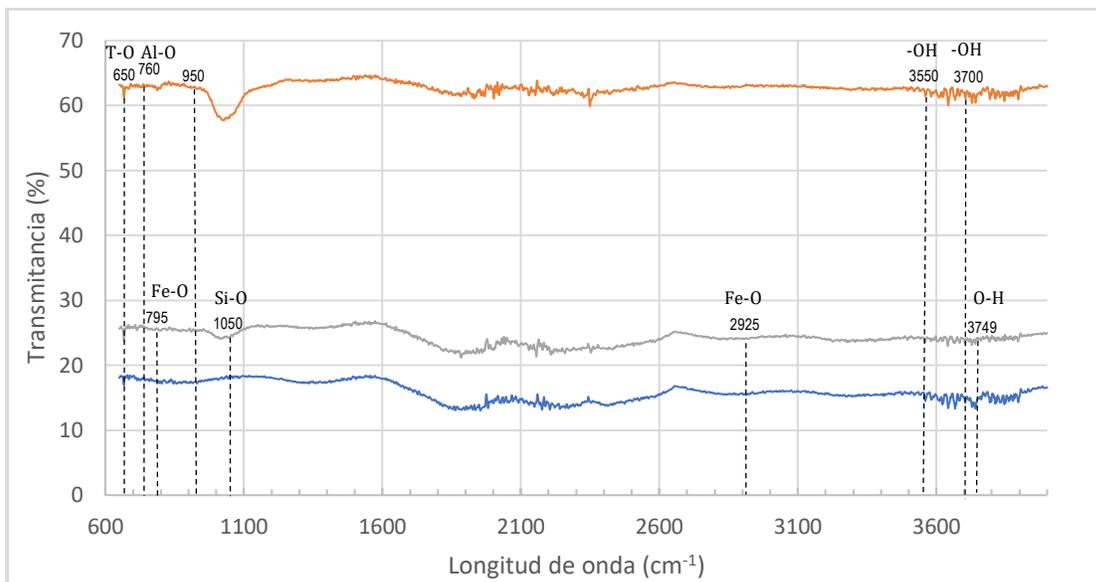


Figura 7. 6. Espectro FTIR de ZN (línea azul), ZM (línea naranja) y ZT (línea gris)

## 7.2 Determinación del tiempo de equilibrio

Para la determinación del tiempo en el que el sistema alcanza el equilibrio se utilizaron 100 mL de solución sintética con concentraciones de 2.3, 6.0, 11.6, 17.7, 24 y 27.8 mg F/L y se tomaron muestras de 5 mL a los 0, 2.5, 5, 15, 60, 240 y 1400 min. En las Figuras 7.7 a 7.12 se presenta el comportamiento para los diferentes sistemas.

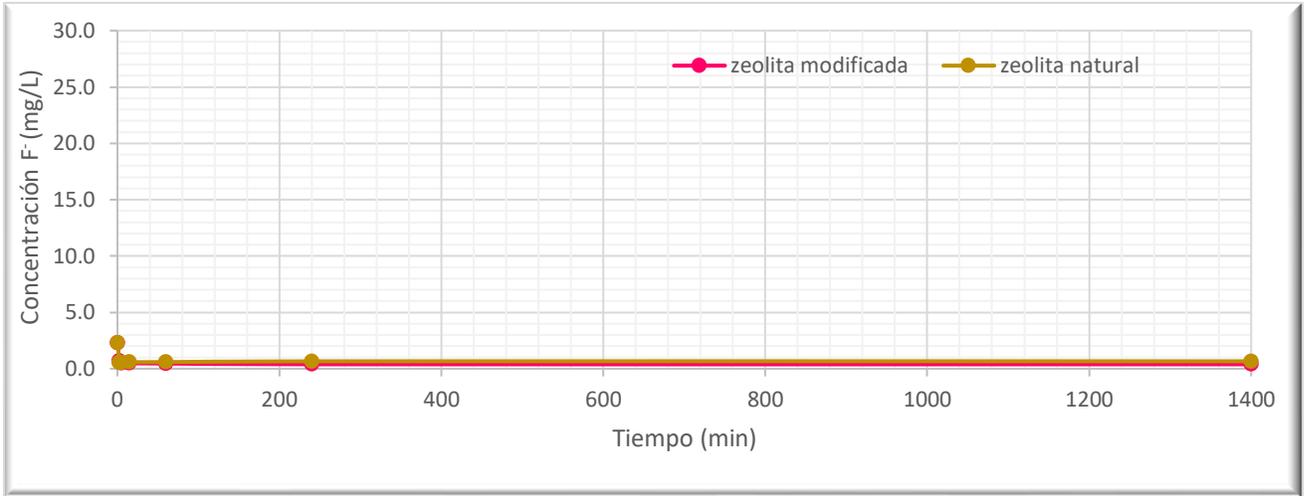


Figura 7. 7. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 2.3 mg F/L)



Figura 7. 8. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 6.0 mg F/L)

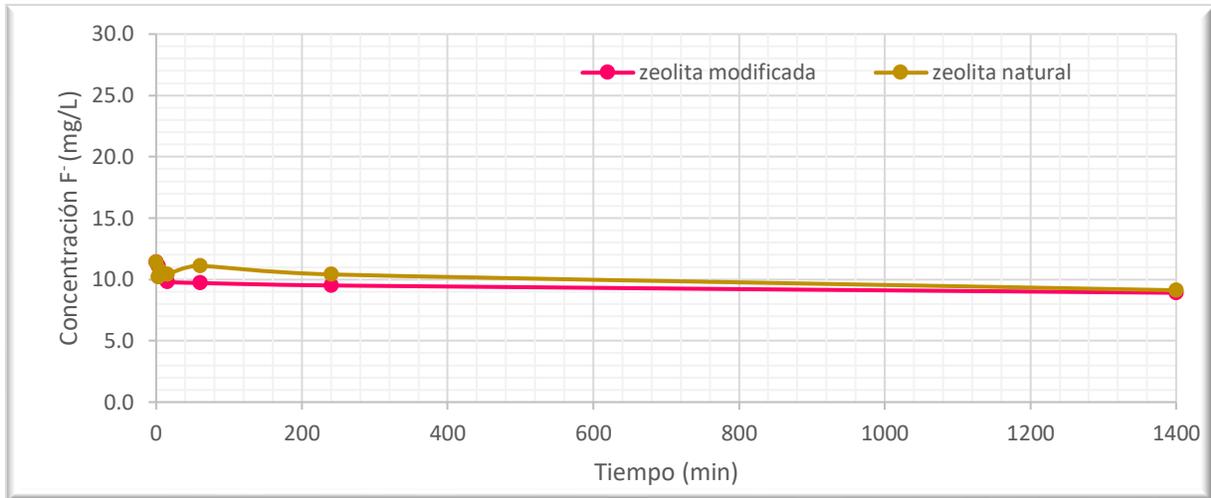


Figura 7. 9. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 11.6 mg F/L)

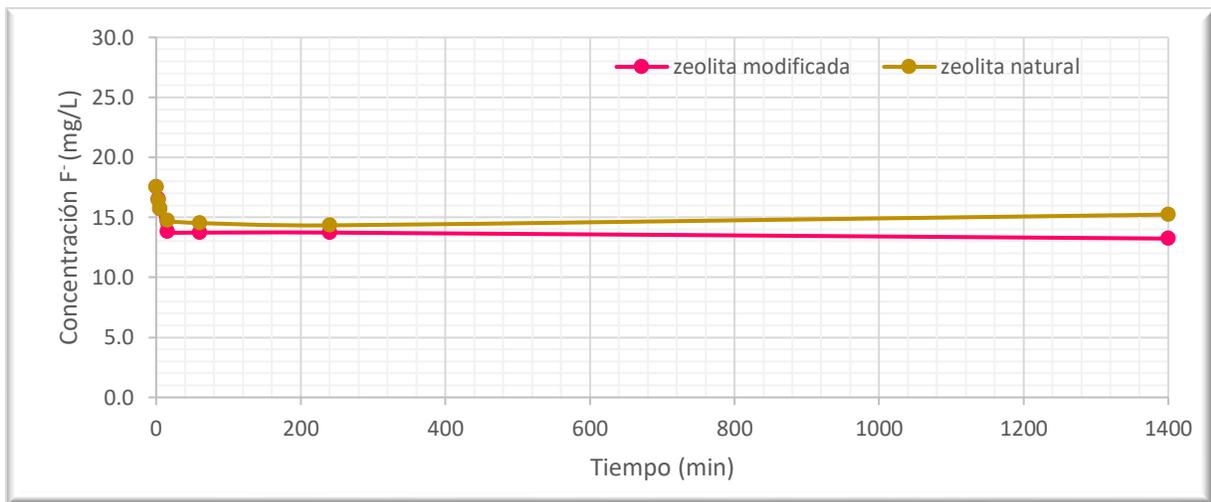


Figura 7. 10. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 17.7 mg F/L)

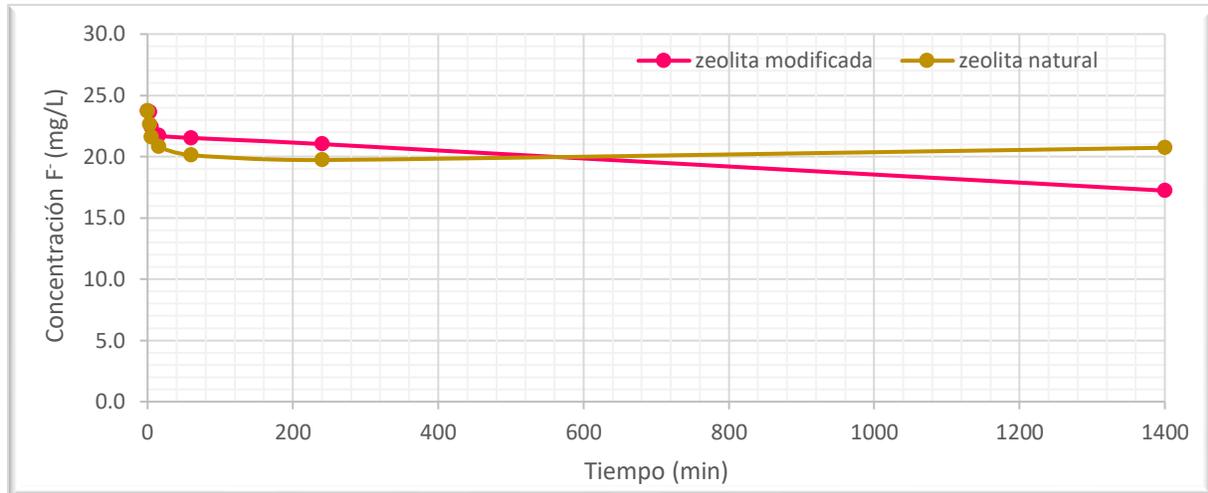


Figura 7. 11. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 24 mg F-/L)

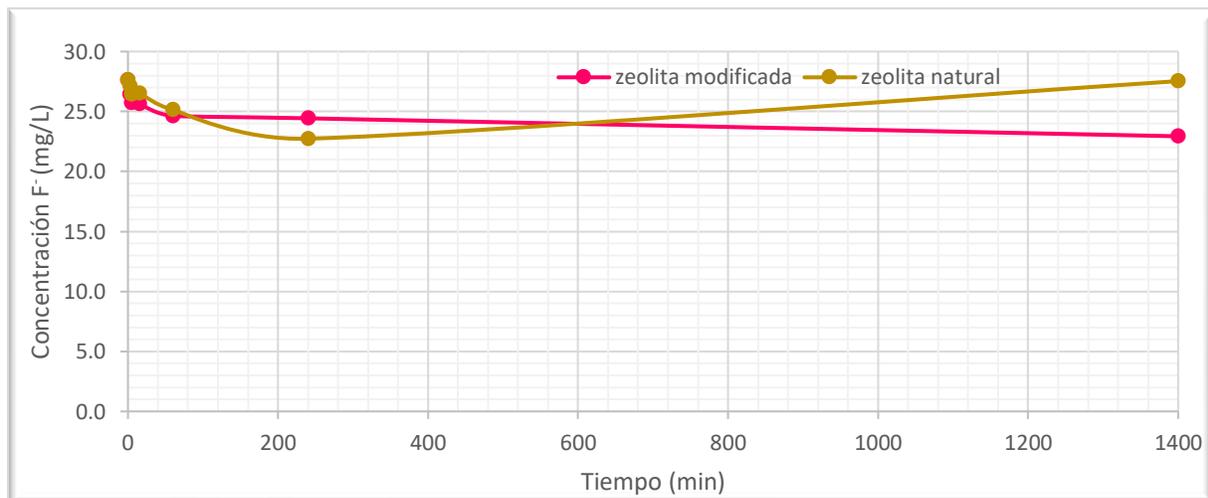


Figura 7. 12. Evaluación del tiempo de equilibrio (concentración inicial 27.8 mg F-/L)

Como se observa en las gráficas anteriores la zeolita natural en cada prueba evolucionó de diferentes maneras, para las concentraciones de 2.3 y 6.0 mg/L (Figuras 7.7 y 7.8) se observa que a las 4 horas (240 minutos) el sistema comienza a estabilizarse hasta llegar al equilibrio después de 24 horas (1400 minutos). Para la concentración 11.6 mg/L (Figura 7.9) la zeolita siguió adsorbiendo F<sup>-</sup> después de 24 horas (1400 minutos), siendo que la estabilización resultó ser más lenta. Sin embargo, para las pruebas de 17.7, 24 y 27.8 mg/L (Figuras 7.10, 7.11 y 7.12) en un principio se

logró adsorber, pero a partir de las 4 horas (240 minutos) la zeolita comenzó a liberar  $F^-$ . Por ejemplo, la prueba de 27.8 mg/L removió sólo 2.0 mg/L después de poco más de 16 horas (960 minutos), pero se consideró que no era viable que los experimentos posteriores durarán más de 24 horas. Aparentemente las tres pruebas no alcanzaron el equilibrio puesto que la zeolita natural tiende a desorber los  $F^-$ .

Por otra parte, la zeolita modificada mostró buena remoción durante los primeros 5 minutos. En las primeras 4 horas (240 minutos) el sistema comienza a estabilizarse, y para las concentraciones de 2.3, 6.0, 11.6 y 17.7 mg/L (Figuras 7.8, 7.9, 7.10 y 7.11) transcurridas las 24 horas (1400 minutos) y de acuerdo con el comportamiento que se presenta en las figuras, se asumió que se llegó al equilibrio. C.

La zeolita modificada presentó mayor remoción para todas las pruebas durante este periodo, aunado eso fue evidente que para las concentraciones más bajas (2.3 y 6.0 mg/L) se alcanzó el equilibrio con ambas zeolitas en 24 horas. En el Anexo B se presentan con detalle los resultados obtenidos en la determinación del tiempo de equilibrio. No obstante, fue evidente que conforme aumentaba la concentración de  $F^-$  existía una disminución en la adsorción de  $F^-$ , siendo que a una concentración de 2.3 mg  $F^-$ /L se obtuvo una remoción de 89% mientras que para 27.8 mg  $F^-$ /L se logró un porcentaje del 17.5%. Este resultado según la literatura se podría asociar a la saturación del sistema debido al aumento de número de iones que compiten por los sitios activos y así mismo por la disminución de sitios disponibles debido a la alta concentración de  $F^-$  (Mahvi *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2011).

### **7.3 Determinación del efecto del pH**

Para evaluar la influencia del pH se seleccionó como concentración inicial 3 mg/L, puesto que en la determinación de tiempo de equilibrio las concentraciones más pequeñas presentaron una mayor eficiencia de remoción. En los experimentos de remoción se utilizó 1 g de zeolita modificada y se puso en contacto con agua sintética, misma que fue modificada con diferentes valores de pH (5, 6, 7 y 8 unidades). La tabla

7. 2 muestra los resultados experimentales de las diferentes pruebas de la evaluación del pH.

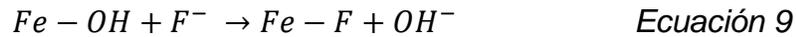
Tabla 7. 2. Evaluación del efecto del pH de la solución sintética (3 mg F<sup>-</sup>/L)

pH inicial	Zeolita modificada			Zeolita natural		
	Concentración final de F <sup>-</sup> (mg/L)	pH final	% Remoción de F <sup>-</sup>	Concentración final de F <sup>-</sup> (mg/L)	pH final	% Remoción de F <sup>-</sup>
5	1.90	6.40	36.67	2.09	6.40	30.33
6	2.25	7.37	25.00	2.47	7.60	17.67
7	2.12	7.00	29.50	2.53	6.94	15.83
8	2.29	7.72	23.67	2.45	7.07	18.50

El valor de pH es un parámetro importante en la adsorción de F<sup>-</sup> puesto que la densidad de carga de la superficie de la zeolita depende del pH y afecta la adsorción del anión. (Mohapatra *et al.*, 2011; Dhawane *et al.*, 2018; Bombuwala Dewage *et al.*, 2018). Esto se debe a que el punto de carga cero (PZC) tiene relación con el pH, es decir, cuando el pH en la solución es menor al PZC la superficie del material adsorbente muestra una densidad de carga superficial positiva, por lo tanto, es capaz de adsorber aniones. El PZC de la zeolita natural suele estar entre 3 y 5.52 unidades (Castañeda *et al.*, 2019). De este modo a valores pH ácidos aumentan los sitios activos para la adsorción de F<sup>-</sup>, además los aniones se adsorben mejor debido a la presencia de H<sup>+</sup>. No obstante, como se muestra en la tabla 7.2 al aumentar el valor de pH el adsorbente reduce la capacidad de adsorción, esto se debe a que a pH alcalino aumenta el número de OH<sup>-</sup> que al estar cargados negativamente compiten con los F<sup>-</sup> por los sitios activos presentes en el adsorbente provocando una repulsión electrostática (Aloulou *et al.*, 2021; Mukherjee *et al.*, 2018).

Así mismo se observa que la adsorción incrementa el pH, esto se debe a que los grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>) que se encuentran en la superficie y que se consideran los sitios

de adsorción, son remplazados por los aniones liberándose así a la solución como se expresa en la ecuación 9 (Dhanasekaran y Sahu, 2020).



Como resultado a un pH de 5 unidades se logró una remoción de 36.6% para la zeolita modificada, mientras que para la zeolita natural fue de 30.3%. Con base en los resultados obtenidos se determinó que el agua a pH de 5 unidades fue el más favorable, obteniendo la mayor adsorción de  $F^{-}$ , por lo tanto, sería conveniente evaluar otros valores de pH ácidos menores a 5 unidades siendo que podría incrementar la remoción. Sin embargo, existen factores importantes que se deben considerar, por ejemplo, al disminuir el pH en el tratamiento éste puede ocasionar un sistema corrosivo, además si se requiere su potabilización posterior al tratamiento se tendría que ajustar el pH de acuerdo a la norma 127-SSA1-1994, por lo consecuente se incrementaría en costos y finalmente tomar en cuenta las especificaciones del electrodo utilizado para la determinación de  $F^{-}$  puesto existe un límite inferior de pH (en este caso fue de 5 unidades).

#### 7.4 Isotermas de adsorción

Con base en los resultados anteriores se seleccionaron las condiciones experimentales para las isotermas de adsorción. Se utilizaron soluciones sintéticas con concentraciones de 2.3, 6.0, 8.0, 12.0 y 18.0 mg  $F^{-}$ /L, se ajustaron a un pH de 5 unidades e interaccionaron con 1 g de cada adsorbente (zeolita natural y modificada) por 24 horas (este tiempo se determinó con base en los experimentos de tiempo de equilibrio) y finalmente estas pruebas se realizaron a temperatura ambiente (291° K).

Cuando el sistema tenía tendencia al equilibrio se calculó la capacidad de los materiales para adsorber  $F^{-}$  a las 24 horas, mediante la ecuación 10.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde  $q_e$  es la masa adsorbida del contaminante por masa de material adsorbente (mg/g),  $C_o$  y  $C_e$  son la concentración inicial y la de equilibrio del contaminante (mg/L) en el soluto,  $V$  es el volumen de la solución y  $m$  es la masa del adsorbente (Akafu *et al.*, 2019).

La isoterma de adsorción para ambos materiales se muestra en la Figura 7.13 para la zeolita natural (línea amarilla) y para la modificada (línea rosa) las máximas adsorciones fueron de 0.30 mg F<sup>-</sup> por gramo de zeolita natural y 0.52 mg F<sup>-</sup> por gramo de zeolita modificada. De tal manera que la zeolita modificada presentó una mayor adsorción que la natural.

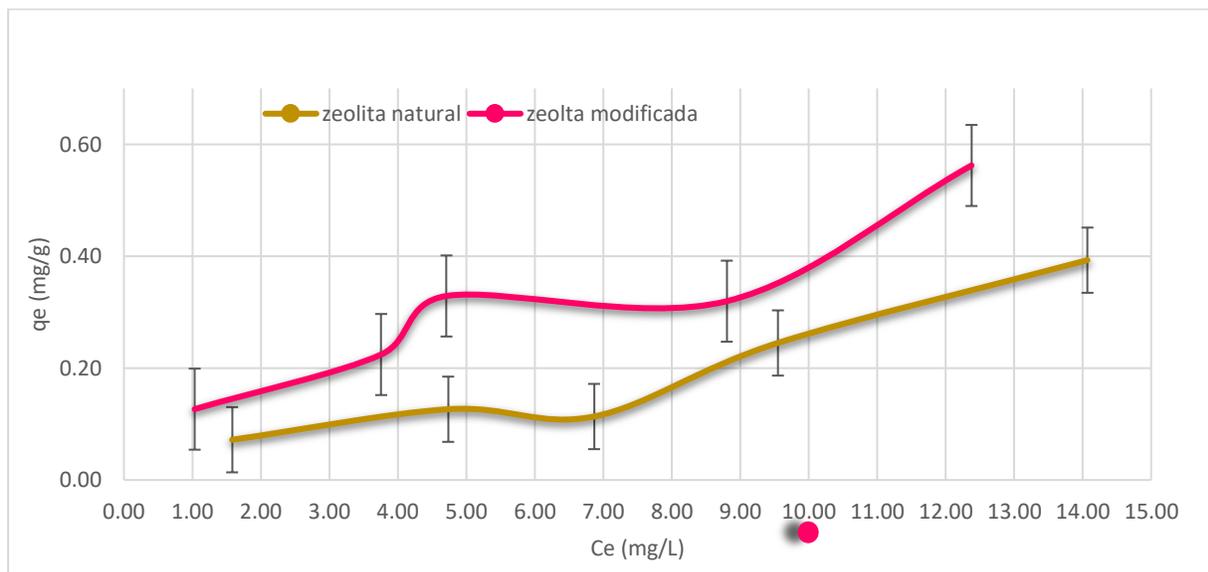


Figura 7. 13. Isotermas de adsorción de zeolita natural y zeolita modificada (1 g adsorbente y pH=5)

De acuerdo con la forma de las isotermas se puede interpretar la naturaleza del fenómeno de adsorción. En la clasificación propuesta por Brunauer, mostrada en la Figura 7.14, se encuentran los diferentes tipos de isotermas, nombradas como “S”, “L”, “H” y “C” (Giles *et al.*, 1974, Limousin *et al.*, 2007, Porta *et al.*, 2019; Enríque Montoya, 2015). Con base en la clasificación mencionada se podría decir que la isoterma obtenida en la zeolita modificada presenta una curva sigmoidea, en otras palabras, tiene similitudes a la tipo “S”, subgrupo 3. Para la interpretación de la Figura 7.13. La

literatura menciona que en este tipo de isoterma el ascenso de la pendiente conforme incrementa la concentración se debe al aumento de los sitios activos capaces de retener el soluto, posteriormente la pendiente cae teniendo un punto de inflexión debido a la saturación, para después presentar otro ascenso, siendo cada ascenso la posible formación de cada capa y así sucesivamente, a este fenómeno se le denomina adsorción cooperativa (Giles *et al.*, 1974; Barranco Barreto y García Alborante, 2015). En el caso de la zeolita natural el comportamiento presenta similitud con la forma tipo “L” del grupo 4, donde este comportamiento se debe a que la pendiente cae constantemente con el aumento de la concentración hasta presentar una forma cóncava, esta forma se refiere a la disminución de los sitios activos (Giles *et al.*, 1974; Limousin *et al.*, 2007).

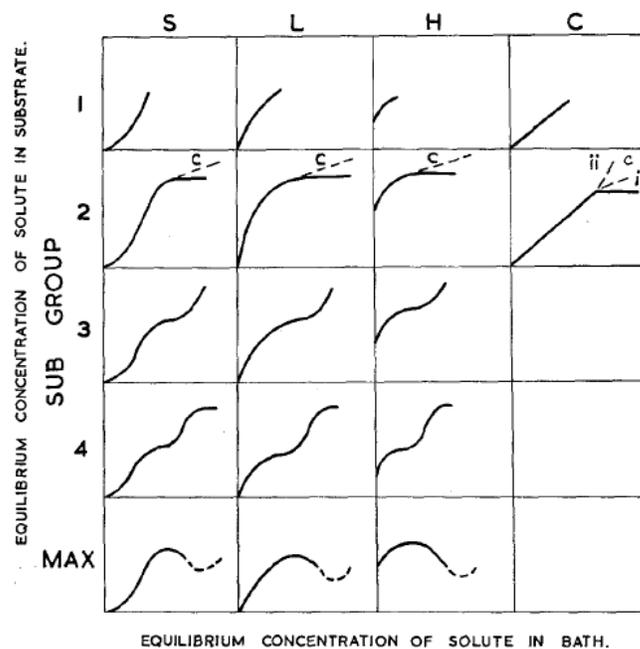


Figura 7. 14. Clasificación de isotermas propuesta por Braunuer (Giles *et al.*, 1974)

Se utilizaron los modelos Langmuir y Freundlich para describir las isotermas de adsorción. Primero se linealizaron ambos sistemas con el modelo de Langmuir. La linealización de la zeolita natural (Figura 7.15), proporcionó una capacidad máxima de

adsorción ( $q_{max}$ ) de 0.30 mg/g, una constante ( $b$ ) de 0.19 L/mg y coeficiente de regresión ( $R^2$ ) de 0.811.

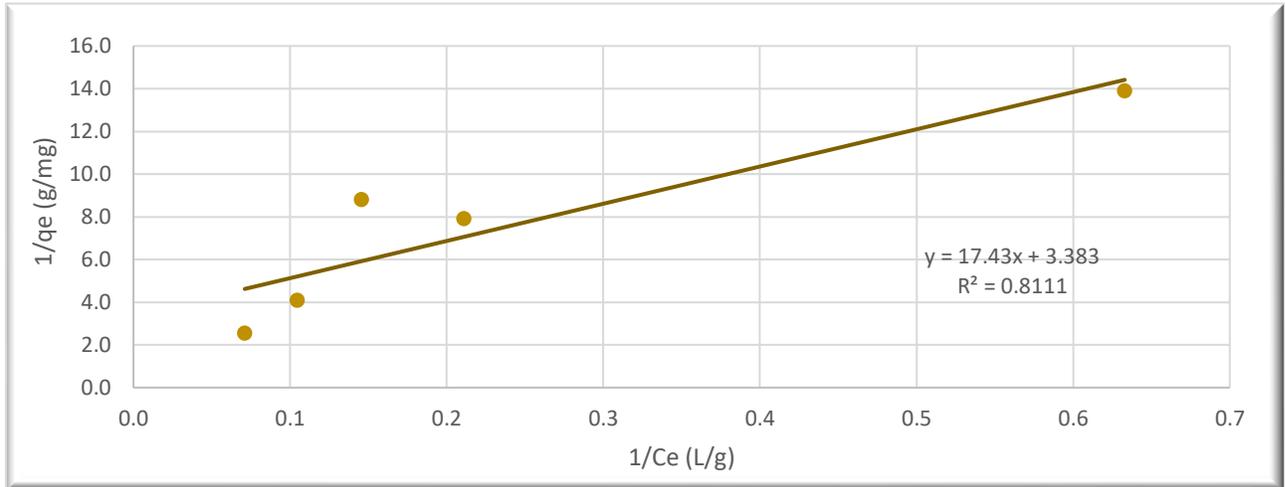


Figura 7. 15. Modelo de Langmuir para la zeolita natural

Mientras que la zeolita modificada (Figura 7.13) proporcionó una capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ) de 0.49 mg/g y una constante de Langmuir ( $b$ ) de 0.33 L/mg, además la forma lineal mostrada en la Figura 7.16 da un coeficiente de regresión ( $R^2$ ) es de 0.934.

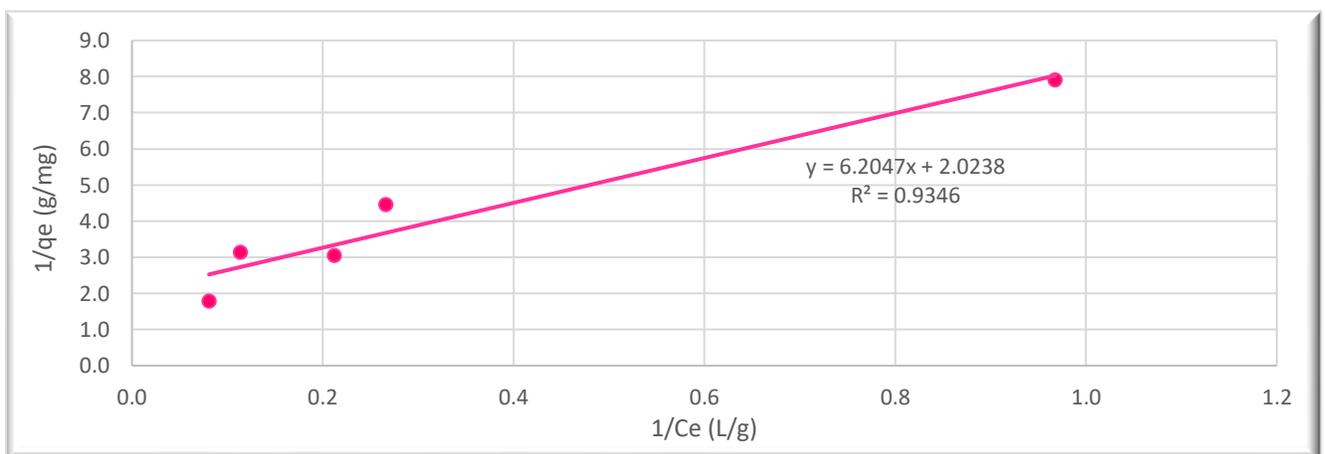


Figura 7. 16. Modelo de Langmuir para la zeolita modificada

Como se puede ver en las Figuras 7.15 y 7.16 se presentaron fluctuaciones, para la zeolita modificada se sugiere que este comportamiento ocurre por el intercambio entre los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{F}^-$ , provocando una competencia por los sitios activos de la zeolita, mientras que para la zeolita natural se debe a la interacción débil que existe entre la superficie de la zeolita y el contaminante. Para finalizar en la Tabla 7.3 se muestran las constantes de Langmuir para ambas zeolitas, mismas que confirman que éstas no se ajustaron al modelo de Langmuir. Cabe mencionar que la isoterma de Langmuir corresponde cuando la superficie es homogénea en monocapa.

Tabla 7. 3. Constantes de la isoterma de Langmuir

<b>Zeolita</b>	<b>b (L/mg)</b>	<b><math>q_{max}</math> (mg/g)</b>	<b><math>R^2</math></b>
Natural	0.19	0.30	0.81
Modificada	0.33	0.49	0.93

El ajuste realizado a zeolita natural con el modelo de Freundlich (Figura 7.17) proporcionó una constante de adsorción (K) de 0.04 L/mg y una intensidad de adsorción ( $1/n$ ) de 0.72, Sin embargo, el coeficiente de regresión ( $R^2$ ) es de 0.825.

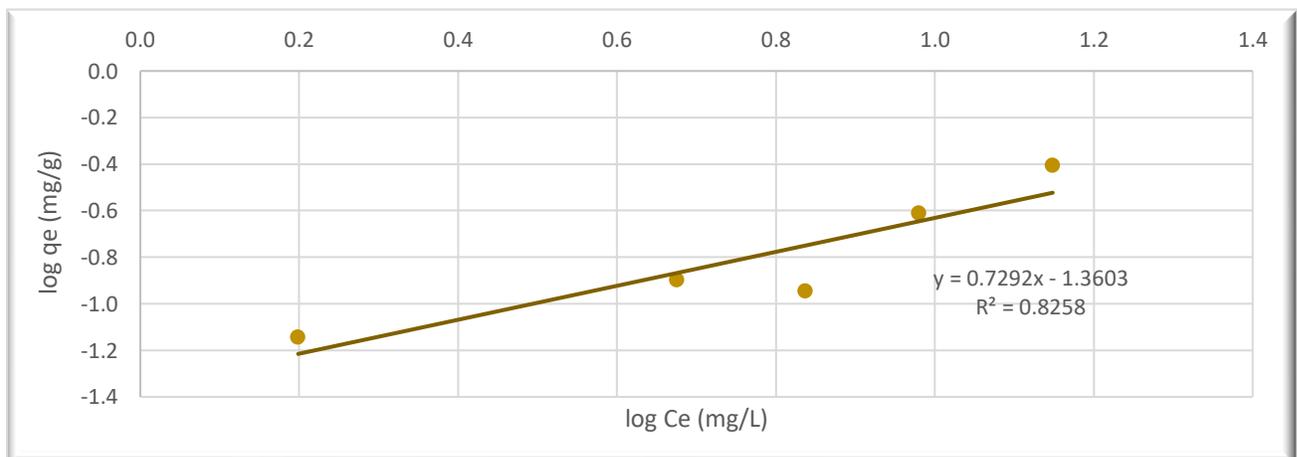


Figura 7. 17. Modelo de Freundlich para la zeolita natural

Ahora bien, la Figura 7.18 presenta la zeolita modificada con el modelo Freundlich, se obtuvo una constante de adsorción (K) de 0.12 L/mg y una intensidad de adsorción (1/n) de 0.57, por lo que al ser cercano a cero indica que hay más heterogeneidad en la superficie. Además, el coeficiente de regresión ( $R^2$ ) es de 0.914.

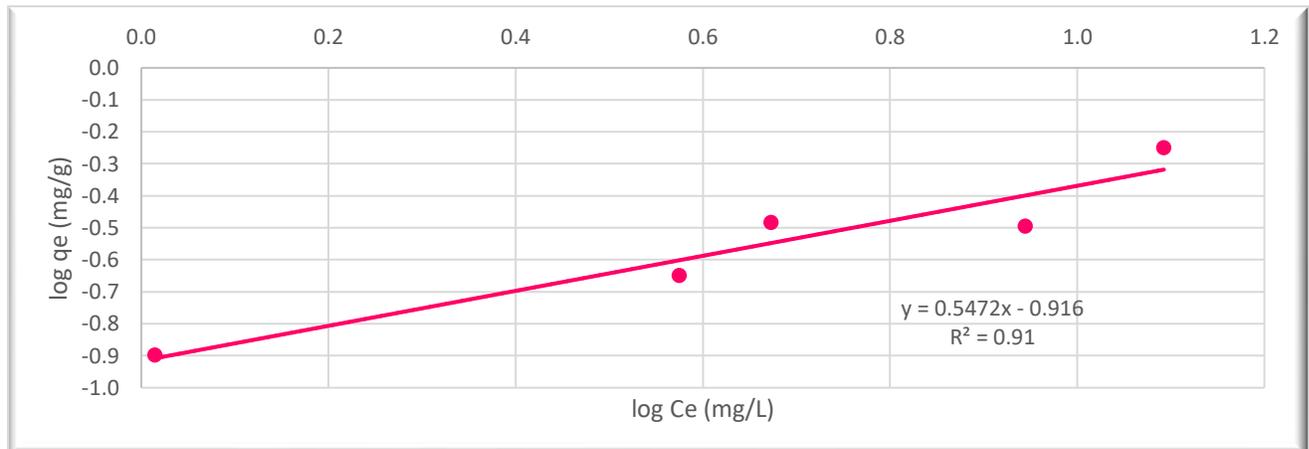


Figura 7. 18. Modelo de Freundlich para la zeolita modificada

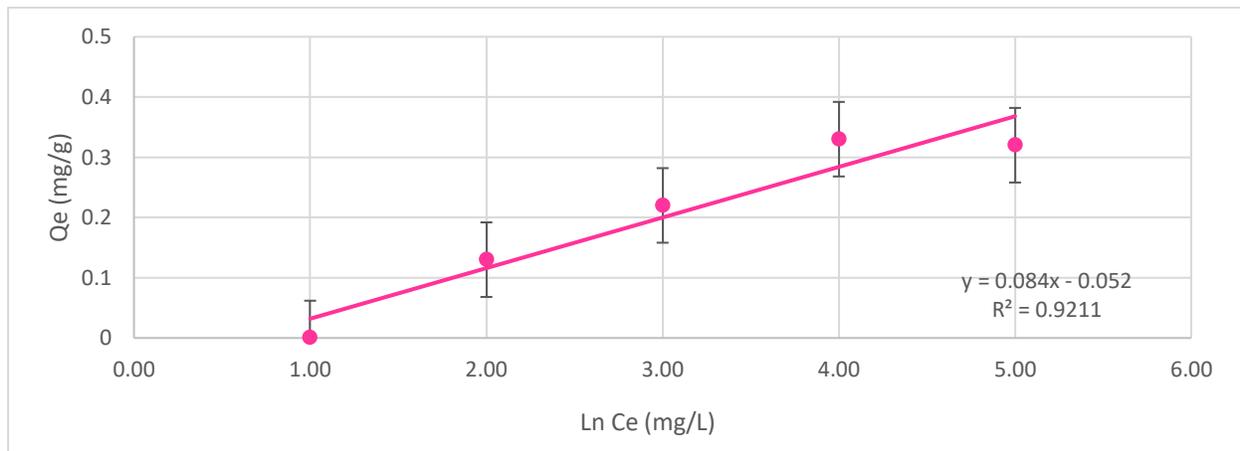
Como se puede observar en las Figuras 7.17 y 7.18 este modelo también presenta fluctuaciones, alejándose de su comportamiento lineal, debido a los diferentes fenómenos presentes durante la adsorción, adicionalmente a estos factores se puede atribuir que para el caso de la zeolita modificada ésta presenta un área superficial que no fue cubierta en su totalidad con hidróxidos de hierro, es decir, la modificación realizada superficialmente al material adsorbente no fue homogénea, lo que afecta en el proceso de adsorción. Cabe destacar que este modelo es utilizado en adsorción por multicapa, aunque en una superficie heterogénea. En la Tabla 7.4 se encuentran los valores de  $R^2$  de cada una de isothermas linealizadas con este modelo, los cuales son relativamente bajos, por ello se puede considerar que el comportamiento de la adsorción no se ajusta a las isothermas propuestas.

Tabla 7. 4. Constantes de la isoterma de Freundlich

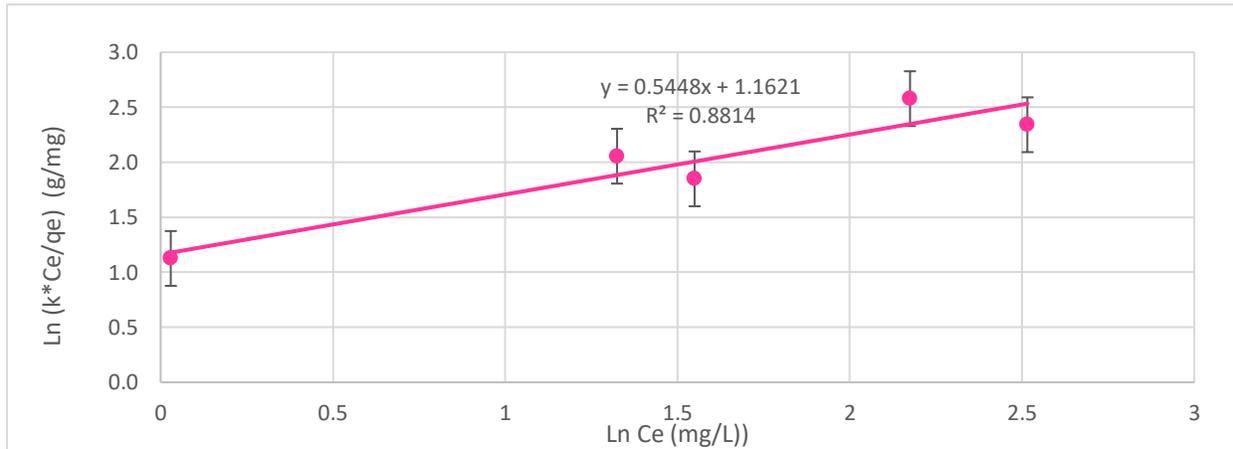
<b>Zeolita</b>	<b>1/n</b>	<b>K (mg/g)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<i>Natural</i>	0.72	0.04	0.82
<i>Modificada</i>	0.57	0.12	0.91

Debido a que los dos modelos utilizados no se ajustaron al comportamiento de la adsorción de la zeolita natural y modificada, se optó por revisar otros que han sido utilizados en sistemas sólido (por ejemplo, zeolita) - líquido (medio contaminante). Los modelos utilizados fueron Temkin, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich (Benchikh *et al.*, 2021; Akafu *et al.*, 2019; Kuntari, 2021) para los cuales se obtuvieron los resultados mostrados Figura 7.19.

1)



2)



3)

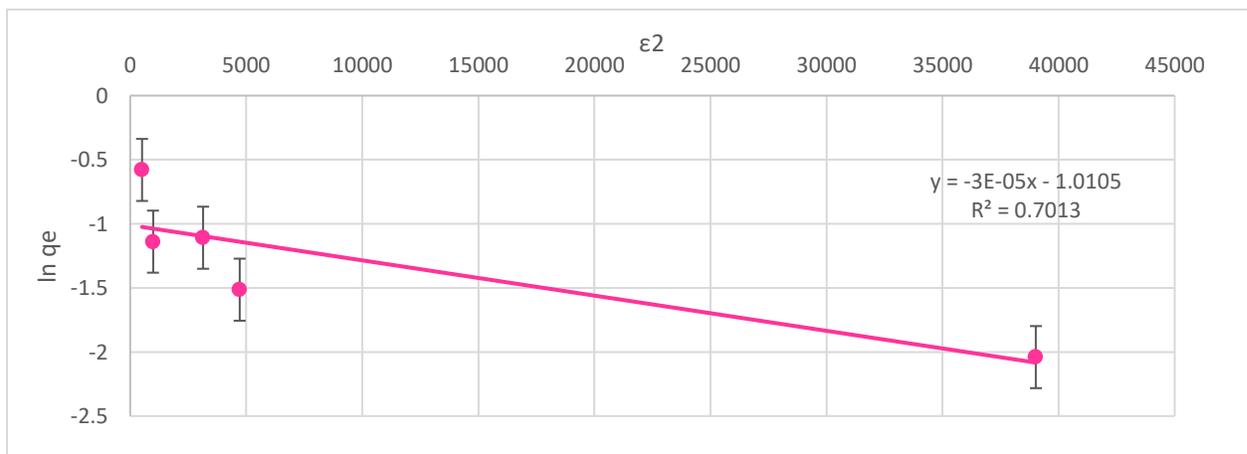


Figura 7. 19. Otros modelos de adsorción, 1) Temkin; 2) Redlich- Peterson y 3) Dubinin-Radushkevich

En la Tabla 7.5 se encuentran resumidos los valores de  $R^2$ . Como se puede observar ninguno de los modelos revisados se ajustaron a los datos obtenidos en la adsorción con zeolita modificada. A pesar de que valor más alto fue el de la isoterma Temkin, no se considera una  $R^2$  aceptable para describir el comportamiento.

Tabla 7. 5. Resumen de los valores de correlación,  $R^2$ , para los modelos de isotermas Temkin, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich

<b>Modelo</b>	<b><math>R^2</math></b>
<i>Temkin</i>	0.92
<i>Redlich-Peterson</i>	0.88
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	0.70

### 7.5 Experimentos de remoción de $F^-$ en columnas

Para las pruebas en columna se ocupó el diseño experimental plasmado en la tabla 6.1, éste constaba de 3 columnas de adsorción, la primera y la segunda fueron empacadas con zeolita modificada, pero funcionaron con diferente tipo de agua (sintética y subterránea) y la tercera estaba empacada con zeolita natural y funcionó con agua subterránea, cada columna se hizo por duplicado. El agua subterránea tenía una concentración inicial de 0.68 mg  $F^-$ /L por lo que con base a los resultados obtenidos en la sección 6.5 y 6.6 ésta se ajustó hasta tener una concentración de 5 mg  $F^-$ /L, por lo consiguiente el agua sintética se ajustó a esta misma concentración, además ésta se ajustó al pH natural del agua subterránea (7.5 unidades). El flujo de agua se estableció aproximadamente en de 0.5 L/día, mediante un sistema en continuo.

Se tomaron muestras del efluente de las columnas diariamente durante 13 días (tiempo máximo en el que tuvo un buen funcionamiento las zeolita). Éstas se usaron para medir pH y  $F^-$ . En la figura 7.20 se presentan los resultados obtenidos en el tratamiento de agua sintética a través de columnas empacadas con zeolita modificada. Se observa que durante el primer día la concentración de  $F^-$  disminuyó de forma

importante (de 5 mg/L a 1.99 mg/L), posteriormente al segundo día se presentó una posible saturación y desorbio  $F^-$ , después de estos días existió mucha variación en la concentración del agua tratada. Como se puede ver en la Figura 7.20 existieron fluctuaciones en la concentración de  $F^-$ , posiblemente este comportamiento se debe a varios factores como la porosidad del material adsorbente, la heterogeneidad en zonas no recubiertas de la zeolita, puesto que probablemente las zonas no recubiertas fueron las que liberaron el  $F^-$ , y finalmente debido al intercambio iónico que podría existir entre el  $OH^-$  y el  $F^-$  (ecuación 9), además también se observan fluctuaciones en el valor de pH del efluente, pues el intercambio dinámico entre el adsorbente y el  $F^-$  podría a su vez liberar  $OH^-$  incrementando el pH en el agua variando en un rango de 6.98 y 8.13 unidades.

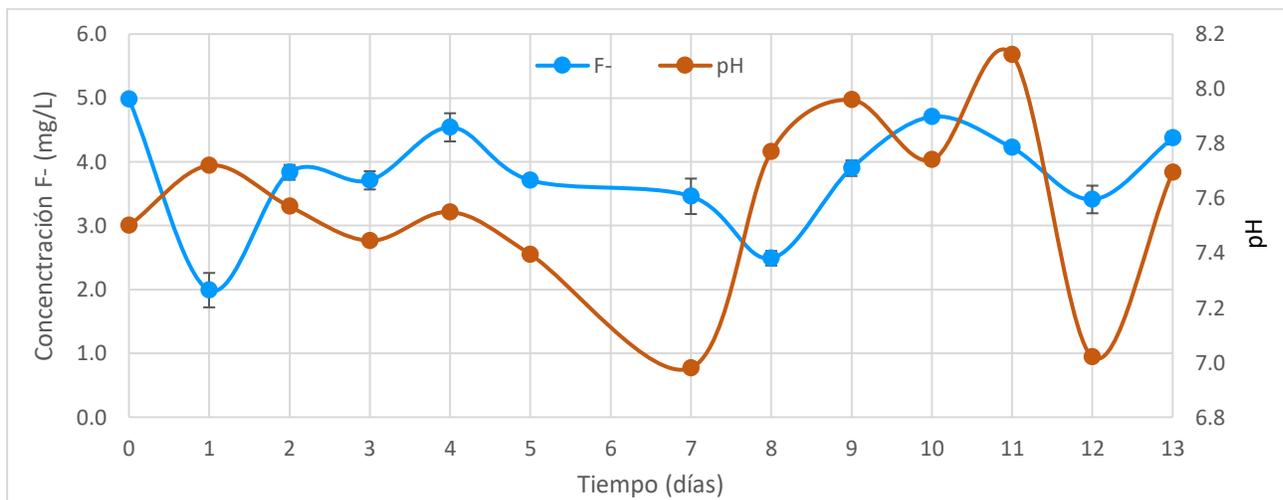


Figura 7. 20. Adsorción de  $F^-$  (agua sintética) con zeolita modificada

En la Figura 7.21 se muestran los resultados del sistema de tratamiento para agua subterránea mediante columnas empacadas con zeolita modificada, éstos son similares a los de la zeolita natural, lo que se debe a las características del material adsorbente, como anteriormente se mencionó. Aunque se ha encontrado que en el agua subterránea la remoción puede verse afectada por varios aniones coexistentes que compiten con los  $F^-$  por los sitios de adsorción, algunos de éstos son  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$  (Sarma *et al.*, 2020). Por otra parte, al igual que el caso anterior hubo

una variación en el pH, pero en este caso el rango fue de 7.48 a 8.38, esto se debe a la liberación e intercambio de los  $\text{OH}^-$ .

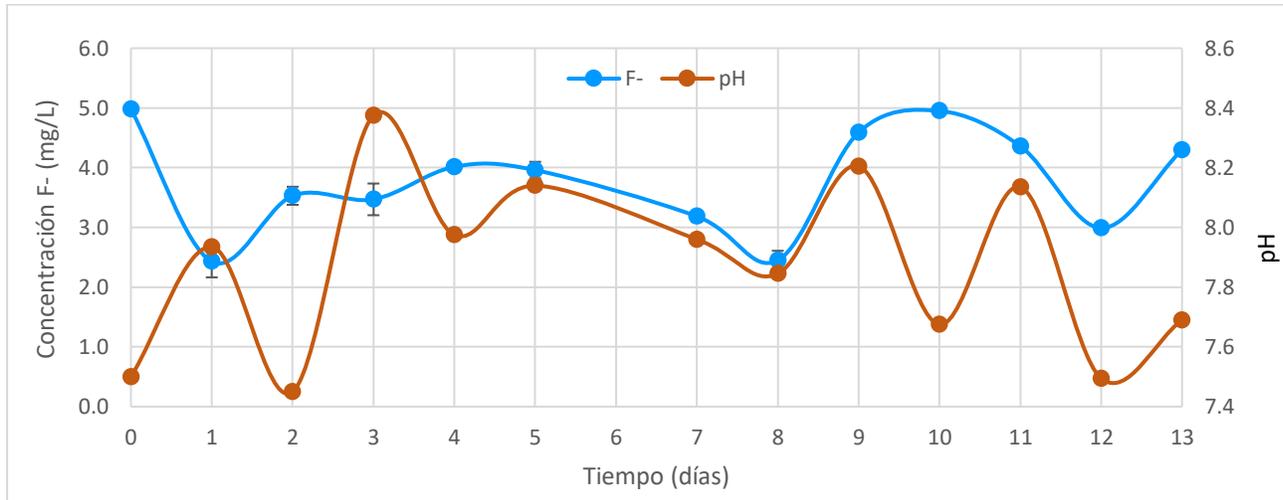


Figura 7. 21. Adsorción de  $\text{F}^-$  (agua subterránea) con zeolita modificada

En la Figura 7.22 se presentan los resultados de adsorción de  $\text{F}^-$  en agua subterránea con zeolita natural, se sabe que la zeolita natural tiene la capacidad de adsorber cationes (Choi, Yu y Han, 2016) y de acuerdo con los resultados de las pruebas anteriores se podría decir que además puede retener aniones, esto también se notó en esta prueba, puesto que en los primeros tres días existió una ligera remoción del contaminante, posteriormente de este tiempo es muy probable que los poros se hayan saturado y por ende la concentración de  $\text{F}^-$  en el efluente fue en aumento. En adición, es posible que el  $\text{F}^-$  adsorbido en la superficie de la zeolita natural después de un tiempo se haya liberado nuevamente hacia la solución, esto se atribuye a una débil fuerza electrostática entre la zeolita y el  $\text{F}^-$ . Cabe mencionar que estas columnas sólo se dejaron en funcionamiento por 8 días, tiempo en el cual la concentración de  $\text{F}^-$  permaneció casi constante e incluso mostró aumentos en la concentración de  $\text{F}^-$  en el efluente.

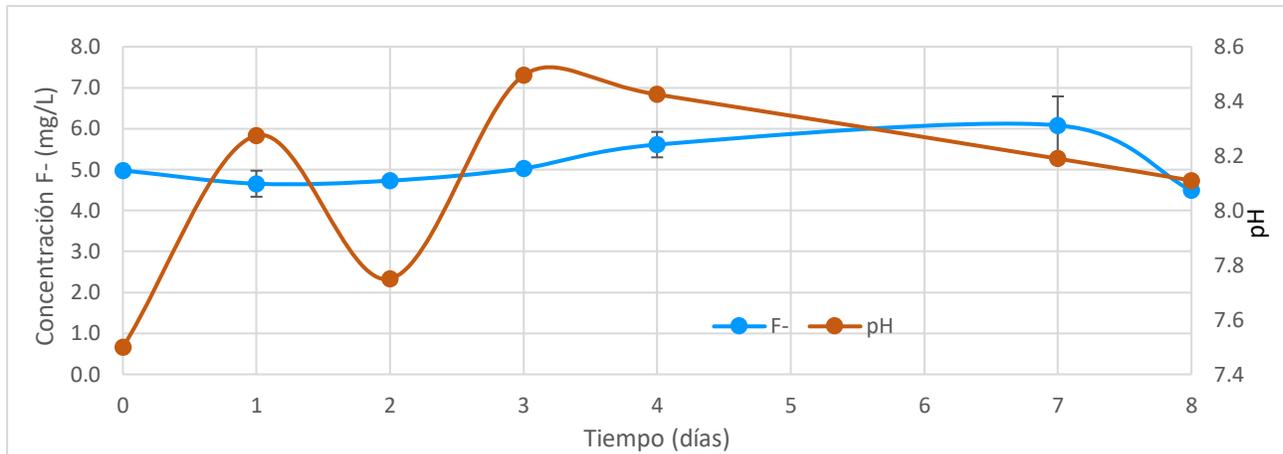


Figura 7. 22. Adsorción de F<sup>-</sup> (agua subterránea) con zeolita natural

En la Tabla 7.6 se muestra el día con la mayor eficiencia obtenida para cada una de las columnas, como se observa el mayor porcentaje de remoción se obtuvo con zeolita modificada como material adsorbente y utilizando agua sintética (60.20% de remoción), posteriormente con la zeolita modificada y agua subterránea (51.40% de remoción), mientras que la zeolita natural presentó la remoción más baja con 6.9% con agua subterránea.

Tabla 7. 6. Mayor porcentaje de remoción en las columnas de adsorción

Columna	Tiempo (días)	Concentración F <sup>-</sup> (mg/L)	Desviación estándar (mg/L)	% Remoción
1 (ZM) agua sintética	1	1.99	0.27	60.20
2 (ZM) agua subterránea	1	2.43	0.27	51.40
3 (ZN) agua subterránea	1	4.66	0.14	6.9

Finalmente, a pesar de la variabilidad los resultados mostrados en la figuras el sistema logró adsorber  $F^-$  y disminuir la concentración inicial, no obstante, para mejorar los porcentajes de remoción se sugiere aumentar el volumen en columnas (diámetro y longitud), ajuste de flujo y un monitoreo hasta agotar las columna.

## 7.6 Evaluación de la fitotoxicidad

En la prueba de viabilidad después de las 72 h se evaluó el crecimiento de la semilla en cada caja Petri, como se muestra en la Figura 7.23 la prueba tuvo una germinación de 80%, por lo tanto, el lote de semillas se consideró viable para las pruebas de fitotoxicidad.

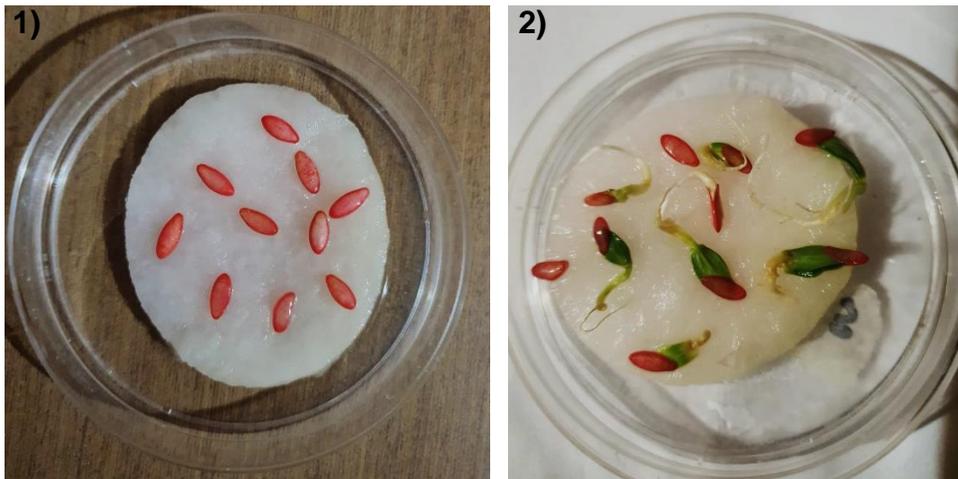


Figura 7. 23. Prueba de viabilidad con semillas de pepino, 1) 0 h, 2) 72 h

Después que las semillas pasaron las pruebas de viabilidad se realizaron las de fitotoxicidad. Una vez transcurridos los 4 días de prueba se contaron las semillas que germinaron en cada contenedor incluyendo la prueba testigo (Figura 7.24). Posteriormente se procedió a determinar el porcentaje de germinación relativa (PGR), mostrada en la tabla 7.10. Inmediatamente se midió la radícula de las semillas para determinar el Crecimiento de Radícula Relativo (CRR), así como se muestra en la Figura 7.25.

Como se puede percibir en las figuras anteriores la semilla no presentó algún daño visible ni en las hojas ni en la radícula. Para comprobar que efectivamente el efluente de la columna y su residuo (zeolita modificada) no ejercían algún daño en el crecimiento de la semilla de pepino se analizaron los resultados mostrados en la Tabla 7.7. Cabe mencionar que los datos detallados de la prueba se muestran en el ANEXO D.



*Figura 7. 24. Prueba de fitotoxicidad con semillas de pepino*



*Figura 7. 25. Medición de la radícula*

Tabla 7. 7. Resultados prueba fitotoxicidad (R1, réplica 1; R2, réplica 2 y R3, réplica)

	<b>Agua sintética</b>			<b>Agua subterránea</b>			<b>Agua potable y ZM</b>		
	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>
<i>Promedio de elongación (cm)</i>	4.0	5.2	4.8	4.4	4.5	3.4	5.6	5.1	3.7
<i>Desviación estándar de la elongación (cm)</i>	1.7	1.0	1.8	1.6	0.5	1.7	1.7	2.0	1.4
<i>Número de semillas germinadas</i>	8	8	8	8	9	7	9	9	9

Con base a los resultados obtenidos en el crecimiento de la radícula durante la prueba de fitotoxicidad se realizó un análisis estadístico para la prueba de normalidad de Shapiro Wilk (Tabla 7.8) mediante el software SPSS Statistics. Se encontró que los datos obtenidos no presentaban una distribución normal para la semilla con agua sintética y la semilla con agua subterránea puesto que el nivel de significancia es menor a 0.05.

Tabla 7. 8. Análisis estadístico Shapiro Wilk para prueba de normalidad

<b>Prueba</b>	<b>Estadístico</b>	<b>gl</b>	<b>Sig.</b>
<i>Semilla con agua sintética</i>	0.845	30	0.001
<i>Semilla con agua subterránea</i>	0.866	30	0.002
<i>Semilla con agua potable y ZMT</i>	0.952	30	0.194
<i>Testigo</i>	0.900	30	0.008

Posteriormente debido a que la distribución no fue normal se realizó una prueba no paramétrica, el análisis de Rho de Spearman, los resultados de esta prueba se muestra la Tabla 7.9.

*Tabla 7. 9. Prueba estadística Rho de Spearman para una distribución no paramétrica*

<b>Prueba</b>	<b>Coefficiente de correlación <math>r</math></b>
<i>Semilla con agua sintética</i>	0.43
<i>Semilla con agua subterránea</i>	0.59
<i>Semilla con agua potable y ZMT</i>	0.69
<i>Testigo</i>	1.000

Como se observó en la Tabla 7.9 estadísticamente el coeficiente de correlación se encuentra en un rango de 0.4 a 0.69. Por lo tanto, según la tabla de interpretación de Spearman (figura 7.26) que va en una escala de -1 a +1, los resultados al ser números positivos significan que existe una relación entre las pruebas, aunque dependiendo el valor es el grado de correlación, en este caso los datos se encuentran en la escala de 0.40 a 069 por esta razón se considera que existe una correlación moderadamente positiva entre los resultados de elongación de radícula de las pruebas mencionadas en la tabla 7.7 con respecto al testigo. En otras palabras, a pesar de que cada especie fue alimentada con diferente tipo de agua los resultados para el crecimiento y desarrollo de la semilla fueron muy similares. Ahora bien, a pesar de que el crecimiento es favorable la alimentación con agua contaminada con  $F^-$  puede presentar implicación en la toxicidad en la especie vegetal.

Valor del coeficiente <i>r</i> (positivo o negativo)	Significado
0,00 a 0,19	Correlación muy débil
0,20 a 0,39	Correlación débil
0,40 a 0,69	Correlación moderada
0,70 a 0,89	Correlación fuerte
0,90 a 1,00	Correlación muy fuerte

Figura 7. 26. Nivel de correlación de Rho Spearman (Canales Springett et al., 2013)

Finalmente, para el análisis de los resultados se utilizó la Tabla 2 de la norma NADF-020-AMBT-2011, aunque esta está enfocada en la evaluación de la calidad de la composta, en este caso se evaluó el agua (subterránea y sintética) como sustrato (Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2012). Se obtuvo un porcentaje un índice de germinación (IG) mayor al 85 % (Tabla 7.10). Es decir, como tuvieron mayor crecimiento y germinación que el testigo.

Tabla 7. 10. Determinación de madurez de la semilla de pepino

Muestra	IG
Semilla con agua sintética	153.48
Semilla con agua subterránea	140.51
Semilla con agua potable y zeolita modificada después del tratamiento (ZMT)	184.64

No obstante, cabe mencionar que la interpretación presenta una limitación puesto que como se mencionó anteriormente esta norma está orientada a composta. Además, a pesar de que el agua tratada y la ZMT permitieron el desarrollo y crecimiento de la semilla de pepino sin presentar efectos tóxicos visibles, se tendría que hacer otro estudio para valorar su toxicidad y de esta manera evaluar si la especie vegetal tiende acumular F en su tejido o en el fruto ya que el agua con la que se alimentó aún estaba contaminada (agua subterránea con 2.43 mg F/L y agua sintética con 1.99 mg F/L), de ser así no se recomendaría su uso ya que de acuerdo con la OMS el consumo de F por día no debe de ser mayor 1.5 mg en niños y de 5 mg en adultos, de lo contrario se pueden tener problemas en la salud humana.

## 8. Conclusiones

En el presente estudio se evaluó la eficiencia de remoción de  $F^-$  a través del método de adsorción utilizando zeolita natural y zeolita modificada superficialmente con óxidos de hierro. Cabe señalar que este mineral al encontrarse en abundancia en México es asequible y de menor costo en comparación con otros tratamientos que involucran el uso de membranas. Entre las conclusiones se encuentran las siguientes.

Se demostró que el protocolo de impregnación de Chmielewská y colaboradores (2017) permitió la modificación superficial de la zeolita natural y así mismo consiguió aumentar la presencia del Fe en ésta, aunque la presencia y distribución de los óxidos de hierro resultó heterogénea. Por lo tanto, esto implica un comportamiento de adsorción variable. Por lo consiguiente, se podría mejorar esta metodología para que la impregnación sea más homogénea.

Por otra parte, de acuerdo con los resultados obtenidos se determinó que el sistema tiende a alcanzar el equilibrio a las 24 horas a concentraciones relativamente bajas (2.3 y 6.0 mg  $F^-/L$ ). Además, se comprobó que a un pH de 5 unidades la eficiencia de remoción de  $F^-$  es mayor (36.67%) con una concentración inicial de 3 mg  $F^-/L$ , puesto que los aniones se adsorben mejor debido a la presencia de  $H^+$ . Cabe mencionar que los resultados sugieren que al aumentar la concentración inicial del contaminante el efecto del rendimiento de la desfluorización disminuye debido a la rápida saturación de los poros.

En las isotermas de adsorción se observó que el comportamiento para la zeolita natural y modificada no se ajustó a los modelos propuestos Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson y Dubinin-Radushkevich. En el caso de la zeolita modificada esto se debió a fluctuaciones, este comportamiento se sugiere que ocurre por el intercambio entre los iones  $OH^-$  y  $F^-$  y porque el área superficial no fue cubierta en su totalidad con hidróxidos de hierro, además que, con base en la literatura la isoterma formada presentó un comportamiento de adsorción cooperativa. Por otra parte, se comprobó

que la zeolita natural que por sí misma puede adsorber aniones, aunque después de cierto tiempo tiende a liberarlo. Por lo anterior se sugiere la impregnación de la zeolita.

En la evaluación del sistema por columnas se comprobó que el material puede adsorber los  $F^-$  en los dos tipos de agua. Aunque el agua subterránea contaminada con  $F^-$  puede presentar varios aniones que influyen en el sistema de tratamiento, es decir, que compiten con los iones  $F^-$  durante el proceso de adsorción, por lo que en la prueba con agua sintética se obtuvo una eficiencia de remoción de 60.20% durante el primer día, mientras que con agua subterránea alcanzó una remoción de 51.40%. Por otro lado, se observó que la zeolita natural al igual que en las otras pruebas pudo adsorber aniones, sin embargo, después de dos días el adsorbente tendía a liberar el anión aumentando así la concentración de éste en el agua tratada. Este hecho fue relacionada a una fuerza de atracción débil que tendía a liberar  $F^-$ . En los resultados anteriores existieron algunas limitaciones como el tamaño de las columnas ya que ello limitó la cantidad de adsorbente. Debido a lo anterior, se propone que para tratar agua subterránea y alcanzar la norma NOM-127-SSA1-1994 se tiene que aumentar la cantidad de material adsorbente debido a los aniones coexistentes en el agua, ya que como se observó después del segundo día se saturó la zeolita.

Por otra parte, en la prueba de fitotoxicidad se encontró que el agua tratada puede permitir el desarrollo de la semilla de pepino sin presentar efectos tóxicos visibles, es decir, la semilla de pepino logró asimilar los  $F^-$  permitiendo así su crecimiento al igual que la especie que tenía el residuo del tratamiento (zeolita modificada). Además, estadísticamente las pruebas presentaron una correlación moderada, es decir, los tamaños de elongación de las diferentes pruebas presentaron un grado de relación moderada. Sin embargo, se recomienda hacer otro estudio para evaluar si la especie retiene  $F^-$  en el tejido o fruto y así evitar problemas en la salud humana tras su consumo.

Finalmente se confirmó que la zeolita natural tipo Clinoptilolita modificada superficialmente con nanopartículas de óxidos de hierro tuvo la capacidad de remover  $F^-$  en agua subterránea que es destinada para el consumo humano, sin tener un efecto tóxico en la semilla de pepino. Por lo tanto, se cumplió con el objetivo. Sin embargo, para mejorar la eficiencia del adsorbente se recomienda perfeccionar el método de preparación para tener una impregnación más homogénea sobre la superficie de la zeolita. Además, cabe mencionar que, si se desea implementar en un tren de tratamiento de agua, se tendría que hacer otros estudios evaluando el efecto de la cantidad del material adsorbente, flujo y tiempo, en base a los resultados obtenidos en esta investigación. Aunando eso, se sugiere hacer un análisis previo en la caracterización del agua subterránea para conocer las especies químicas presentes y sus concentraciones, posterior a esto se podrá determinar la influencia de aniones coexistentes en el proceso de adsorción de  $F^-$ .

## Bibliografía

Adimalla, N. *et al.* (2020) 'Appraisal of groundwater quality for drinking and irrigation purposes in Central Telangana, India', *Groundwater for Sustainable Development*. Elsevier B.V., 10, p. 100334. doi: 10.1016/j.gsd.2020.100334.

Agarwal, S. *et al.* (2021) 'Genome-wide analysis of fluoride exporter genes in plants', *3 Biotech*. Springer, 11(3), p. 124. doi: 10.1007/s13205-021-02677-z.

Akafu, T., Chimdi, A. and Gomoro, K. (2019) 'Removal of Fluoride from Drinking Water by Sorption Using Diatomite Modified with Aluminum Hydroxide', *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2019, p. 11. doi: 10.1155/2019/4831926.

Al-Othman, Z. A. and Naushad, M. (2013) *Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*. Nova Scien. Hauppauge, New York. Available at: <http://bidi.uam.mx:2053/login.aspx?direct=true&db=e000xww&AN=570690&lang=es&site=eds-live&scope=site>.

Alarcón Herrera, M. T. *et al.* (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*. Elsevier B.V., 698, p. 134168. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134168.

Alimohammadi, M. *et al.* (2019) 'The efficiency of the electrocoagulation process in reducing fluoride: application of inductive alternating current and polarity inverter', *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(12), pp. 8239–8254. doi: 10.1007/s13762-019-02297-4.

Aloulou, H. *et al.* (2021) 'Removal of fluoride ions (F<sup>-</sup>) from aqueous solutions using modified Turkish zeolite with quaternary ammonium', *Environmental Technology*, 42(9), pp. 1353–1365. doi: 10.1080/09593330.2019.1668863.

Alvarado de la Peña, A. I. *et al.* (2010) 'Procesos fisicoquímicos para remoción de contaminantes en el agua', *Vid supra*. Durango, 2(1), pp. 45–47. Available at: <https://www.repositoriodigital.ipn.mx/bitstream/123456789/8213/1/PROCESOS...pdf> (Accessed: 3 November 2020).

Alver, A. (2019) 'Evaluation of conventional drinking water treatment plant efficiency according to water quality index and health risk assessment', *Environmental Science*

*and Pollution Research*. Springer Verlag, 26(26), pp. 27225–27238. doi: 10.1007/s11356-019-05801-y.

Arulmani, S., Anandan, S. and Ashokkumar, M. (2018) *Nanomaterials for Green Energy*. Universida, *Nanomaterials for Green Energy*. Universida. Edited by B. A. Bhanvase et al. Australia: Elsevier. doi: 10.1016/C2017-0-00368-3.

Bakatula, E. N. *et al.* (2017) 'The Removal of Arsenic and Uranium from Aqueous Solutions by Sorption onto Iron Oxide-Coated Zeolite (IOCZ)', *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(1), p. 5. doi: 10.1007/s11270-016-3190-7.

Banerjee, A., Singh, A. and Roychoudhury, A. (2020) 'Fluoride toxicity variably affects overall physiology and grain development in three contrasting rice genotypes, representing a potential biohazard', *Environmental Science and Pollution Research*. *Environmental Science and Pollution Research*, (28), pp. 40220–40232. doi: 10.1007/s11356-020-10604-7.

Barranco Barreto, H. and García Alborante, J. (2015) *Evaluación de la capacidad de adsorción del bagazo de coco y el olote de maíz para la remoción de cobre y plomo en aguas residuales*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Bejaoui, I., Mnif, A. and Hamrouni, B. (2014) 'Performance of Reverse Osmosis and Nanofiltration in the Removal of Fluoride from Model Water and Metal Packaging Industrial Effluent', *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. Taylor and Francis Inc., 49(8), pp. 1135–1145. doi: 10.1080/01496395.2013.878956.

Benchikh, I. *et al.* (2021) 'Adsorption of bromothymol blue (BTB) dye using four zeolites as adsorbent', *Kemija u industriji*, 70(5–6), pp. 243–250. doi: 10.15255/KUI.2020.052.

Beyer, L. (2004) *Química Inorgánica, Ariel Ciencia*. Edited by Editorial Ariel. Barcelona. Available at: <https://bidi.uam.mx:7137/es/ereader/bidiuam/48317> (Accessed: 21 September 2020).

Bohinc, T. *et al.* (2020) 'Natural versus synthetic zeolites for controlling the maize weevil (*Sitophilus zeamais*)', *Journal of Stored Products Research*. Elsevier Ltd, 88, p. 101639. doi: 10.1016/j.jspr.2020.101639.

Boischio, A. (2020) *Flúor en el agua de consumo, Organización Panamericana de la Salud Organización Mundial de la Salud*. Available at:

[https://www.paho.org/hq/index.php?option=com\\_content&view=article&id=8193:2013-fluor-agua-consumo&Itemid=39798&lang=es](https://www.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=8193:2013-fluor-agua-consumo&Itemid=39798&lang=es).

Bombuwala Dewage, N. *et al.* (2018) 'Fast nitrate and fluoride adsorption and magnetic separation from water on Alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersed on Douglas fir biochar', *Bioresource Technology*. Elsevier, 263(January), pp. 258–265. doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.001.

Boubakri, A. *et al.* (2014) 'Fluoride removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation: Theoretical and experimental studies', *Environmental Science and Pollution Research*. Springer Verlag, 21(17), pp. 10493–10501. doi: 10.1007/s11356-014-2858-z.

Boukhris, A. *et al.* (2015) 'Changes in mesophyll element distribution and phytometabolite contents involved in fluoride tolerance of the arid gypsum tolerant plant species *Atractylis serratuloides* Sieber ex Cass. (Asteraceae)', *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), pp. 7918–7929. doi: 10.1007/s11356-014-3957-6.

Boussouga, Y. A., Richards, B. S. and Schäfer, A. I. (2020) 'Renewable energy powered membrane technology: System resilience under solar irradiance fluctuations during the treatment of fluoride rich natural waters by different nanofiltration/reverse osmosis membranes', *Journal of Membrane Science*. Elsevier B.V., 617, p. 118452. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118452.

Brime Beteta, B. (2002) *Desarrollo y caracterización farmacotécnica y de nuevas formulaciones parenterales de anfotericina B*. Universidad Complutense de Madrid. Available at: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/4406/1/T26280.pdf>.

Canales Springett, A. W. *et al.* (2013) 'Respuesta de la regeneración natural de la *Uncaria tomentosa* (Willd) D.C. "Uña de gato", al efecto de la luz en ecosistemas boscosos primarios intervenidos dentro del Bosque Nacional Alexander Von Humboldt, Pucallpa - Perú', *SciELO*, 12(2). Available at: [http://dev.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=s1726-22162013000200005&lng=pt&nrm=iso](http://dev.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s1726-22162013000200005&lng=pt&nrm=iso).

Carballo, L. (2017) *Preparación de catalizadores*; Universidad Nacional de Colombia. Available at: <https://es.scribd.com/document/374466904/Preparacion-de>

Catalizadores-Solidos.

Castañeda Juárez, M. *et al.* (2019) 'Synthesis of TiO<sub>2</sub> catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 380, p. 111834. doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.04.045.

Chao, C. *et al.* (2019) 'Volcanic rock based ceramsite adsorbent for highly selective fluoride removal: function optimization and mechanism', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. John Wiley and Sons Ltd, 94(7), p. jctb.6014. doi: 10.1002/jctb.6014.

Chester, A. W. and Derouane, E. G. (2010) *Zeolite characterization and catalysis: A tutorial*. 5th edn, *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*. 5th edn. USA: Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-1-4020-9678-5.

Chmielewska, E. *et al.* (2017) 'Structure investigation of nano-FeO(OH) modified clinoptilolite tuff for antimony removal', *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, pp. 222–233. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.04.022.

Choi, A. H. *et al.* (2018) 'Maxillofacial bioceramics in tissue engineering: Production techniques, properties, and applications', in Woodhead Publishing (ed.) *Fundamental Biomaterials: Ceramics*. 1st edn. Australia: Elsevier, pp. 63–93. doi: 10.1016/B978-0-08-102203-0.00003-2.

Choi, H., Yu, S. and Han, K. (2016) 'Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Elsevier B.V., 63, pp. 482–489. doi: 10.1016/j.jtice.2016.03.005.

Clímaco Patrocínio, D. *et al.* (2019) 'Concentration effect and operational parameters on electrodialysis reversal efficiency applied for fluoride removal in groundwater', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier Ltd, 7(6). doi: 10.1016/j.jece.2019.103491.

Comisión Estatal del Agua de Guanajuato. (2016) *Pozos y agua subterránea, Disponibilidad y gestión*. Available at:

[http://agua.guanajuato.gob.mx/disponibilidad\\_2.php](http://agua.guanajuato.gob.mx/disponibilidad_2.php) (Accessed: 21 October 2020).

CONAGUA (2016) *Anexo técnico del programa de agua potable, alcantarillado y saneamiento (PROAGUA)*. México. Available at: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/106043/ATECPROAGUAURBANO2016MOR.pdf> (Accessed: 27 October 2020).

CONAGUA (2019) *Calidad de agua subterránea 2012-2019, Gobierno de México*. México. Available at: <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>.

Corral Capulin, N. G. *et al.* (2019) *Adsorbentes modificados con óxidos de hierro y aluminio para la remoción de iones fluoruro de soluciones acuosas y agua de consumo humano*, Elsevier. Available at: <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/98835> (Accessed: 27 February 2020).

Daković, A., Trgo, M. and Langella, A. (2014) *Zeolite 2014*. 9th edn, *9th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. 9th edn. Belgrade, Serbia: Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials. doi: 10.1016/0301-6226(95)90054-3.

Damtie, M. M. *et al.* (2019) 'Removal of fluoride in membrane based water and wastewater treatment technologies: Performance review', *Journal of Environmental Management*. Academic Press, 251, p. 109524. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109524.

Darlington, N. J., Oke, E. O. and Eloga, M. O. (2021) 'Synthesis and characterization of zeolite Y from Ukpok clay from Anambra State, Nigeria', *Acta Technica Corviniensis*, pp. 105–110. Available at: <https://eds.uam.elogim.com//eds/detail/detail?vid=0&sid=c0464799-7ba7-40b3-b63d-13ffc3813f75%40sessionmgr103&bdata=Jmxhbm9ZXMmc2l0ZT1lZHMtbGl2ZSZy29wZT1zaXRI#db=a9h&AN=151945107> (Accessed: 5 November 2021).

Dey, T. (2012) 'Adsorption', in *Everything You Need to Know About the Basics of Surface Adsorption*. 1st edn. BrainMass Inc, pp. 7–9. Available at: <https://eds.p.ebscohost.com/eds/ebookviewer/ebook/ZTAwMHh3d19fNTI5NzgxX19BTg2?sid=e50dbcc9-9916-4d95-b4d1-9d8e17d63bfa@redis&vid=2&hid=/&format=EB> (Accessed: 20 October 2020).

Dhanasekaran, P. and Sahu, O. (2020) 'Arsenate and fluoride removal from

groundwater by sawdust impregnated ferric hydroxide and activated alumina (SFAA)', *Groundwater for Sustainable Development*. Elsevier B.V., 12, p. 100490. doi: 10.1016/j.gsd.2020.100490.

Dhawane, S. H. *et al.* (2018) 'Insight into Optimization, isotherm, kinetics, and thermodynamics of fluoride adsorption onto activated alumina', *Environmental Progress & Sustainable Energy*. John Wiley and Sons Inc., 37(2), pp. 766–776. doi: 10.1002/ep.12814.

Dubey, S., Agarwal, M. and Gupta, A. B. (2018) 'Experimental investigation of Al-F species formation and transformation during coagulation for fluoride removal using alum and PACl', *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 266, pp. 349–360. doi: 10.1016/j.molliq.2018.06.080.

Echeverri, D. A., Rios, L. A. and Marin, J. M. (2010) 'Hidrogenación de Metil Oleato con Catalizadores de Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Método Sol-gel vs Impregnación', *Información tecnológica*. Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), 21(3), pp. 77–86. doi: 10.4067/s0718-07642010000300009.

Ecología y Agua del Noroeste (2011) *Potabilizadora Veta Colorada, Eyaño*. Available at: <https://ecologiayagua.com/potabilizadora-veta-colorada.html> (Accessed: 11 February 2021).

Enrique Montoya, A. R. (2015) *Estudio de la remoción de arsénico (As) por medio de la adsorción utilizando nanomateriales*. Universidad de Sonora. Available at: <http://repositorioinstitucional.uson.mx/bitstream/unison/1768/1/enriquezmontoyaanaroselal.pdf>.

Fawell, J. *et al.* (2006) *Fluoride in Drinking water, Publishing London Seatile*. Edited by World Health Organization. London: IWA Published. Available at: <http://www.who.int/bookorders> (Accessed: 4 March 2020).

Focarete, M. L. and Tampieri, A. (2018) *Core-shell nanostructures for drug delivery and theranostics: Challenges, strategies, and prospects for novel carrier systems*. 1st edn, *Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics: Challenges, Strategies, and Prospects for Novel Carrier Systems*. 1st edn. Elsevier Inc. doi: 10.1016/C2016-0-03458-7.

Fondo para la Comunicación y la Educación Ambiental A.C. (2015) *Agua potable de Guanajuato, contaminada por arsénico y flúor, Agua potable en Guanajuato*. Available at: <https://agua.org.mx/agua-potable-de-guanajuato-contaminada-por-arsenico-y-fluor/> (Accessed: 5 October 2020).

Foo, K. Y. and Hameed, B. H. (2010) 'Insights into the modeling of adsorption isotherm systems', *Chemical Engineering Journal*, 156(1), pp. 2–10. doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

García Franco, R. *et al.* (2018) 'Adsorption of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> Y CH<sub>4</sub> on narrow pore natural zeolites', *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 34(4), pp. 685–696. doi: 10.20937/RICA.2018.34.04.10.

García Hoyos, F., García Camba de la Muela, J. M. and Barbería Leache, E. (2007) *Eliminación renal de flúor tras la aplicación de productos tópicos fluorados utilizados en la prevención de caries dental en el niño*, Universidad Complutense. Universidad Complutense de Madrid. Available at: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/7521/1/T29731.pdf>.

García Ruiz, J. M. (2020) *Tecnología CSIC para eliminar el flúor del agua potable en zonas rurales de Etiopía*, Fundación descubre. Available at: <https://krystala.fundaciondescubre.es/mundo-krystala/tecnologia-csic-para-eliminar-el-fluor-del-agua-potable-en-zonas-rurales-de-etiopia/>.

Giles, C. H., Smith, D. and Huitson, A. (1974) 'A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical', *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), pp. 755–765. doi: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.

Gmar, S. *et al.* (2015) 'Desalination and Defluoridation of Tap Water by Electrodialysis', *Environmental Processes*. Springer Basel, 2(2), pp. 209–222. doi: 10.1007/s40710-015-0112-4.

Grueso Dominguez, M. C. *et al.* (2019) 'Estado del arte: desalinización mediante tecnologías de membrana como alternativa frente al problema de escasez de agua dulce', *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. Universidad de Medellín, 18(35), pp. 69–89. doi: 10.22395/rium.v18n35a5.

Grzegorzek, M. and Majewska-Nowak, K. (2018) 'The use of micellar-enhanced

ultrafiltration (MEUF) for fluoride removal from aqueous solutions', *Separation and Purification Technology*. Elsevier, 195, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.seppur.2017.11.022.

Guzmán Soria, E. *et al.* (2009) 'Consumo de agua subterránea en guanajuato, México', *Agrociencia*, 43(7), pp. 749–761. Available at: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1405-31952009000700009](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-31952009000700009).

Hernández, K., Beltrán, M. and Labastida, I. (2018) *Adsorción de zinc en soluciones acuosas con nanopartículas de goethita*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Holguí, R. (2019) *Construirán 5 plantas para purificar el agua*, *El Heraldo de Chihuahua*. Available at: <https://www.elheraldodechihuahua.com.mx/local/construiran-5-plantas-para-purificar-el-agua-3321820.html> (Accessed: 27 October 2020).

Huízar Álvarez, R., Carrillo Rivera, J. and Juárez, F. (2016) 'Fluoruro en el agua subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México', *Investigaciones Geográficas*. Instituto de Geografía, (90), pp. 40–58. doi: 10.14350/rig.47374.

Imai, Y., Konishi, M. and Kawakami, T. (2019) 'Removing arsenic and fluoride from hot spring water by electrolysis', *International Journal of GEOMATE*, 17(62), pp. 71–76. doi: 10.21660/2019.62.4824.

INEGI (2020) *Guanajuato, Información por entidades*. Available at: <http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/gto/default.aspx?tema=me&e=11> (Accessed: 5 October 2020).

Inglezakis, V. J. and Pouloupoulos, S. G. (2006) *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*. Elsevier. Available at: <https://book.lat/book/502106/c9618d>.

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (2014) *El IMTA supervisa la construcción de un prototipo de planta potabilizadora móvil para el ejército mexicano*, *iagua*. Available at: <https://www.iagua.es/noticias/mexico/imta/14/11/24/imta-supervisa-construccion-prototipo-planta-potabilizadora-movil> (Accessed: 27 October 2020).

Instituto Mexicano del Petróleo, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales and Instituto Nacional de Ecología (2006) 'Análisis toxicológicos de semillas', in *Manual*

*de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados*. México, pp. 163–167.

Ismail, I. *et al.* (2020) 'Phase, morphological, and magnetic properties of iron oxide nanoparticles extracted from mill scale waste and its surface modification with CTAB surfactant', *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(2), pp. 729–743. doi: 10.1007/s41779-019-00391-x.

Jaén, J. A. *et al.* (2011) 'Caracterización de la patina protectora del acero patinable ASTM A709 HPS 70W del puente centenario', *Tecnociencia*, 13(2), pp. 81–99.

Junta de Agua Potable, Drenaje, A. y S. del M. de I. (2020) *Potabilizadoras garantizan agua segura*, *Japami*. Available at: <https://www.japami.gob.mx/potabilizadoras-garantizan-agua-potable-y-segura/>.

Kalenik, M. and Chalecki, M. (2019) 'Investigations on the effectiveness of wastewater purification in medium sand with assisting clinoptilolite layer', *Environment Protection Engineering*, 45(2), pp. 117–126. doi: 10.37190/EPE190208.

Keri, R. S. *et al.* (2011) 'Application of the electro dialytic pilot plant for fluoride removal', *Journal of Water Chemistry and Technology*, 33(5), pp. 293–300. doi: 10.3103/S1063455X11050043.

Khan, Ibrahim, Saeed, K. and Khan, Idrees (2019) 'Nanoparticles: Properties, applications and toxicities', *Arabian Journal of Chemistry*. Elsevier B.V., 12(7), pp. 908–931. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.

Kichana, E., Minyila, S. and Quarcoo, G. (2019) *The lethal effect of groundwater fluoride on the germination and growth of seeds and plants of corn (Zea mays) and rice (Oryza sativa)*. Ann Arbor: Sociedad Internacional de Investigación sobre el Fluoruro. Available at: <http://eds.a.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=3&sid=cb3ed5fd-7b72-480f-acbd-2c34863fd78b%40sdc-v-sessmgr02&bdata=JmxhbmMc9ZXMmc2l0ZT1lZHMtbGl2ZSZzY29wZT1zaXRl#AN=138542338&db=edb> (Accessed: 2 November 2020).

Kimambo, V. *et al.* (2019) 'Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation – State of the art', *Groundwater for Sustainable Development*, 9, p. 100223. doi: 10.1016/j.gsd.2019.100223.

KK, S. *et al.* (2018) 'Magnetic nanoparticles as an effective adsorbent for removal of fluoride a review', *MOJ Ecology & Environmental Sciences*. MedCrave Group, LLC, 3(3), pp. 207–210. doi: 10.15406/mojes.2018.03.00088.

Kozin, N. Y. *et al.* (2020) 'Thermodynamic properties of synthetic zeolite – Mordenite', *Thermochimica Acta*. Elsevier B.V., 688, p. 178600. doi: 10.1016/j.tca.2020.178600.

Kulkarni, S. K. (2015) *Nanotechnology: Principles and Practices*. 3rd edn, *Nanotechnology: Principles and Practices*. 3rd edn. Pune: Springer International Publishing. doi: 10.1007/978-3-319-09171-6.

Kuntari, K. (2021) 'Kinetic and isotherm studies of nitrate adsorption in salt water using modified zeolite', *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. Diponegoro University, 16(2), pp. 286–292. doi: 10.9767/BCREC.16.2.10312.286-292.

De la Garza Rodríguez, I. M. *et al.* (2017) 'Importancia del fluoruro y el uso de quimiosensores para su determinación', *CienciAcierta*, pp. 23–35. Available at: <https://www.indiawaterportal.org/articles/how-poison-deep-leaving-assam-villagers-crippled>.

Labastida Nuñez, I. *et al.* (2017) 'Limestone as a sustainable remediation option for water contaminated with fluoride', *Journal of Geochemical Exploration*, 183, pp. 206–213. doi: 10.1016/j.gexplo.2016.12.001.

Labastida Nuñez, I., Velasco Perez, M. and Alvarez Dosamante, K. G. (2019) 'Clinoptilolite modified by calcium and hydroxyl ions for removal of fluoride from aqueous solution', *Journal of Physics: Conference Series*, 1221, p. 012064. doi: 10.1088/1742-6596/1221/1/012064.

Lacson, C. F. Z., Lu, M. C. and Huang, Y. H. (2021) 'Fluoride containing water: A global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management -An overview', *Journal of Cleaner Production*. Taiwán: Elsevier Ltd, 280(1), p. 124236. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124236.

Lara, M. M. and Mota Rodriguez, C. (2015) 'Conociendo a la tortuga Carey (*Eretmochelys imbricata*, Linneaus 1766) del Pacífico, Atlántico e Índico', *Bioma*, 28(3), pp. 6–17.

Lara Rodriguez, C., Velasco Pérez, M. and Beltrán Villavicencio, M. (2015) *Oxidación*

*de materia orgánica en agua residual mediante un sistema fenton con clinoptilolita.* Universidad Autónoma Metropolitana.

Li, J., Wu, Q. and Wu, J. (2016) 'Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods', in *Handbook of Nanoparticles*. Cham: Springer International Publishing, pp. 295–328. doi: 10.1007/978-3-319-15338-4\_17.

Limousin, G. *et al.* (2007) 'Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement', *Applied Geochemistry*, 22(2), pp. 249–275. doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.

Liu, L. *et al.* (2016) 'One-step synthesis of magnetic iron–aluminum oxide/graphene oxide nanoparticles as a selective adsorbent for fluoride removal from aqueous solution', *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 6(13), pp. 10783–10791. doi: 10.1039/C5RA23676B.

López F., R. (2009) *Catalizadores Sólidos, Universidad del País Vasco Moodle*. Vasco. Available at: [https://ocw.ehu.eus/file.php/95/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias\\_tema\\_06.pdf](https://ocw.ehu.eus/file.php/95/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias_tema_06.pdf).

López Paraguay, M. Z. (2013) *Adsorción de arsénico y fluoruros en nanoparticulas y su poerior separación del agua tratada*. Available at: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/64>.

Lu, Y. *et al.* (2019) 'Hydroxyapatite Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Functional Applications', in *Nanomaterials from Clay Minerals*. 1st edn. República Popular de China: Elsevier, pp. 485–536. doi: 10.1016/B978-0-12-814533-3.00010-7.

Mahvi, A. H. *et al.* (2019) 'Adsorption of Fluoride From Aqueous Solution By a Chitosan/Zeolite Composite', in International Society for Fluoride Research, I. (ed.) *Fluoride*. 11th edn. New Zealand, Dunedin, pp. 546–552. Available at: <https://bidi.uam.mx:3350/docview/2315013414?accountid=37347>.

Marín Galvín, R. (2003) *Tratamiento y depuración industrial de aguas*. 1st edn, Díaz Santos. 1st edn. Edited by Ediciones Diaz de Santos. Madrid España.

Martínez, Y. A., Labastida Núñez, I. and Armienta Hernández, M. A. (2014) *Fitotoxicidad en tomate (Physalis ixocarpa) y una mezcla de pasto por riego con agua con fluoruros proveniente de una barrera activa*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Available at:  
[http://energia.azc.uam.mx/images/PDF/ProyecINVES/Tec\\_Sust/Fitotoxicidad-en-tomate.pdf](http://energia.azc.uam.mx/images/PDF/ProyecINVES/Tec_Sust/Fitotoxicidad-en-tomate.pdf).

Mayorga, M. A. and Ariza, C. A. (2013) 'Diseño básico de una celda electrolítica para la defluorización de aguas residuales industriales por electrodiálisis', *Ingenium Revista de la facultad de ingeniería*. Universidad de San Buenaventura, 14(28), p. 41. doi: 10.21500/01247492.1333.

Méndez Palma, M. E. *et al.* (2019) *Remoción de sulfatos en agua utilizando nanopartículas de goethita*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Meshkova, I. N. *et al.* (2019) 'Use of Synthetic and Natural Zeolites for Fabricating Immobilized Olefin Polymerization Catalysts and Polyolefin-Based Composite Materials', *Petroleum Chemistry*. Pleiades Publishing, 59(8), pp. 831–837. doi: 10.1134/S0965544119080127.

Mishra, A. K. (2017) *Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*. Edited by A. K. Mishra. Cham: Springer International Publishing. doi: 10.1007/978-3-319-49512-5.

Mitchell, K., Forde, M. S. and Neptune, A. (2019) 'Calidad del agua en las Américas', in *La Calidad de Agua en Las Americas - Riesgos y Oportunidades*, pp. 360–373.

Mohapatra, M. *et al.* (2011) 'Fluoride adsorption studies on mixed-phase nano iron oxides prepared by surfactant mediation-precipitation technique', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 186(2–3), pp. 1751–1757. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.076.

Monroy, S. D. (2011) *Fluoride, Properties, Applications and Environmental Management*. New York: Nova Science Publishers, Inc.

Montes Luna, A. de J. *et al.* (2015) 'Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca<sup>2+</sup> por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases', *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 28(1), pp. 5–11. Available at: <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v28n1/1665-3521-sv-28-01-00005.pdf>.

Mozgawa, W., Król, M. and Bajda, T. (2011) 'IR spectra in the studies of anion sorption

on natural sorbents', *Journal of Molecular Structure*. Elsevier, 993(1–3), pp. 109–114. doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2010.11.070.

Mukherjee, S., Barman, S. and Halder, G. (2018) 'Fluoride uptake by zeolite NaA synthesized from rice husk: Isotherm, kinetics, thermodynamics and cost estimation', *Groundwater for Sustainable Development*, 7, pp. 39–47. doi: 10.1016/j.gsd.2018.03.003.

Murugesan, A. *et al.* (2019) 'An Eco-friendly Porous Poly(imide-ether)s for the Efficient Removal of Methylene Blue: Adsorption Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Reuse Performances', *Journal of Polymers and the Environment*. Springer New York LLC, 27(5), pp. 1007–1024. doi: 10.1007/S10924-019-01408-Z/TABLES/5.

Nasef, M. M. and Ujang, Z. (2012) 'Introduction to Ion Exchange Processes', in *Ion Exchange Technology I*. Kuala Lumpur: Springer Netherlands, pp. 1–39. doi: 10.1007/978-94-007-1700-8\_1.

Novo Fernández, R. and Costafreda Mustelier, J. (2018) 'Las zeolitas naturales de México', in *Las zeolitas naturales de iberoamérica*. España, pp. 280–321. Available at: [http://oa.upm.es/50786/1/zeolitas\\_Mexico.pdf](http://oa.upm.es/50786/1/zeolitas_Mexico.pdf) (Accessed: 31 October 2020).

OECD (2006) 'OECD Test Guideline 208: Terrestrial Plant Test - Seedling Emergence and Seedling Growth Test', *Guidelines for the Testing of Chemicals, Terrestrial Plant Test Seedling Emergence and Seedling Growth Test*, 227(September), pp. 1–21. doi: 10.1787/9789264070066-en.

Olivares, R. B. and Noguerras Bayona, J. (1995) 'Flúor. Beneficios sobre la salud humana', in *Anales de Odontología*. Barcelona, pp. 231–232. Available at: <http://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/25987/1/199406231.pdf> (Accessed: 25 February 2020).

Ollanquindia, R. (2015) *Minerales y flúor, los contaminantes más frecuentes del agua en Zacatecas: SAMA*, *La Jornada Zacatecas*. Available at: <https://ljz.mx/2015/03/22/minerales-y-fluor-los-contaminantes-mas-frecuentes-del-agua-en-zacatecas-sama/> (Accessed: 11 February 2021).

Ostroumov, M. (2003) *Zeolitas de México: Diversidad mineralógica y aplicaciones*, *Sociedad Mexicana de Mineralogía*. Michoacan. Available at:

<http://www.mineralog.net/wp-content/uploads/2011/09/ZeolitasMexico.pdf>.

Ounacer, M. *et al.* (2020) 'Structural and Magnetic Studies of Annealed Iron Oxide Nanoparticles', *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 33(10), pp. 3249–3261. doi: 10.1007/s10948-020-05586-z.

Owusu Agyeman, I. *et al.* (2019) 'Removal of fluoride and natural organic matter from natural tropical brackish waters by nanofiltration/reverse osmosis with varying water chemistry', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 217, pp. 47–58. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.135.

Ponce, O. E. (2020) *Adsorción*. Universidad de las Américas Puebla. Available at: [http://catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/lic/ponce\\_o\\_e/capitulo4.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/ponce_o_e/capitulo4.pdf) (Accessed: 12 October 2020).

Pontie, M. *et al.* (2013) 'Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: the first world unit, Thiadiaye (Senegal)', *Desalination and Water Treatment*. Taylor and Francis Inc., 51(1–3), pp. 164–168. doi: 10.1080/19443994.2012.704715.

Porta, J., Lopez Acevedo, M. and Poch, R. M. (2019) 'Interpretar información', in *Edafología: uso y protección de suelos*. 4th edn. España: Ediciones Mundi- Prensa, p. 284. Available at: [https://books.google.com.mx/books?id=SZ3BDwAAQBAJ&pg=PA284&dq=modelos+isotermas+adsorción&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjT\\_O3y48rzAhVMRjABHVR9CmlQ6AF6BAGFEAl#v=onepage&q=modelos isotermas adsorción&f=false](https://books.google.com.mx/books?id=SZ3BDwAAQBAJ&pg=PA284&dq=modelos+isotermas+adsorción&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwjT_O3y48rzAhVMRjABHVR9CmlQ6AF6BAGFEAl#v=onepage&q=modelos isotermas adsorción&f=false).

Prieto García, F. *et al.* (2012) *Electrocoagulación: Una alternativa para depuración de lactosuero residual*. Hidalgo. Available at: <https://biblat.unam.mx/hevila/RevistaAIDISdeingenieriaycienciasambientales/2012/vol5/no3/6.pdf>.

Ramalho, R. S. (1996) *Tratamiento de aguas residuales*. Academic P. Edited by Editorial Reverté S.A. Canada. Available at: <https://elibro.uam.elogim.com/es/ereader/bidiuam/183509?page=595>.

Rane, A. V. . *et al.* (2018) 'Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. In Synthesis of Inorganic Nanomaterial', *Elsevier*. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>.

Regeneración Guanajuato (2020) *Potabilizadoras garantizan agua potable segura*. Available at: <https://regeneraciongto.com/2020/09/28/potabilizadoras-garantizan-agua-potable-segura/> (Accessed: 10 February 2021).

Rigalli, A. *et al.* (2020) 'Determinación de la concentración de flúor en muestras biológicas'.

Rivera, M. (2011) *Remoción de fluoruros del agua mediante un sistema electroquímico*. México. Available at: <http://www.retac.cimav.edu.mx/wp-content/uploads/2011/03/7-Maria-Rivera.pdf> (Accessed: 2 July 2020).

Rodríguez Paéz, J. . *et al.* (2001) 'Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles', *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier, 21(7), pp. 925–930. doi: 10.1016/S0955-2219(00)00283-1.

Sadrara, M. *et al.* (2020) 'Investigation of mesopore volume of ZSM-Type zeolites by diffuse reflectance FTIR spectroscopy and multivariate calibration', *Infrared Physics & Technology*, 105, p. 103222. doi: 10.1016/j.infrared.2020.103222.

Sadrara, M. *et al.* (2021) 'Rapid determination and classification of zeolites based on Si/Al ratio using FTIR spectroscopy and chemometrics', *Infrared Physics & Technology*, 116, p. 103797. doi: 10.1016/j.infrared.2021.103797.

Sagadevan, S. *et al.* (2019) 'Nanostructured Polymer Biocomposites: Pharmaceutical Applications', in Sarat Kumar, S. and Mohammad, J. (eds) *Nanostructured Polymer Composites for Biomedical Applications*. Malasia: Elsevier, pp. 227–259. doi: 10.1016/B978-0-12-816771-7.00012-0.

Sahu, G. *et al.* (2015) 'Advancements in microemulsion based drug delivery systems for better therapeutic effects', *International journal of pharmaceutical sciences and developmental Research*. Peertechz Publications Private Limited, 1(1), pp. 008–015. doi: 10.17352/ijpsdr.000003.

Sampedro Duran, J., Torres Rodríguez, M. and Gutiérrez Arsaluz, M. (2018) *Remoción de flúor en agua con zeolitas naturales mexicanas*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Sánchez Gutiérrez, M. *et al.* (2019) 'Exposure of fluoride with streptozotocin induced diabetes aggravates testicular damage and spermatozoa parameters in mice', *Journal*

of toxicology, 2019, p. 8. doi: 10.1155/2019/5269380.

Sánchez Mera, C. A., Hernández Pérez, I. and Luna Paz, R. (2017) *Remoción de flúor de aguas subterráneas*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Sánchez T., E. *et al.* (2008) 'Estudio cinético e isotermas de adsorción de Ni (II) y Zn (II) utilizando biomasa del alga *Chlorella* sp. inmovilizada', *Ciencia UANL*. Nuevo León, 11(2), pp. 168–163. Available at: <https://bidi.uam.mx:9155/lib/uamsp/reader.action?docID=3178670&query=Isoterma+d e+Freundlich.> (Accessed: 2 March 2020).

Sarma, G. K. *et al.* (2020) 'Facile synthesis of chitosan-modified ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for effective remediation of groundwater fluoride', *Environmental Science and Pollution Research*. Environmental Science and Pollution Research, 27(24), pp. 30067–30080. doi: 10.1007/s11356-020-09270-6.

Savari, A. *et al.* (2020) 'Physicochemical characteristics and fluoride removal mechanism using powdered zirconium zeolite in sonication and continuous and pulsed stirring modes', *Advanced Powder Technology*. Elsevier B.V., 31(8), pp. 3521–3532. doi: 10.1016/j.appt.2020.06.039.

Sawangjang, B. *et al.* (2019) 'Assessment of fluoride intake from groundwater and intake reduction from delivering bottled water in Chiang Mai Province, Thailand', *Heliyon*. Elsevier Ltd, 5(9), p. 2391. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02391.

Secretaría de Economía (2001) *NMX-AA-077-SCFI-2001*, *Diario oficial*. México. Available at: <https://agua.org.mx/biblioteca/nmx-aa-077-scfi-2001-analisis-de-aguas-determinacion-de-fluoruros-en-aguas-naturales-residuales-y-residuales-tratadas/> (Accessed: 3 March 2020).

Secretaría de Gobernación (2018) *Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México*. México.

Secretaría de Salud (1993) *NOM-040-SSA1-1993*, *Diario oficial*. México. Available at: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/040ssa13.html> (Accessed: 17 October 2020).

Secretaría de Salud (1994a) *NOM-013-SSA2-1994*, *Diario Oficial*. Available at: <http://dof.gob.mx/normasOficiales/3510/SALUD/SALUD.htm> (Accessed: 17 October

2020).

Secretaría de Salud (1994b) *NOM-127-SSA1-1994, Diario oficial*. México. Available at: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html> (Accessed: 16 February 2020).

Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal (2012) *NADF-020-AMBT-2011, Gaceta oficial del distrito federal*. México.

SEMARNAT (2009) *Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación*. México. Available at: <https://www.gob.mx/conagua/documentos/inventario-de-plantas-municipales-de-potabilizacion-y-de-tratamiento-de-aguas-residuales-en-operacion>.

Sharma, S. K., Kennedy, M. and TC, P. (2017) 'Development of iron oxide nanoparticle adsorbents for arsenic and fluoride removal', *Desalination and Water Treatment*, 67, pp. 187–196. doi: 10.5004/dwt.2017.20464.

Sun, Y. *et al.* (2011) 'Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III)', *Desalination*. Elsevier B.V., 277(1–3), pp. 121–127. doi: 10.1016/j.desal.2011.04.013.

Suzuki, M. (1990) *Adsorption Engineering*. Elsevier. Tokio.

Tang, Y., Wang, J. and Gao, N. (2010) 'Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite', *Journal of Environmental Sciences*. The Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 22(11), pp. 1689–1694. doi: 10.1016/S1001-0742(09)60307-7.

Ticona, A. and Micaela, R. (2014) 'Fluor y cobre', *Revista de Actualización Clínica*, pp. 2164–2167. Available at: [http://www.revistasbolivianas.org.bo/pdf/raci/v41/v41\\_a09.pdf](http://www.revistasbolivianas.org.bo/pdf/raci/v41/v41_a09.pdf) (Accessed: 16 February 2020).

Valdez-Jiménez, L. *et al.* (2011a) 'Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central', *Neurología*, 26(5), pp. 297–300. doi: 10.1016/j.nrl.2010.10.008.

Valdez-Jiménez, L. *et al.* (2011b) 'Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central', *Neurología*, 26(5), pp. 297–300. doi: 10.1016/j.nrl.2010.10.008.

Valencia Vargas, J. C. (2020) *México: Sobreexplotados 105 de 653 acuíferos*

*subterráneos, La Jornada*. Available at: <https://agua.org.mx/mexico-sobreexplotados-105-de-653-acuiferos-subterraneos/> (Accessed: 18 October 2020).

Varanda, L. C. *et al.* (2019) 'Inorganic and organic–inorganic composite nanoparticles with potential biomedical applications: synthesis challenges for enhanced performance', in *Materials for Biomedical Engineering*. Brasil: Elsevier, pp. 47–99. doi: 10.1016/B978-0-12-818431-8.00004-0.

Vázquez Rosas, J. C. (2009) *Modificación de ácido poliláctico por medio de comonomeros y nanopartículas obtenidas por el método sol-gel*. Instituto Nacional Politécnico. Available at: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/10289/392.pdf?sequence=1>.

Wagner, C. D. *et al.* (1979) *Handbook of X-ray electron spectroscopy*. Edited by Perkin-Elmer Corporation and División de física electrónica. U.S.A.

Wang, X., Xu, H. and Wang, D. (2020) 'Mechanism of fluoride removal by AlCl<sub>3</sub> and Al<sub>13</sub>: The role of aluminum speciation', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 398, p. 122987. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122987.

Wearewater Foundation (2019) *Contaminantes naturales del agua, una amenaza silente*. Available at: [https://www.wearewater.org/es/contaminantes-naturales-del-agua-una-amenaza-silente\\_320991](https://www.wearewater.org/es/contaminantes-naturales-del-agua-una-amenaza-silente_320991) (Accessed: 1 October 2020).

Weerasooriyagedara, M. *et al.* (2020) 'Phytoremediation of fluoride from the environmental matrices: A review on its application strategies', *Groundwater for Sustainable Development*. Elsevier B.V., 10, p. 100349. doi: 10.1016/j.gsd.2020.100349.

WHO (2002) *International Programme on Chemical Safety, International Classification*. Geneva: United Nations Environment Programme.

Wiki (2007) *Ingeniería de aguas residuales*. España.

Worch, E. (2012) *Adsorption Technology in Water Treatment*. Alemania: DE GRUYTER. doi: 10.1515/9783110240238.

Xingu Contreras, E. G., García Rosales, G. and García Sosa, I. M. E. (2013) *Obtención de partículas de hierro de tamaño nanométrico en una zeolita natural*. Instituto tecnológico de Toluca. Available at:

[http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/46/034/46034447.pdf](http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/034/46034447.pdf).

Yarlagadda, S. *et al.* (2011) 'Potable water recovery from As, U, and F contaminated ground waters by direct contact membrane distillation process', *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), pp. 1388–1394. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.06.056.

Zaidun, S. W. *et al.* (2019) 'Biochar and clinoptilolite zeolite on selected chemical properties of soil cultivated with maize (*Zea mays* L.)', *Eurasian Journal of Soil Science*. Federation of Eurasian Soil Science Societies, 8(1), pp. 1–10. doi: 10.18393/ejss.468100.

Zamorategui Molina, A. *et al.* (2016) 'Synthesis and characterization of gamma alumina and compared with an activated charcoal on the fluoride removal from potable well water', *Acta Universitaria*, 26(2), pp. 30–35. doi: 10.15174/au.2016.878.

Zhang, Z., Tan, Y. and Zhong, M. (2011) 'Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite', *Desalination*. Elsevier B.V., 276(1–3), pp. 246–252. doi: 10.1016/j.desal.2011.03.057.

Zichun Yan and Yanjuan Li (2012) 'Effect factors and adsorption behavior of granular iron-oxide-zeolite in the removal of fluoride from aqueous solution', *International Symposium on Geomatics for Integrated Water Resource Management*, October, pp. 1–4. doi: 10.1109/GIWRM.2012.6349639.

Zorpas, Antonis, A. and Vassilis, J. I. (2012) *Handbook of Natural Zeolites*. BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS. doi: 10.2174/97816080526151120101.

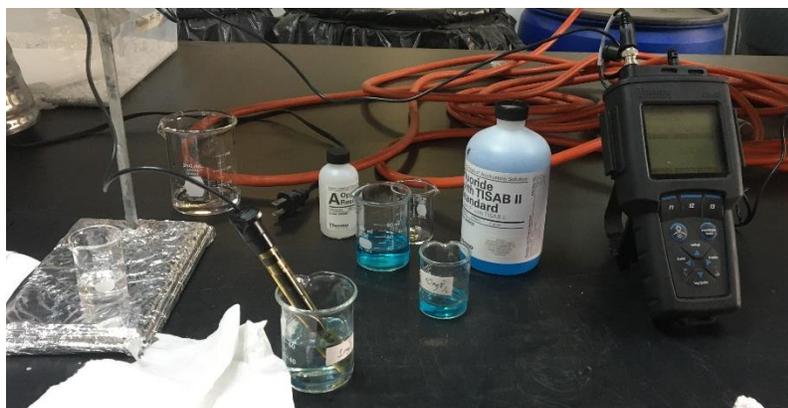
## Anexos

### A. Determinación de fluoruros

La determinación de  $F^-$  en agua se realizó por el método potenciométrico utilizando un electrodo de ion selectivo. La solución llenadora del electrodo es Orion 900061, las soluciones requeridas para las lecturas son:

- *TISAB*: para la preparación de esta solución se añadió 500 mL de agua desionizada, 57 mL de ácido acético glacial, 58 g de NaCl y 0.3 g de citrato de sodio. Posteriormente la solución se ajustó a un pH a un rango de 5 a 5.5 unidades utilizando NaOH 5 M y se diluyó a 1 L.
- *Solución stock  $F^-$* : se utilizaron soluciones a 1 y 10 mg/L  $F^-$ . Para la solución 10 ppm se tomaron 5 mL de la solución estándar Orion 040905 de 10 mg/L  $F^-$  con TISAB II y para la solución 1 mg/L  $F^-$  se tomó 5 mL de solución estándar y se llevó a un matraz aforado de 50 mL con agua desionizada.

Para la calibración del electrodo se utilizaron las soluciones stock de 1 y 10 mg  $F^-$ /L. El electrodo fue conectado a un medidor ISE, después se ajustó al modo ISE para la medición en mg/L, se seleccionó la opción CAL y se sumergió el electrodo previamente llenado en la primera solución estándar de 1 mg/L para su respectiva medición, posteriormente se enjuagó y se colocó en la segunda solución estándar de 10 mg/L. La calibración se realizó a dos puntos, esta calibración se realizó cada diez muestras para obtener resultados más confiables. Cabe mencionar que la funcionalidad de la solución TISAB es minimizar interferencias (por ejemplo, el ion oxhidrilo) y permite complejar cationes que pueden tener F ligado formando iones complejos estables como ocurre con los cationes  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  (Rigalli *et al.*, 2020)



## B. Determinación del tiempo de equilibrio

Tabla B1. Resumen de la determinación del tiempo de equilibrio

Prueba	Concentración inicial de F <sup>-</sup> (mg/L)	Concentración final de F <sup>-</sup> (mg/L)		% Remoción de F <sup>-</sup>	
		Zeolita natural	Zeolita modificada	Zeolita natural	Zeolita modificada
1	2.31	0.50	0.23	78.27	89.91
2	6.07	5.60	2.16	7.71	64.35
3	11.6	9.12	8.91	20.07	21.91
4	17.7	5.82	16.23	1.13	25.23
5	24	20.72	17.22	13.65	28.24
6	27.8	27.54	22.94	0.95	17.50

### C. Remoción de F<sup>-</sup> en columnas

Tabla C1. Columnas de adsorción utilizando zeolita modificada y agua sintética

Días	Réplica 1		Réplica 2		Promedio (mg/L)	$\sigma$	Promedio pH		$\sigma$	% Remoción
	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)	pH	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)	pH						
0	4.98	7.50	4.98	7.50	4.98	0.00	7.50	0.00	0.40	
1	1.33	7.74	2.65	7.70	1.99	0.93	7.72	0.03	60.20	
2	4.12	7.59	3.55	7.55	3.84	0.40	7.57	0.03	23.30	
3	4.06	7.49	3.36	7.40	3.71	0.49	7.45	0.06	25.80	
4	5.08	7.71	4.00	7.39	4.54	0.76	7.55	0.23	9.20	
5	3.78	7.30	3.64	7.49	3.71	0.10	7.40	0.13	25.80	
7	4.14	6.70	2.78	7.26	3.46	0.96	6.98	0.40	30.80	
8	2.21	7.68	2.77	7.86	2.49	0.40	7.77	0.13	50.20	
9	3.60	7.95	4.20	7.97	3.90	0.42	7.96	0.01	22.00	
10	4.78	7.73	4.63	7.75	4.71	0.11	7.74	0.01	5.90	
11	4.07	8.20	4.37	8.05	4.22	0.21	8.13	0.11	15.60	
12	2.88	6.80	3.94	7.24	3.41	0.75	7.02	0.31	31.80	
13	4.61	7.62	4.13	7.77	4.37	0.34	7.70	0.11	12.60	

Tabla C2. Columna de adsorción utilizando zeolita modificada y agua subterránea

Días	Réplica 1		Réplica 2		Promedio (mg/L)	$\sigma$	Promedio pH		$\sigma$	% Remoción
	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)	pH	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)	pH						
0	4.98	7.50	4.98	7.50	4.98	0.00	7.50	0.00	0.40	
1	3.08	7.99	1.78	7.88	2.43	0.92	7.94	0.08	51.40	
2	3.90	8.10	3.16	6.80	3.53	0.52	7.45	0.92	29.40	
3	4.12	8.38	2.82	8.37	3.47	0.92	8.38	0.01	30.60	
4	4.16	7.74	3.87	8.21	4.02	0.21	7.98	0.33	19.70	
5	4.30	7.94	3.62	8.34	3.96	0.48	8.14	0.28	20.80	
7	3.41	7.84	2.96	8.08	3.19	0.32	7.96	0.17	36.30	
8	2.06	7.78	2.84	7.91	2.45	0.55	7.85	0.09	51.00	
9	4.55	8.29	4.63	8.12	4.59	0.06	8.21	0.12	8.20	
10	4.77	7.65	5.13	7.70	4.95	0.25	7.68	0.04	1.00	
11	4.18	8.02	4.54	8.25	4.36	0.25	8.14	0.16	12.80	
12	3.10	7.53	2.88	7.46	2.99	0.16	7.50	0.05	40.20	
13	4.07	7.75	4.53	7.63	4.30	0.33	7.69	0.08	14.00	

Tabla C3. Columna de adsorción utilizando zeolita natural y agua subterránea

Días	Réplica 1		Réplica 2		Promedio (mg/L)	$\sigma$	Promedio pH	$\sigma$	% Remoción
	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)	pH	Concentración de F <sup>-</sup> (mg/L)	pH					
0	4.98	7.50	4.98	7.50	4.98	0.00	7.50	0.00	0.4
1	4.88	8.28	4.43	8.27	4.66	0.32	8.28	0.01	6.9
2	4.68	7.70	4.78	7.80	4.73	0.07	7.75	0.07	5.4
3	4.98	8.57	5.08	8.42	5.03	0.07	8.50	0.11	
4	5.83	8.41	5.39	8.44	5.61	0.31	8.43	0.02	
7	5.58	8.20	6.58	8.18	6.08	0.71	8.19	0.01	
8	4.40	8.09	4.58	8.13	4.49	0.13	8.11	0.03	10.2

## D. Evaluación de la fitotoxicidad

Tabla D 1. Evaluación de semilla alimentada con agua sintética

<i>Elongación de radícula</i>			
<i>Semilla</i>	<i>Réplica</i>	<i>Réplica 2</i>	<i>Réplica 3</i>
1	5.5	6.0	5.8
2	6.0	4.8	6.0
3	5.5	5.0	5.6
4	3.0	7.0	1.0
5	3.5	5.5	6.0
6	3.5	4.0	3.0
7	4.3	5.4	5.8
8	1.0	4.0	5.3
<i>Promedio</i>	4.0	5.2	4.8
<i>Desviación estándar</i>	1.7	1.0	1.8

*Elongación promedio*      4.69 cm  
*Semillas germinadas*      24 de 30

Tabla D 2. Evaluación de semilla alimentada con agua subterránea

<i>Elongación de radícula</i>			
<i>Semilla</i>	<i>Réplica</i>	<i>Replica 2</i>	<i>Replica 3</i>
1	4.7	5.3	4.3
2	6.5	4.8	3.0
3	5.7	4.2	4.7
4	5.5	4.4	3.0
5	3.6	5.5	4.0
6	4.6	5.5	4.0
7	3.4	4.7	1.0
8	1.5	4.8	
9		1.0	
<i>Promedio</i>	4.4	4.5	3.4
<i>Desviación estándar</i>	1.6	1.4	1.2

*Elongación promedio*      4.29 cm  
*Semillas germinadas*      24 de 30

Tabla D 3. Evaluación de semilla alimentada con agua subterránea y zeolita

<i>Elongación de radícula</i>			
<i>Semilla</i>	<i>Réplica</i>	<i>Replica 2</i>	<i>Replica 3</i>
1	7.50	7.90	4.50
2	7.20	6.00	5.50
3	5.30	4.70	5.00
4	4.90	2.60	4.00
5	2.40	3.00	2.70
6	4.10	7.10	4.80
7	6.60	5.00	3.70
8	7.00	7.00	1.80
9	5.30	3.00	1.50
<i>Promedio</i>	5.6	5.1	3.7
<i>Desviación estándar</i>	1.7	2.0	1.4

*Elongación promedio*      5.01 cm  
*Semillas germinadas*      27 de 30