



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA

PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS
AMBIENTALES

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

**ESTUDIOS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS SOBRE
COMPOSITOS A BASE DE QUITOSANO.**

PRESENTA:

I. A. ALFREDO ISRAEL FLORES ROJAS

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. PAOLA ELIZABETH DÍAZ FLORES

ASESORES:

DR. NAHÚM ANDRÉS MEDELLÍN CASTILLO

DR. PEDRO MEDELLÍN MILÁN

30 DE ENERO DE 2015

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

**PROYECTO REALIZADO EN LAS INSTALACIONES DEL LABORATORIO DE INGENIERÍA
AMBIENTAL DE LA FACULTAD DE AGRONOMÍA Y VETERINARIA DE LA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ.**

CON FINANCIAMIENTO DE:

Fondo de apoyo a la investigación. Convocatoria 2013 y 2015. Proyecto C13-FAI-03-09.09

A TRAVÉS DEL PROYECTO DENOMINADO:

**Síntesis de un biocompósito a partir de zeolita y quitosano para la eliminación de Fluoruros
presentes en agua**

AGRADEZCO A CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-TESIS

Becario No. 274049

**LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES RECIBE APOYO ATRAVÉS
DEL PROGRAMA NACIONAL DE POSGRADOS DE CALIDAD (PNPC)**

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado para mis estudios de maestría.

A los Programas Multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación profesional.

A mi directora de tesis, la Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores por el apoyo otorgado y el haber transmitido su conocimiento para la realización del proyecto de maestría.

A mi comité tutelar conformado por el Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo y el Dr. Pedro Medellín Milán por sus aportaciones y a la Dra. María Selene Berber Mendoza por su apoyo.

A la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por el facilitar las instalaciones para el desarrollo de la presente investigación y por el apoyo en mi desarrollo profesional.

A mis compañeros de la maestría y doctorado en Ciencias Ambientales de los PMPCA por haber formado parte de esta grata experiencia y en especial a Leonardo Daniel Tovar García y Adriana Pérez Escobedo, que me apoyaron en el desarrollo del proyecto compartiendo sus conocimientos y anécdotas.

Dedicatorias

A mi familia

Porque gracias a su apoyo y esfuerzo he logrado esta meta en la vida.

A mi madre

Patricia Rojas Constantino por ser una mujer de gran entereza, que me ha guiado para ser un hombre de buenos valores.

A mi amor

Porque me has apoyado y caminado a mi lado, a pesar de mis más grandes errores... gracias por todo lo que significas para mí. *"Contigo todo sintigo nada"*

A mis amigos

Que en las buenas y en las malas han estado a mi lado y me han brindado su apoyo amistad.

A Hiro

Contenido

Créditos institucionales	i
Agradecimientos	ii
Dedicatorias	iii
Lista de Tablas	vii
Lista de Figuras	viii
Resumen	x
Introducción	xii
1 Marco teórico	1
1.1 Flúor	1
1.2 Países con exceso de fluoruros en agua potable	3
1.3 Límites recomendados de fluoruros en agua potable	5
1.4 Efectos de exposición a fluoruros	6
1.5 Fluorosis dental	7
1.6 Fluorosis esquelética	8
1.7 Técnicas de eliminación de fluoruro	9
1.8 Adsorción	12
1.9 Biosorción	13
1.10 Equilibrio de adsorción	14
1.11 Isotermas de adsorción	14
1.12 Cinética de adsorción	16
1.13 Quitosano	16

1.14 Zeolita	19
1.15 Compositos	20
1.16 Antecedentes	20
1.17 Técnicas de caracterización	24
2 Objetivo general	25
3 Objetivos específicos	25
4 Hipótesis	26
5 Materiales y métodos	27
5.1 Reactivos	27
5.2 Elaboración de compositos	28
5.3 Caracterización de la zeolita	29
5.4 Caracterización de los compositos	30
5.4.1 Espectrometría en infrarrojo	30
5.4.2 Fisorción de nitrógeno	31
5.4.3 Determinación del punto de carga cero (Slurry pH)	31
5.5 Experimentos de tiempo de contacto	32
5.6 Experimentos de adsorción pH 7 a 25°C y pH 5 a 35°C	33
5.7 Experimentos de adsorción con agua potable	33
5.8 Determinación de la concentración de fluoruros, método de potenciometría de ion selectivo	34
5.9 Procesamiento de datos	35

6 Resultados y discusión	36
6.1 Síntesis de compositos	36
6.2 Caracterizaciones	37
6.2.1 Caracterización de la zeolita	37
6.2.1.1 Difracción de rayos X	37
6.2.1.2 Espectroscopia de infrarrojo	38
6.2.2 Caracterización del quitosano	39
6.2.2.1 Espectroscopia de infrarrojo	39
6.2.3 Caracterización de los compositos	40
6.2.3.1 Fisisorción de nitrógeno	40
6.2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo	42
6.3 Tiempo de contacto	44
6.4 Experimentos de adsorción	45
6.4.1 Isotermas de adsorción	46
6.4.2 PCC y efecto del pH	47
6.4.3 Efecto de la temperatura	50
6.5 Experimentos de adsorción en agua potable	55
6.6 Comparación de promedios de la repetición 1 y 2 en los experimentos de adsorción	56
7 Conclusiones	57
8 Perspectivas	58
Referencias	59

Lista de Tablas

Tabla 1	Propiedades fisicoquímicas del flúor	2
Tabla 2	Características de las técnicas principales de eliminación de fluoruros en el agua potable	10
Tabla 3	Características de los reactivos empleados en el desarrollo experimental	27
Tabla 4	Relaciones de los componentes zeolita y quitosano utilizadas en las síntesis de los compositos.	29
Tabla 5	Características de textura de los compositos C R1, C R2 y C R3 de acuerdo a los resultados del análisis de Fisorción de nitrógeno.	41
Tabla 6	Parámetros obtenidos para las isothermas de Freundlich y Langmuir	47
Tabla 7	PCC obtenido para cada uno de los materiales adsorbente	48
Tabla 8	Cantidades máximas adsorbidas por la zeolita, el quitosano y los compositos a pH 5 y 7 a 25 y 35°C.	49
Tabla 9	Resultados obtenidos de los experimentos con agua potable	55

Lista de Figuras

Figura 1	Diagrama de especiación del fluoruro en solución acuosa	3
Figura 2	Mapa mundial que presenta regiones con concentraciones mayores a 1.5 mg L ⁻¹ de fluoruro en agua subterránea	4
Figura 3	Distribución del fluoruro ingerido a través de la ingesta	6
Figura 4	Estructura de la quitina	17
Figura 5	Estructura del quitosano	17
Figura 6	Desacetilación de la quitina a quitosano	18
Figura 7	Diagrama del proceso de goteo de los compositos	28
Figura 8	Patrón de difracción de rayos X de la zeolita	37
Figura 9	Espectros de infrarrojos de la zeolita antes y después de la adsorción de F ⁻	38
Figura 10	Espectros de infrarrojos del quitosano antes y después de la adsorción de F ⁻	40
Figura 11	Isotermas de adsorción de N ₂ en los compositos C R1, C R2 y C R3	42
Figura 12	Espectros de infrarrojos de los compositos C R1, CR2 y C R3 antes de la adsorción de F ⁻	43
Figura 13	Espectros de infrarrojos de los compositos C R1, CR2 y C R3 después de la adsorción de F ⁻	43
Figura 14	Posible interacción de intercambio iónico de fluoruro en los sitios positivos de la superficie del quitosano (grupo amino)	44
Figura 15	Tiempo de contacto de adsorción de F ⁻ para los composito C R1, C R2 y C R3, en solución de 21 mg L ⁻¹ , pH 7 y 25 °C	45

Figura 16	Isotermas de adsorción de Freundlich para el quitosano y la zeolita a pH 5 a 35°C	51
Figura 17	Isoterma de adsorción de Langmuir para el quitosano y la zeolita a pH 5 a 35°C	51
Figura 18	Isotermas de adsorción de Freundlich para el quitosano y la zeolita a pH 5 a 25°C	52
Figura 19	Isotermas de adsorción de Langmuir para el quitosano y la zeolita a pH 5 a 25°C	52
Figura 20	Isotermas de adsorción de Freundlich para los compositos C R1, CR2 y C R3 a pH 7 y 25°C	53
Figura 21	Isotermas de adsorción de Langmuir para los compositos C R1, CR2 y C R3 a pH 7 y 25°C	53
Figura 22	Isotermas de adsorción de Freundlich para los compositos C R1, CR2 y C R3 a pH 5 y 35°C	54
Figura 23	Isotermas de adsorción de Langmuir para los compositos C R1, CR2 y C R3 a pH 7 y 25°C	54
Figura 24	Comparación de las cantidades adsorbidas de F ⁻ en mg L ⁻¹ para agua potable y agua sintética	56

Resumen

ESTUDIOS DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE FLUORUROS SOBRE COMPOSITOS A BASE DE QUITOSANO

Alfredo Israel Flores Rojas
Maestría en Ciencias Ambientales
Programas Multidisciplinarios de Posgrado en Ciencias Ambientales

Palabras clave: fluoruros, zeolita, quitosano, compositos, isoterma de adsorción

Los contenidos altos de fluoruros (F^-) en el agua de algunas zonas de México y el mundo, han generado interés en la búsqueda de tecnologías y procesos, capaces de remover F^- de manera eficiente a bajos costos. El presente trabajo tuvo como objetivo elaborar compositos a base de quitosano-zeolita, estudiar el equilibrio de adsorción de fluoruros presentes en agua y caracterizar los compositos para conocer sus características fisicoquímicas de acuerdo a las síntesis realizadas. Para la síntesis de los compositos se utilizó zeolita y quitosano con tres relaciones y se realizó la caracterización por medio de fisisorción de nitrógeno y espectroscopia de infrarrojo. Los experimentos de adsorción se realizaron en sistemas por lotes a pH 5 y 7 a temperatura de 25 y 35°C. La cantidad de F^- removida se analizó por el método de potenciometría de ion selectivo y los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Freundlich y Langmuir. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir obteniéndose la máxima capacidad de adsorción a una concentración en el equilibrio de 50 mg L⁻¹ para los componentes zeolita-quitosano de 1.8 mg L⁻¹ para la zeolita y de 2.4 mg L⁻¹ para el quitosano a un pH de 5 y temperatura de 35°C. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir a una concentración en el equilibrio de 50 mg L⁻¹ para los compositos observándose un mejor resultado en C R1 de 2.7 mg L⁻¹ (5.4%), respecto a C R2 de 2.5mg L⁻¹ (5 %) y C R3 de 2 mg L⁻¹ (4 %) a pH de 7 y 25°C.

Los compositos fueron probados en agua potable tomada de una casa ubicada en el barrio de San Miguelito, San Luis Potosí, S.L.P. obteniéndose una considerable eliminación de F^- , demostrándose viabilidad de los compositos para la eliminación de F^- en agua potable.

Introducción

El flúor (F) es el más electronegativo de todos los elementos y se presenta principalmente como un ión cargado negativamente en agua, el ión fluoruro (F⁻). Muchos métodos se han aplicado para la eliminación de fluoruros del agua potable, como el uso de columnas de intercambio iónico, coagulación, uso de membranas, métodos electroquímicos; sin embargo los costos altos de estas tecnologías hace poco viables su implementación para los países en vías de desarrollo, donde se presentan altos índices de concentración de fluoruros presentes en agua. La biosorción es un proceso que tiene varias ventajas tales como: bajo costo de los materiales, fácil operación y selectividad con los contaminantes en comparación con los procesos fisicoquímicos convencionales como la precipitación química, ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción con carbón activado. El uso de adsorbentes que contienen polímeros naturales ha causado interés, en particular, los polisacáridos tales como quitina y su derivado el quitosano. La quitina es el segundo biopolímero más abundante después de la celulosa y el más abundante amino polisacárido.

El desarrollo de compositos reside en la posibilidad de combinar las propiedades físicas de los componentes zeolita y quitosano para obtener nuevas propiedades estructurales o funcionales. Los biadsorbentes son una tecnología prometedora para la eliminación de fluoruros en agua potable, tienen ventajas como el bajo costo de los materiales, fácil manipulación y selectividad con los contaminantes en comparación con los procesos fisicoquímicos convencionales.

Algunos compositos de quitosano se han preparados con el fin de mejorar su aplicación en los procesos de adsorción de diferentes contaminantes, entre ellos el F⁻, Sundaram *et al.* (2008) elaboraron un composito utilizando magnesia-quitosano, observaron una máxima capacidad de adsorción de 4.44 mgF⁻ g⁻¹, Viswanathan *et al.* (2009) modificaron esferas de quitosano químicamente, el material presento una capacidad máxima de adsorción de 1.8 mgF⁻ g⁻¹, Viswanathana y Meenakshi (2010) sintetizaron un composito alúmina-quitosano, el composito mostro una defluoridación máxima de 3.8 mgF⁻ g⁻¹.

En el presente trabajo se realizaron compósitos con tres distintas relaciones en sus componentes (zeolita-quitosano), la finalidad de variar las relaciones fue generar compositos con diferentes características adsorbentes tales como el área específica, volumen y tamaño de poro. El uso de la zeolita tuvo como función principal proporcionar soporte mecánico al quitosano; mediante la dispersión de la zeolita en la matriz polimérica orgánica del quitosano. La caracterización por medio de la fisisorción de nitrógenos proporciona información sobre propiedades de textura de los compositos que incluyen el área específica, volumen de poro y diámetro de los poros. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC los compositos sintetizados se clasifican como materiales mesoporosos (poros >2<50 nm). La espectroscopia de infrarrojo se utilizó con la finalidad de confirmar los grupos funcionales presentes en la superficie de los compositos sintetizados, la eliminación de fluoruros se rige por intercambio iónico con el grupo NH₂. La máxima capacidad adsorbente calculada a Ce de 50 mg L⁻¹ para los componentes zeolita y quitosano se observó a un pH de 5 a 35°C, seguido de pH 5 a 25°C.

Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir obteniéndose la máxima capacidad de adsorción a una concentración en el equilibrio de 50 mg L^{-1} para los componentes zeolita-quitosano de 1.8 mg L^{-1} para la zeolita y de 2.4 mg L^{-1} para el quitosano a un pH de 5 y temperatura de 35°C . Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir a una concentración en el equilibrio de 50 mg L^{-1} para los compositos observándose un mejor resultado en C R1 de 2.7 mg L^{-1} (5.4%), respecto a C R2 de 2.5 mg L^{-1} (5 %) y C R3 de 2 mg L^{-1} (4 %) a pH de 7 y 25°C .

1 Marco teórico

1.1 Flúor

El flúor (F) es el más electronegativo de todos los elementos y se presenta principalmente como el ión fluoruro (F⁻) cargado negativamente en agua, el comprende más del 95% del fluoruro total presente. El fluoruro es abundante en el medio ambiente y existe sólo en combinación con otros elementos como compuestos de flúor, que son componentes de los minerales en las rocas y el suelo (Ruiz *et al.*, 2005).

El fluoruro se asocia comúnmente a la actividad volcánica (Barbier *et al.*, 2010) y se presenta principalmente como fluoruro de magnesio o sellaita (MgF₂), fluorita (CaF₂), criolita (Na₃AlF₆) y fluorapatita [3Ca₃(PO₄)₂ Ca(F, Cl₂)]. El flúor como fluorita se encuentra en rocas sedimentarias e ígneas. Estos minerales de fluoruro son casi insolubles en agua, por lo tanto los fluoruros estarán presentes en las aguas subterráneas sólo cuando las condiciones favorecer su disolución (Mohapatra *et al.*, 2009).

La composición química de los estratos, se considera como un factor importante responsable de la determinación de la concentración de fluoruro del agua subterránea. La concentración de fluoruro en las aguas subterráneas está influenciada por factores tales como la temperatura, pH, presencia o ausencia de formación de complejos o precipitación de iones y coloides, la solubilidad de los minerales de flúor, capacidad de intercambio de los materiales del acuífero (es

decir, OH⁻ para F⁻), el tamaño y el tipo de formaciones geológicas que tiene contacto con el agua, y el tiempo de contacto que el agua permanece en contacto con una determinada formación geológica (Dey *et al.*, 2012).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del flúor

Propiedad	Valor
Número atómico	9
Peso atómico	19.00
Isótopo estable	¹⁹ F
Configuración electrónica	[He]2s ² 2p ⁵
Punto de fusión	-218.6
Punto de ebullición	-188.1
Electronegatividad	4.0 (Escala de Pauling)
Potencial estándar	+2.85 V
Distancia F-F (Å)	1.43
Radio de F- (Å)	1.19
Estado de oxidación	-1

Fuente: Ghosh *et al.*, 2012

La presencia de fluoruros en las aguas naturales está estrechamente relacionada con su abundancia en los minerales y rocas locales. También está fuertemente asociada con la solubilidad mineral. Un límite superior sobre las actividades de fluoruro en solución acuosa es controlado por el producto de solubilidad, esta es una relación importante ya que muestra que en la presencia de fluorita (CaF₂), las concentraciones de fluoruro es directamente proporcional a las concentraciones de Ca₂⁺ (Edmunds y Smedley, 2013).

La Figura 1 corresponde al diagrama de especiación del fluoruro (F^-) e indica que a valores de pH menores a 5, este se asocia con el ion hidrógeno (H^+) para formar fluoruro de hidrógeno (HF) (Vences, 2014).

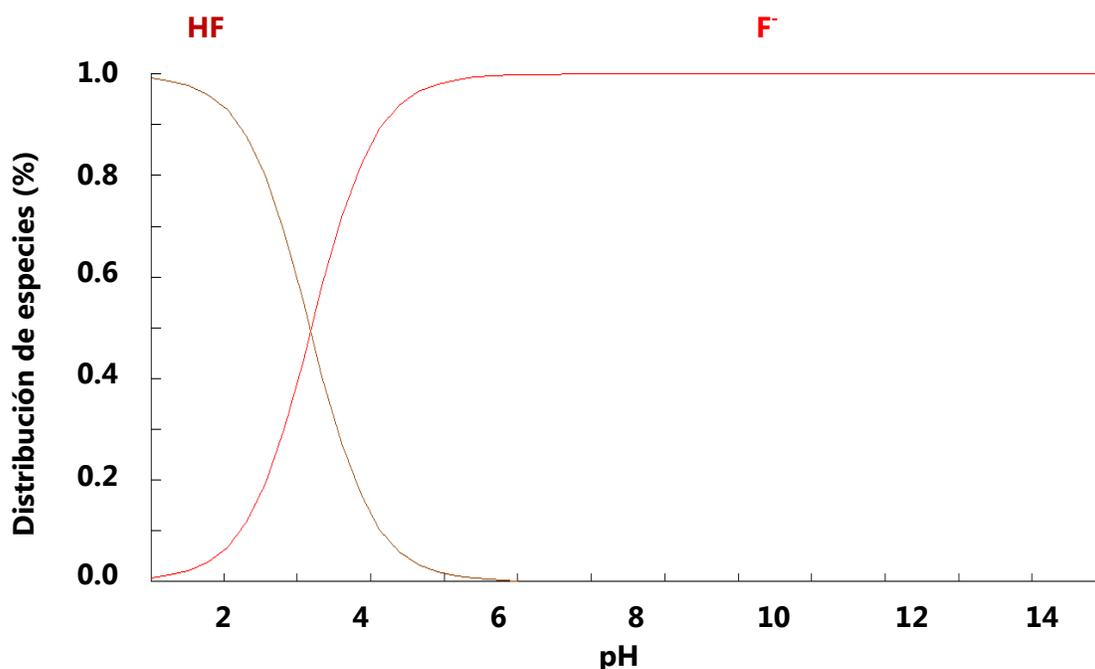


Figura 1. Diagrama de especiación del fluoruro en solución acuosa.

1.2 Países con exceso de fluoruros en agua potable

La presencia de fluoruros en el agua de consumo humano por arriba de 1.5 mg L^{-1} ocasiona diversas alteraciones a quienes la consumen, dependiendo de la concentración ingerida y del tiempo durante el cual se está expuesto a través de la ingesta.

La UNICEF señala la presencia de fluorosis endémica en al menos 25 países en todo el mundo (Unicef, 1999), particularmente en zonas áridas y semiáridas de la India,

China, Sri Lanka, España, México y muchos países de África, el oeste de E.UU. y América del Sur (Reddy *et al.*, 2010). En algunas regiones de China como la cuenca Taiyuan se han reportado 6.20 mg L^{-1} de fluoruros en el agua potable (Guo *et al.*, 2007). En India se reportan concentraciones de 7.6 mg L^{-1} (Reddy *et al.*, 2010) mientras que en México, en el Estado de San Luis Potosí se reportan concentraciones de 2.10 a 3.65 mg L^{-1} (Carrillo *et al.*, 2002), en Durango la concentración de flúor agua potable varía entre 1.5 y 16.0 mg L^{-1} y en comunidades del Estado de Morelos las concentraciones de flúor en agua se encuentran entre 0.5 a 1.6 mg L^{-1} (Varela *et al.*, 2013).

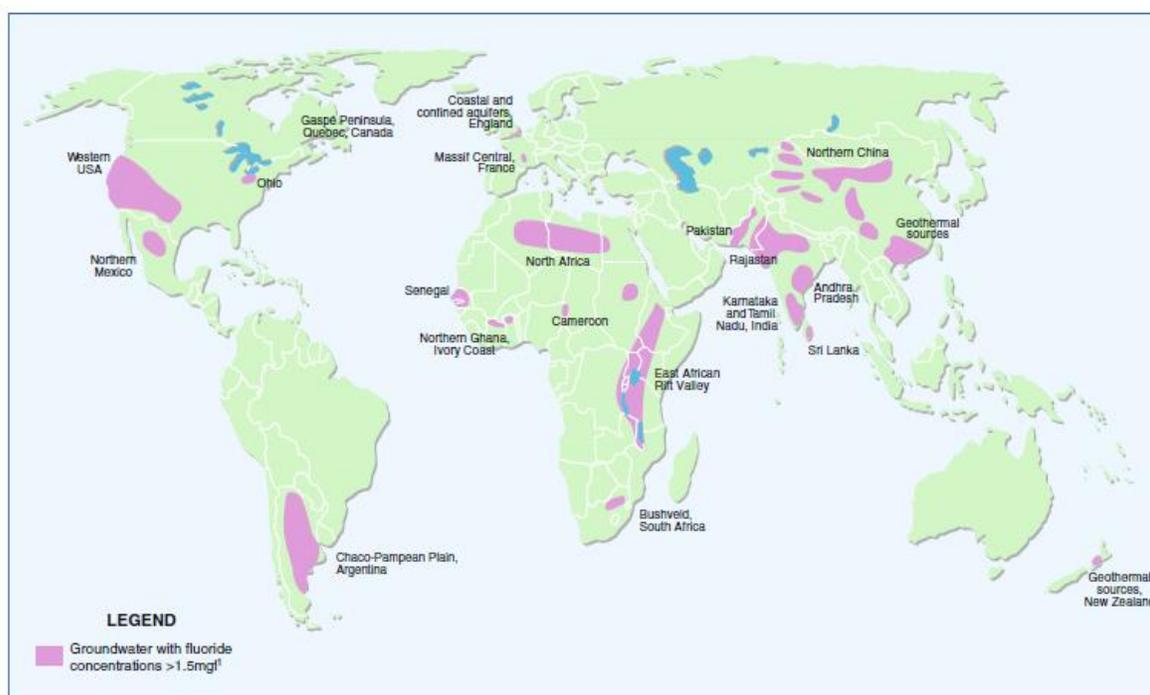


Figura 2. Mapa mundial que presenta regiones con concentraciones mayores a 1.5 mg L^{-1} de fluoruro en agua subterránea (Edmunds y Smedley, 2013).

1.3 Límites recomendados de fluoruros en agua potable

La fluoración del agua de la comunidad se lleva a cabo mediante la adición de una cantidad controlada de fluoruro al suministro público de agua con el objetivo de prevenir la caries dental en la población. Los límites recomendados para la concentración de fluoruro es de 0.7 a 1.2 mg L⁻¹, dependiendo de las condiciones climáticas la temperatura y la toma de agua en esa zona (Alarcón *et al.*, 2001).

En los Estados Unidos, los centros para el Control de Enfermedades CDC (Centers for Disease Control) estableció una cantidad máxima permisible para flúor en el agua potable. Recomienda que los suministros de agua potable contengan entre 1.0 y 1.2 mg L⁻¹. (CDC, 2011).

En México cerca de cinco millones de habitantes se encuentran expuestos a una alta ingesta de fluoruros a través del agua de consumo humano. La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, establece un límite máximo permisibles de 1.5 mg L⁻¹. La población de varias zonas de la República Mexicana en los estados de Aguascalientes, Chihuahua, Coahuila, Durango, Guanajuato, Hidalgo, San Luis Potosí, Zacatecas, Jalisco, Sonora, Tamaulipas y Baja California son estados donde la concentración de flúor en el agua suele ser mayor de 0.7 mg L⁻¹, pero hay algunos Estados como Estado de México con una concentración baja de flúor en agua (Díaz, 1997).

1.4 Efectos de exposición a fluoruros

El fluoruro es esencial para prevenir la caries dental, pero el consumo excesivo es perjudicial para la salud humana. La excesiva ingestión de fluoruro, puede causar fluorosis dental y en zonas donde las concentraciones de fluoruros son elevadas podría presentarse fluorosis esquelética (Sun *et al.* 2011). Aunque la fluorosis dental y la esquelética son las dos alteraciones producidas por el exceso de depósito de fluoruro en el tejido mineralizado, no son las únicas estructuras, aparatos o sistemas que se ven afectados por la abundancia de depósitos fluorurados en la Figura 3 se muestra la distribución del fluoruro en el organismo a través de la ingesta. También se ha demostrado que afecta en diferentes grados a los siguientes aparatos y sistemas: digestivo, reproductivo, urinario, inmunológico, endocrino y sistema nervioso central, produciendo efectos genotóxicos y carcinogénicos.

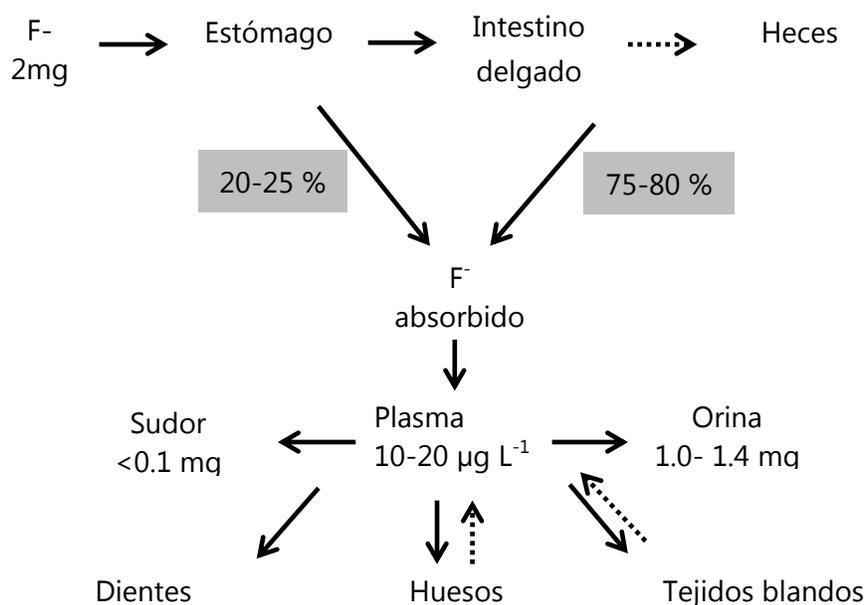


Figura 3. Distribución del fluoruro ingerido a través de la ingesta (Dissanayake y Chandrajith, 2009).

En el caso del sistema óseo, encontramos alteraciones por exceso de calcificación en la región sacro de la columna vertebral y la porción superior del fémur, esto asociado con problemas de osteoporosis predisponen al paciente a sufrir fracturas óseas; en el caso del sistema renal se ha demostrado en animales que cuando se presentan también concentraciones altas de fluoruro se puede presentar necrosis de los túbulos renales, nefritis, y de manera general, toxicidad renal. También se ha demostrado que el exceso de este halógeno produce desde irritación estomacal hasta gastritis (Browne *et al.* 2005).

1.5 Fluorosis dental

La fluorosis dental se deriva de la exposición del germen del diente a altas concentraciones de fluoruro durante el período de formación y se caracteriza por una distribución simétrica en la estructura dental, sobre todo en los dientes homólogos. Las formas más leves de exposición, líneas opacas delgadas a menudo cruzan toda la superficie del esmalte. En casos más severos, la estructura dental adquiere una coloración pardusca resultante del esmalte poroso. La distribución y la gravedad de esta condición se ven afectados por la cantidad de fluoruro ingerido, la susceptibilidad individual, la edad y el tiempo de exposición (Adelário *et al.*, 2007).

La ingesta de fluoruro por periodos prolongados, durante la formación del esmalte cuando se lleva a cabo, produce una serie de cambios clínicos, que van desde la aparición de líneas blancas muy delgadas, hasta defectos estructurales graves. La severidad de los cambios depende de la cantidad de fluoruro ingerido; los primeros signos de la fluorosis dental consiste en la aparición de estrías blancas

muy delgadas a lo largo de la superficie del esmalte y visibles sin necesidad de secar la superficie del diente; a medida que la severidad aumenta, estas áreas van a presentarse en toda la corona del diente. Aquí pueden ocurrir algunas variaciones, incluyendo la presencia de decoloraciones marrón y generalmente en el tercio incisal (Levy *et al.* 2003).

Esta pigmentación incrementa el contenido de nitrógeno y manganeso en comparación con los dientes normales y aún no se ha demostrado con toda objetividad si los compuestos adicionales provocan el veteado o si las manchas son de origen salival o alimenticio y/o alguna influencia por la exposición a los rayos ultravioleta (Bardsen, 1999).

1.6 Fluorosis esquelética

La exposición excesiva al fluoruro puede causar una enfermedad ósea debilitante conocida como fluorosis esquelética. La enfermedad se desarrolla lentamente y puede ser difícil de distinguir de un número de otras enfermedades óseas y articulares. Esta enfermedad se caracteriza por el engrosamiento del periostio, la calcificación de tendones y ligamentos, y la producción anormal de múltiples exostosis óseas (osteofitos hipertróficos) en los ligamentos e inserciones musculares al hueso (Petrone *et al.* 2013). Además, existen con frecuencia deformidades incapacitantes graves de las caderas y las rodillas, lo que resulta en una doble discapacidad locomotora y neurológica. Estudios muestran que la susceptibilidad individual a fluorosis varía en gran medida a través de la población, tanto con respecto a las dosis y duración de la exposición que pueden causar la enfermedad, y las manifestaciones esqueléticas y síntomas que resultan. La

fluorosis esquelética se asocia generalmente con el consumo de agua con un contenido de fluoruro de más de 8 mg L^{-1} durante más de 10 años (McGill, 1995).

1.7 Técnicas de eliminación de fluoruro

Los métodos tradicionales de eliminación de fluoruro son: los procesos de precipitación y coagulación con hierro (III), intercambio iónico, osmosis inversa y la electrodiálisis, descritos en la Tabla 2. Estos métodos han sido estudiados por eliminar cantidades excesivas de fluoruro del agua potable ($2-6 \text{ mg L}^{-1}$). Sin embargo, las deficiencias de la mayoría de estos métodos son de carácter operativo, el costo de mantenimiento, la contaminación secundaria (formación de lodos tóxicos, etc.) y procedimientos complicados involucrados en el tratamiento tales como la alta concentración de aluminio residual ($2-7 \text{ mg L}^{-1}$) (Bhatnagara *et al.* 2011).

Otro método de eliminación reportado es la adsorción en fase líquida que es una técnica efectiva y prometedora para la eliminación selectiva de fluoruro. Algunos de los adsorbentes que se han empleado con éxito para la eliminación de fluoruro son: hidroxiapatita, quitosano, amberlita modificada, alúmina activada, hierro, estaño óxido mixto, etc., (Mourabet *et al.*, 2011).

Tabla 2. Características de las técnicas principales de eliminación de fluoruros en el agua potable.

Técnica	Características	Ventaja	Limitaciones
Intercambio iónico	<p>Los fluoruros se eliminan del agua con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que contiene grupos funcionales amonio cuaternario.</p> <p>Los iones fluoruro reemplazan los iones cloruro de la resina. Este proceso continúa hasta que están ocupados todos los sitios en la resina.</p> <p>Reacción:</p> $\text{Matriz-NR}_3^+\text{Cl}^-\text{F}^- \rightarrow \text{MatrizNR}_3^+\text{F}^- + \text{Cl}^-$	<p>Eliminación de fluoruro hasta el 90-95%.</p> <p>Conserva el sabor y el color del agua intacto.</p>	<p>Eficiencia reducida en presencia de otros iones tales como sulfato, carbonato, fosfato y la alcalinidad.</p> <p>La regeneración de la resina es un problema debido a que genera residuos ricos en fluoruro, que tienen que ser tratados por separado antes de la disposición final.</p> <p>La técnica es cara debido al costo de la resina, requiere tratamiento previo para mantener el pH.</p> <p>El agua tratada tiene un pH muy bajo y altos niveles de cloruro.</p>
Coagulación	<p>Cal y alumbre son los coagulantes más utilizados.</p> <p>La adición de cal conduce a la precipitación de fluoruro como fluoruro de calcio insoluble y plantea valores de pH del agua hasta 11 y 12.</p> <p>Reacción:</p> $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{OH}^-$	<p>Un proceso de dos pasos y es la técnica más eficaz para la eliminación de fluoruro.</p> <p>Tecnología diseñada y sugerida en las zonas rurales, por el bajo costo.</p>	<p>El proceso elimina sólo una porción pequeña de fluoruro (18-33%) en forma de precipitados y convierte una mayor porción de fluoruro iónico (67-82%) en aluminio soluble ion fluoruro complejo.</p> <p>El proceso no es automático. Se requiere de un asistente regular de para la adición de productos químicos y el cuidado proceso de tratamiento.</p> <p>Se requiere un espacio grande para el secado de lodos.</p> <p>Los silicatos tienen un efecto adverso sobre la eliminación de fluoruro.</p> <p>La temperatura también afecta a la capacidad de eliminación de fluoruro.</p>

Técnica	Características	Ventaja	Limitaciones
Osmosis inversa	<p>Es un proceso físico en el que los contaminantes se eliminan mediante la aplicación de presión sobre el agua de alimentación para dirigirse a través de una membrana semipermeable.</p> <p>La osmosis inversa rechaza iones basados en el tamaño y la carga eléctrica.</p>	<p>El proceso es altamente eficaz para la eliminación de fluoruro</p> <p>El proceso permite el tratamiento y desinfección del agua en un solo paso.</p> <p>Garantiza la calidad del agua constante.</p> <p>No se observa interferencia de otros iones.</p>	<p>Elimina todos los iones presentes en el agua se requiere la remineralización después del tratamiento.</p> <p>El proceso es caro comparado con otras opciones.</p> <p>El agua se vuelve acida y necesita corrección de pH.</p> <p>Gran cantidad de agua se pierde en forma de salmuera.</p> <p>La eliminación de la salmuera es un problema.</p>
<p>Métodos electroquímicos Electrocoagulación</p>	<p>Proceso que utiliza ánodos para formar coagulante activo que se utiliza para eliminar contaminantes por precipitación y flotación in situ</p>	<p>Se ha demostrado su eficacia en tratamiento de agua potable.</p> <p>Se ha demostrado que el uso de electrodos de aluminio es eficaz en eliminación de fluoruros.</p>	<p>El proceso requiere de consumo de energía eléctrica lo que eleva los costos operacionales.</p> <p>La eficiencia global de eliminación varía con la distribución de fluoruro, que se ve alterada por los parámetros de funcionamiento como el pH, densidad de corriente y la concentración inicial de fluoruro.</p>

Fuente: Meenakshi y Maheshwari (2006), Zhu et al., (2007).

1.8 Adsorción

La adsorción es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren hacia la superficie de un sólido adsorbente. Las operaciones de adsorción explotan la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de la misma. De esta forma, los componentes de la solución pueden separarse (McCabe, Smith and Harriott, 1999).

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros en puntos específicos. El área específica interna de los poros es varios órdenes de magnitud superior al área externa y puede alcanzar valores tan elevados como 2000 m²/g de adsorbente. La separación se produce debido a que diferencias de peso molecular o polaridad dan lugar a que algunas moléculas se adhieran más fuertemente a la superficie que otras. El componente que se adsorbe se denomina adsorbato y el componente que adsorbe se denomina adsorbente (McCabe, Smith and Harriott, 1999).

Los fenómenos de adsorción se dividen en dos tipos: físicos y químicos.

Adsorción física o adsorción de "van der Waals": el cual es un fenómeno fácilmente reversible y es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida.

Quimisorción o adsorción activada: es el resultado de la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos en el sentido usual, la fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la adsorción física, el proceso es irreversible (Treybal, 1985).

1.9 Biosorción

El término biosorción se refiere a la captación de compuestos por medio de una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico en donde se involucran una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente) que contiene las especies que van a ser adsorbidas (adsorbato) (Vargas *et al.*, 2009).

Para que este proceso se lleve a cabo debe existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, para que estos últimos sean transportados hacia el sólido donde van a ser retenidos por diferentes mecanismos. Esta operación continúa hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido (Pinzón y Vera, 2009).

La biosorción es una tecnología prometedora para el tratamiento de efluentes contaminados y se basa en las interacciones contaminante-biomaterial. Este proceso tiene varias ventajas tales como: bajo costo de los materiales, fácil operación y selectividad con los contaminantes en comparación con los procesos fisicoquímicos convencionales como la precipitación química, ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción con carbón activado (Shroff y Vaidya, 2011).

1.10 Equilibrio de adsorción

La capacidad de adsorción del material adsorbente se determina al producirse el contacto con el adsorbato. La adsorción es el mecanismo de eliminación, en el que se alcanza la concentración residual que permanecerá sin cambios con el tiempo, este proceso se denomina equilibrio de adsorción (Dubey *et al.*, 2009).

1.11 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se definen por las interacciones adsorbato-adsorbente y muestran la relación entre la mayor actividad en la fase acuosa de adsorbato y la cantidad adsorbida a temperatura constante (Stumm y Morgan, 1996). El análisis de los datos de las isotermas, se adapta a diferentes modelos y es un paso importante en la búsqueda de un modelo adecuado que se puede utilizar para el propósito de diseño. Los modelos de Langmuir y Freundlich son dos isotermas muy conocidos que se usan ampliamente en estudios de adsorción (Bazargan *et al.*, 2013).

1.11.a Isotherma de Freundlich:

Esta isoterma describe el equilibrio en las superficies heterogéneas. La isoterma de Freundlich es la relación más antigua conocida que describe la ecuación de adsorción (Dubey *et al.*, 2009) y se expresa como:

$$q = kC_e^{1/n} \quad \dots \text{Ec. 1}$$

Dónde:

q: Masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1})

C: Concentración de soluto en el equilibrio (mg L^{-1})

k: Constante de la isoterma de Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción

n: Intensidad de la adsorción

K y **n** son constantes empíricas que dependen de varios factores ambientales y **n** es mayor que uno.

1.11 b Isoterma de Langmuir:

De acuerdo con esta isoterma la superficie es homogénea y se asume que todos los sitios de adsorción tienen igual afinidad por las moléculas de adsorbato y la adsorción en un sitio no afecta a la adsorción en un sitio adyacente. Todos los sitios son equivalentes y el modelo no toma en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas (Dubey *et al*, 2009). La ecuación de Langmuir se expresa como:

$$q = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \dots \text{Ec. 2}$$

Dónde:

q: Masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg g^{-1})

C_e: Concentración de soluto en el equilibrio (mg L^{-1})

q_m: Máxima masa de soluto que se adsorbe sobre el adsorbente (mg g^{-1})

K: Constante de la isoterma de Langmuir relacionada con el calor de adsorción (L mg^{-1})

1.12 Cinética de adsorción

Los procesos de adsorción pueden incluir el intercambio iónico, la quelación, adsorción física y química. Los mecanismos de adsorción dependen de la interacción adsorbato-adsorbente y las condiciones del sistema y pueden variar ampliamente de un sistema a otro, el análisis más detallado de estas condiciones y de los sistemas son necesarios para comprender y predecir los mecanismos de difusión y transporte cinética que controlan las tasas de captación (Ho *et al.*, 2000).

La determinación de la cinética de adsorción es importante para conocer cómo varía la concentración en función del tiempo para una proporción dada entre la cantidad adsorbato y el adsorbente. La cinética de adsorción permite conocer el tiempo en que se realiza el proceso, puesto que se trabaja con solución, se tienen en cuenta los factores que influyen en el proceso, ya que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio está en función de las características del adsorbente y del adsorbato, de la química de la disolución, de la temperatura y del pH (Murillo *et al.*, 2011).

1.13 Quitosano

La quitina (Figura 4) es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. Es un polisacárido natural que se encuentra en el cangrejo, camarones, langostas, corales, medusas, mariposa, mariquita, setas y hongos. Sin embargo, los caparazones de crustáceos marinos son ampliamente utilizados como fuentes primarias para la producción (Venkatesan y Kim, 2011). La quitina ha ganado

importancia en biotecnología ambiental debido a su buena capacidad de adsorción (Sharma *et al.*, 2011).

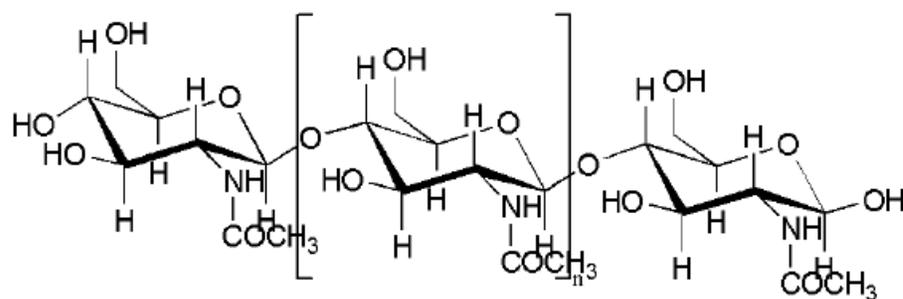


Figura 4. Estructura de la quitina (Venkatesan y Kim, 2011).

El quitosano (Figura 5), el derivado más importante de la quitina, puede ser obtenido por desacetilación de la quitina en condiciones alcalinas.

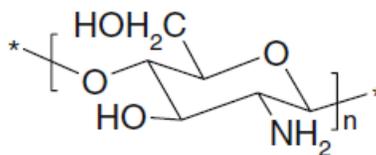


Figura 5. Estructura del quitosano (Honarkar y Barikani, 2009).

Cuando el grado de desacetilación de la quitina alcanza aproximadamente el 50% (en función del origen del polímero) se vuelve soluble en medios ácidos acuosos. La solubilización se produce por la protonación del grupo funcional en NH_2 la posición C-2 de la unidad de repetición D-glucosamina, mediante el cual el polisacárido se convierte en un polielectrolito en medios ácidos (Figura 6).

La presencia de grupos NH₂ en quitosano es la razón por lo que exhibe un potencial mucho mayor en comparación con los quitina para su uso en diferentes aplicaciones (Honarkar y Barikani, 2009).

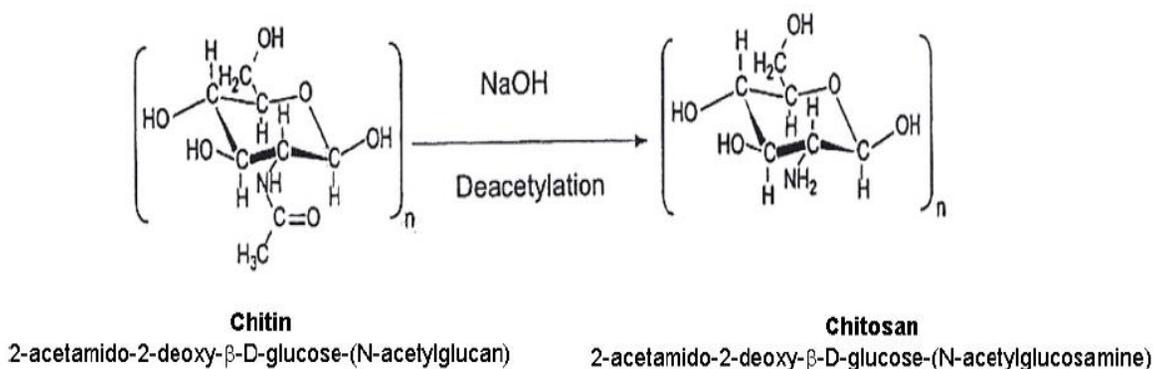


Figura 6. Desacetilación de la quitina a quitosano (Bakiya y Sudha, 2012).

El quitosano es un polisacárido lineal, semicristalino compuesto de (1-4)-2-acetamido-2-desoxi-β-D-glucano-(N-acetil D-glucosamina) y (1-4)-2-amino-2-desoxi-β-D-glucano (D-glucosamina) (Croisier y Jérôme, 2013). El quitosano puede ser utilizado como un adsorbente para eliminar los metales pesados y colorantes debido a la presencia de grupos amino e hidroxilo, que pueden servir como los sitios activos (Wan Ngah y Hanafiah, 2011). El quitosano puede ser considerado como un polímero verde aplicable en química analítica, tratamiento de aguas, agricultura, ingredientes alimentarios, cosméticos, biomedicina y materiales farmacéuticos, biotecnología, etc. (Bakiya y Sudha, 2012). Dado que la protección del medio ambiente se está convirtiendo en un importante problema global, las industrias relacionadas con la ingeniería del agua, prestan atención al desarrollo de la tecnología basadas biopolímeros como el quitosano que no causa problemas ambientales (Kumar, 2000).

1.14 Zeolita

Las zeolitas son materiales de estructura cristalina porosa que contiene poros de tamaño molecular (5-12 Å o 0.5-1.2 nm). El término zeolita se deriva de las palabras griegas para "piedra hirviente," de la capacidad de estos materiales para absorber el agua y lo liberan al calentar. Las zeolitas convencionales se basan en los marcos de silicato en la que la sustitución de algunos de los enlaces Si con Al (u otros metales) conduce a una carga negativa en el marco, con cationes (por lo general Na u otra alcalinos o metales alcalinotérreos) dentro de la estructura de poros. Esto conduce a otro cambio de propiedad, de iones importante, donde los iones metálicos en la estructura de poros pueden ser reemplazados por otros cationes (por ejemplo, de metal, de amonio, de amonio cuaternario). Las zeolitas se producen de forma natural y se forman generalmente en ambientes alcalinos de sedimentos y materiales volcánicos. La primera zeolita descubierta e identificada fue la estilbita; las zeolitas abundantes más comunes son: analcima, clinoptilolita, erionita, heulandita, laumontita, y mordenita. Muchos de estos materiales tienen propiedades valiosas como sorbentes e incluso catalizadores, pero las formas naturales a menudo tienen defectos e irregularidades en sus estructuras que limitan su aplicación (Chester y Derouane, 2009).

Las zeolitas son materiales inorgánicos comercialmente importantes que se utilizan ampliamente como adsorbentes, intercambiadores iónicos, y catalizadores (Ghosh *et al*, 2013).

1.15 Compositos

El desarrollo de compositos reside en la posibilidad de combinar las propiedades físicas de los componentes para obtener nuevas propiedades estructurales o funcionales. Además, los compositos se pueden constituir en cualquier forma deseada, lo que proporciona más alcance para sus aplicaciones. Los compositos se generan mediante la dispersión de materiales inorgánicos en una matriz polimérica orgánica que genera nuevos materiales híbridos, recientemente, los compositos basados en quitosano recibieron atención en el ámbito del tratamiento de aguas (Viswanathan y Meenakshi, 2010).

Los compositos basados en materiales biodegradables han recibido más atención, ya que son amigables con el medio ambiente (Miretzky y Fernández, 2011).

Diferentes compositos de quitosano han sido preparados con el fin de mejorar su aplicabilidad en los procesos de adsorción de diferentes contaminantes (Auta y Hameed, 2013), quitosano-zeolita (Wan Ngah *et al.*, 2013), quitosano-alumina (Gandhi *et al.*, 2010), nanohidroxiapatita-quitina/quitosano (Kousalya *et al.*, 2010), quitosano-montmorillonita (Wang y Wang, 2007), quitosano-bentonita (Crini y Badot, 2008), entre otros.

1.16 Antecedentes

Sundaram *et al.* (2008) elaboraron un composito utilizando magnesio- quitosano, observaron una máxima capacidad de adsorción de $4.44 \text{ mgF}^- \text{ g}^{-1}$. La eliminación de fluoruros se realizó por medio de sistemas por lotes. Las propiedades

fisicoquímicas del composito se analizaron con FTIR y SEM. Los datos de equilibrio fueron ajustados con isoterma y modelos cinéticos. Llevaron a cabo estudios de campo para encontrar la idoneidad del adsorbente en condiciones de campo.

Sundaram *et al.* (2008) estudiaron la eficiencia de remoción de fluoruros de un composito de nanohidroxiapatita-quitosano la capacidad de remoción del material observada fue de $1.56 \text{ mgF}^- \text{ g}^{-1}$. Los compositos se caracterizaron con estudios de DRX y microscopia electrónica de transmisión (TEM). La adsorción de fluoruros se explicó con los modelos de Freundlich y Langmuir. Realizaron estudios de campo con muestras de agua que contenían fluoruros con la finalidad de probar la idoneidad de los compositos en condiciones de campo.

Viswanathan *et al.* (2009) modificaron esferas de quitosano químicamente con la finalidad de remover exitosamente fluoruros, el material presento una capacidad máxima de adsorción de $1.8 \text{ mgF}^- \text{ g}^{-1}$. Los procesos de adsorción fueron interpretados por los modelos de las isotermas de Freundlich y Langmuir. El material adsorbente fue caracterizado por FTIR, SEM y EDAX. El material fue probado en una muestra de campo colectada en un área cercana con presencia endémica de fluoruros.

Viswanathana y Meenakshi (2010) elaboraron un composito mediante la incorporación de un intercambiador de iones inorgánicos, de zirconio (IV) y tungstofosfato (ZrWP) utilizando como en la matriz biopolimérica quitosano. El comportamiento de adsorción de fluoruro a partir de soluciones acuosas fue investigado mediante sistemas por lotes. La adsorción de fluoruros se estudió en función del tiempo de contacto, pH, concentración de fluoruro inicial, co-iones y la

temperatura de la competencia. La capacidad remoción encontrada de fluoruros fue de $2.025 \text{ mgF}^- \text{ g}^{-1}$. La caracterización del composito se realizó por medio de las técnicas de espectrometría de transformada de Fourier infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). El composito fue utilizado exitosamente para la eliminación de fluoruro del agua tomada en un pueblo cercano con presencia endémica de fluoruro.

Viswanathan y Meenakshi (2010) prepararon un composito a base de hidrocalcita-quitosano, el composito mostro una máxima capacidad de adsorción de $1.255 \text{ mgF}^- \text{ g}^{-1}$. Los estudios de adsorción se realizaron en sistemas por lotes para evaluar la influencia del tiempo de contacto, pH, co-aniones, la concentración de fluoruro inicial y la temperatura. El composito se caracterizó utilizando FTIR, DRX y SEM. Los datos de equilibrio de adsorción ajustaron con el modelo de Langmuir.

Viswanathana y Meenakshi (2010) sintetizaron un composito alúmina-quitosano con el fin de mejorar la capacidad de defluoridación de la alúmina, el composito mostro una defluoridación máxima de $3.8 \text{ mgF}^- \text{ g}^{-1}$. El estudio de adsorción de fluoruros se llevó a cabo por lotes para optimizar los parámetros de equilibrio, sabiendo el tiempo de contacto, pH, co-aniones y temperatura. Los datos se procesaron con los modelos de Freundlich y Langmuir para encontrar el mejor ajuste para el proceso de absorción. La caracterización de la superficie del adsorbente se realizó mediante FTIR y SEM. El material se probó con una muestra de campo tomado de un pueblo cercano con presencia endémica de fluoruro.

Jagtap *et al.* (2011) sintetizaron un material usando alúmina mesoporosa y quitosano para eliminar fluoruros, observaron una función eficaz sobre una amplia gama de pH y mostraron un máxima capacidad de adsorción de 8.264 mg g^{-1} , realizaron estudios de adsorción por lotes para estudiar el efecto del pH, la dosis de adsorbente, la concentración de fluoruro inicial y co-aniones. El adsorbente se ha caracterizado con estudios de difracción de rayos X (DRX), SEM, FTIR y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX). El rendimiento del material se comparó con otros adsorbentes reportados para la eliminación de fluoruros y se observó que el adsorbente es eficaz en términos de capacidad de eliminación de fluoruros.

Zhang *et al.* (2013) sintetizaron un material compuesto bentonita-quitosano, El valor de pH óptimo observado fue pH 5, donde el material alcanza una capacidad de adsorción de $1.164 \text{ mgF}^{-} \text{ g}^{-1}$. También se estudió el efecto de la temperatura, tiempo de contacto y la concentración de fluoruro inicial sobre la capacidad de adsorción del material. El material se caracterizó por SEM, EDAX y FTIR. La adsorción de fluoruro en el adsorbente siguió el modelo de la isoterma de Freundlich.

Ma *et al.* (2014) prepararon un material a base de aluminio, quitosano y fierro (III), para la eliminación de fluoruros en soluciones acuosas obteniendo una capacidad de adsorción de $31.16 \text{ mgF}^{-} \text{ g}^{-1}$, el material se caracterizó utilizando las técnicas de FTIR y SEM, observaron que el material tiene la capacidad de resistir los co-aniones y los cambios de valor de pH, describieron el mecanismo de adsorción por el intercambio de iones que suceden en los sitios activos.

Peng *et al.* (2014) describieron la eliminación de fluoruros del agua usando un material compuesto por tierras raras (La, Ce, Dy, Eu, entre otros) y quitosano, observaron una capacidad de adsorción de $3.72 \text{ mgF}^{-}\text{g}^{-1}$, estableciendo experimentos en sistemas por lotes y estudiaron efectos como el tiempo de contacto, pH, dosis de adsorbente, concentración de fluoruro inicial y co-aniones sobre adsorción de fluoruros, el material fue caracterizado por FTIR y DRX.

1.17 Técnicas de caracterización

Cuando un material se fabrica en el laboratorio, una forma de evaluar si el método fue exitoso, es utilizar un conjunto de técnicas para evaluar su estructura y propiedades. Considerando que algunas técnicas son cualitativas, como proporcionar una imagen de una superficie, otras generan información cuantitativa como las concentraciones relativas de los átomos que componen el material (Fahlman, 2007).

El análisis de superficie requiere el uso de técnicas analíticas que incluyen métodos microscópicos, espectroscópicos, químicos y físicos que proporcionan diferentes tipos de información sobre la superficie de una muestra. El análisis se realiza para proporcionar información sobre las características tales como la composición química, el nivel de trazas de impurezas, o la estructura física o la apariencia de la región muestreada (Ebnesajjad y Ebnesajjad, 2013).

2 Objetivo general

Elaborar compositos a base de quitosano-zeolita, estudiar el equilibrio de adsorción de fluoruros presentes en agua y caracterizar los compositos para conocer sus propiedades adsorbentes de acuerdo a las síntesis realizadas.

3 Objetivos específicos

Sintetizar compositos a base de quitosano-zeolita con diferentes relaciones de los materiales.

Evaluar la cinética de adsorción de los compositos.

Evaluar la capacidad de remoción de fluoruro en el composito, por medio de sistema por lotes.

Evaluar los efectos de temperatura y pH en la capacidad de adsorción.

Determinar la máxima capacidad adsorbente del composito.

Comparar los datos experimentales con las curvas de adsorción.

Realizar pruebas de adsorción de los compositos en agua potable con presencia de fluoruros.

Hipótesis

La elaboración de los compositos aumenta las propiedades mecánicas de los componentes y favorece la adsorción de fluoruros en solución.

5 Materiales y métodos

5.1 Reactivos

El quitosano de grado analítico utilizado en el desarrollo experimental contiene un grado de desatilización entre 75 y 85%, la zeolita utilizada corresponde al tipo de la cliloptilolita de acuerdo al análisis de difracción de rayos X, no se realizó pretratamiento alguno a los reactivos. En la Tabla 3 se presentan las características de los reactivos empleados en el desarrollo experimental.

Tabla 3. Características de los reactivos empleados en el desarrollo experimental.

Reactivo	Grado	Fabricante
Quitosano	Analítico	Sigma Aldrich
Zeolita	-----	-----
Ácido acético glacial	Reactivo	Hycel
Hidróxido de sodio	Reactivo	J.T. Baker
CDTA	Reactivo	Sigma Aldrich
Cloruro de sodio	Reactivo	Fermont
Fluoruro de sodio	Reactivo	Fermont
Estándar de ácido clorhídrico 1 N	Analítico	Hycel
Estándar de hidróxido de sodio 1N	Analítico	Hycel
Estándar de fluoruro 100 mg L ⁻¹	Analítico	Thermo scienific

Para la elaboración de los compositos se prepararon soluciones de ácido acético glacial (CH₃COOH) y de hidróxido de sodio (NaOH) al 25%, para los experimentos de adsorción se preparó una solución de fluoruro de sodio (NaF) y soluciones de ácido clorhídrico (HCl) 0.01 N y NaOH 0.01 N, para la determinación de fluoruros se preparó una solución Tisab con CH₃COOH, CDTA (trans-1-2-Diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid monohydrate), cloruro de sodio (NaCl) y una solución de NaOH 6 M, en la preparación de todas las soluciones se utilizó agua desionizada.

5.2 Elaboración de compositos

Los compositos se elaboraron de acuerdo a la técnica reportada por Fajardo *et al.*, (2005), Ennajih *et al.*, (2012) y Xu *et al.*, (2013). El procedimiento de elaboración de compositos se realizó de igual forma para la síntesis de los C R1, C R2 y C R3 variando solo las masas de los componentes y consistió en: 1.5 g de quitosano se agregaron aun vaso de precipitado conteniendo 50 mL de CH₃COOH al 5% (solución de quitosano). En otro vaso de precipitado se colocaron 4.2 g de zeolita y se agregaron 20 mL de agua desionizada (solución de zeolita). Ambas soluciones se agitaron por 20 min y se incorporaron. La solución resultante se agitó por 4 horas a 200 rpm. Al término de la agitación la mezcla zeolita-quitosano fue goteada en una solución de NaOH al 25% a una velocidad de 3.4 mL min⁻¹ con la ayuda de una bomba peristáltica, la velocidad de goteo se ajustó de acuerdo a las características de la solución. En la Figura 7 se muestra el diagrama del proceso de goteo de los compositos.

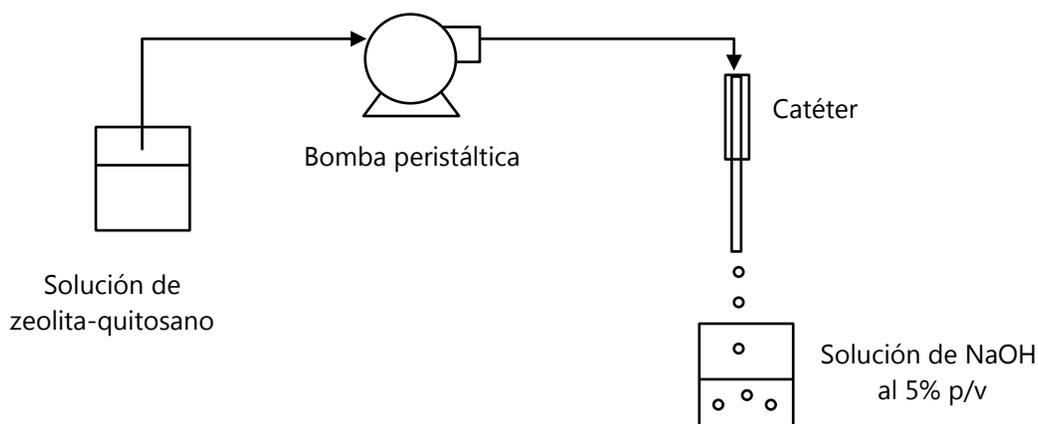


Figura 7. Diagrama del proceso de goteo de los compositos.

Al concluir el goteo de la mezcla, los compositos generados reposaron en la solución de NaOH al 25% durante una hora. Posteriormente, los compositos fueron lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro finalmente fueron secados a temperatura ambiente durante 72 horas. En la Tabla 4. se presentan las relaciones quitosano/zeolita de utilizada en las síntesis de los compositos preparados para los experimentos de adsorción.

Tabla 4. Relaciones de los componentes zeolita y quitosano utilizadas en las síntesis de los compositos.

Síntesis	Quitosano	Relación	Zeolita	Relación
	g		g	
C R1	1.5	1	4.2	3
C R2	0.75	1	4.95	6
C R3	3.0	1	2.7	1

5.3 Caracterización de la zeolita

La difracción de rayos X idéntica estructuras cristalinas específicas o planos cristalinos dentro de un cristalizador complejo. Las mediciones de difracción son hechas incidiendo un haz de rayos X sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda λ de rayos X definida. El ángulo de difracción θ se puede relacionar con el espacio interplanar d , por la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$). La caracterización de la zeolita se realizó en Difractómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance. Los contenedores para la muestra fueron limpiados con alcohol isopropílico con la finalidad de eliminar residuos y evitar contaminación. La muestra se colocó en un porta

muestras con capacidad de 1 g y se compacto para evitar interferencias al momento de introducir en el equipo. La a muestra se colocó en el equipo para su análisis.

5.4 Caracterización de los compositos

5.4.1 Espectrometría en infrarrojo

La espectrometría en infrarrojo es una herramienta útil que se aplica a la determinación cualitativa de especies moleculares presente en su superficie de los materiales, se fundamenta en que los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de uno estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. Esta técnica se realizó para determinar la estructura de las especies (en los cuales se puede adsorber el fluoruro) presentes en la superficie de los compositos elaborados. Las muestras consistieron en 0.05 g de cada material adsorbente (zeolita, quitosano y compositos C R1, C R2 y C R3) y se trituraron en un mortero de ágata hasta pulverizar con la finalidad de evitar los efectos de dispersión de la radiación al momento de los análisis.

5.4.2 Fisorción de nitrógeno

Esta técnica se basa en la medida de sucesivos volúmenes de un gas no polar, generalmente nitrógeno o gases nobles, adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben hasta lograr la saturación de la superficie. De acuerdo al tipo de superficie y porosidad del catalizador se presentan diferentes formas de isothermas de adsorción. La Fisorción de nitrógeno fue utilizada para determinar las áreas específicas, la distribución y tamaño de los poros de los compositos. Las muestras consistieron en 0.05 g de compositos C R1, C R2 y C R3. El tubo porta muestras tapado se prepara en un puerto de desgasificación aplicando vacío menor a 100 μ de Hg, después se le aplica nitrógeno, se retira del puerto y se pesa en una balanza analítica. Posteriormente se agregó la muestra adsorbente previamente secada en una estufa a 110°C durante 24 horas. El tubo se tapa y se pesa con la muestra, se coloca en el puerto de desgasificación y calienta por medio de una canastilla de calentamiento a 150°C y se procede a la desgasificación automática hasta alcanzar un vacío menor a 100 μ m de Hg. El tubo se desmonto y se procedió a pesar y calcular el peso de la muestra por diferencia después de desgasificar. Finalmente el tubo se colocó en el puerto de adsorción de nitrógeno y se analizó automáticamente por medio del software del equipo de fisorción.

5.4.3 Determinación del punto de carga cero (Slurry pH)

El punto de carga cero (PCC) corresponde al pH en el que la carga neta de la superficie es igual a cero, la concentración de H^+ y OH^- adsorbidos sobre la superficie son iguales en el PCC y por lo tanto, la carga de la superficie es neutra. El

PCC es importante para la explicación de la adsorción de iones y los mecanismos de adsorción. El PCC se determinó para de la zeolita, quitosano y compositos C R1, C R2 y C R3 se colocaron 0.1 g de cada material adsorbente en tubos falcón de 15 mL agregando 5 mL de agua desionizada gasificada con nitrógeno y con un tiempo de contacto de 24 horas. Transcurrido el experimento se procedió a tomar el pH de las muestras, el cual corresponde PCC.

5.5 Experimentos de tiempo de contacto

Los experimentos de tiempo de contacto se realizaron con la finalidad de conocer el tiempo en el cual el fluoruro es adsorbido por los compositos C R1, C R2 y C R3, se prepararon cuatro soluciones de 1 L a 20 mg L^{-1} de NaF y se colocaron en frascos de polietileno de 1 L y se ajustó el pH a 7 con ayuda de soluciones de HCl y NaOH 0.1 N, se prepararon soluciones de 200 mL a una concentración promedio de 11 mg L^{-1} de NaF, se pesó 1 g de material adsorbente y se colocaron en sacos de malla e introdujeron suspendidos en las soluciones de 20 ppm. Las soluciones se introdujeron a una incubadora de agitación orbital a 25°C y agitación de 70 rpm. Las muestras en cantidades de 3 mL a los tiempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 y 120 min. Para estabilizar la solución se adicionaron 3 mL de la solución de concentración promedio. La concentración de fluoruro se determinó por el método de potenciometría de ion selectivo.

5.6 Experimentos de adsorción pH 7 a 25°C y pH 5 a 35°C

Los experimentos de adsorción se realizaron en sistemas por lotes para cada material adsorbente (zeolita, quitosano, compositos C R1, C R2 y C R3).

La solución patrón fue preparada a 100 mg L⁻¹ de NaF y se realizaron cinco diluciones de NaF a diferentes concentraciones (10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg L⁻¹). Los sistemas por lotes se establecieron por duplicado colocados rejillas de polietileno, 0.1 g de material adsorbente se pesaron y colocaron en tubos Falcón adicionando un volumen de 50 mL de solución de fluoruro de las diferentes concentraciones. El pH se ajustó a 7.0 con soluciones de HCl y NaOH a 0.01 N, la muestra inicial tomada fue de 3 mL y se colocó en tubos Falcón de 15 mL identificados para la determinación de la concentración de fluoruros por el método de potenciometría de ion selectivo (la toma de muestras fueron establecidas de acuerdo a la duración de cada experimento de adsorción).

Los sistemas de lotes se introdujeron en una incubadora de agitación orbital a 25°C de temperatura y 70 rpm. El mismo procedimiento se siguió para establecer los sistemas por lotes a pH 5 y 35°C de temperatura.

5.7 Experimentos de adsorción con agua potable

Las muestras de agua potable fueron colectadas del grifo de una casa habitación ubicada en el barrio de San Miguelito, San Luis Potosí, S. L. P., se transportaron en envases de polietileno de 500 mL a temperatura ambiente para su uso inmediato en el laboratorio. Los experimentos se establecieron en sistemas por lotes por

duplicado en tubos Falcón de 50 mL, se midió el pH, se tomaron 3 mL como muestra inicial en tubos Falcón de 15 mL, se pesó 0.1 g de material adsorbente (quitosano, zeolita. compositos C R1, C R2 y C R3). Los sistemas por lotes se introdujeron en una incubadora de agitación orbital a 70 rpm y 25°C.

5.8 Determinación de la concentración de fluoruro, método de potenciometría de ion selectivo

La medición de fluoruro se realizó de acuerdo al método 4500-F-C *Ion-Selective Electrode Method* establecido por Standard Methods (20ª edición). La técnica consiste en: la preparación de la solución Tisab que consistió en la dilución de 58 g de NaCl, 57 mL de CH₃COOH y 4 g de CDTA (trans-1-2-Diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid monohydrate) en 500 mL de agua desionizada, el pH fue ajustado en un rango entre 5.0 y 5.5 con una solución 6 M de NaOH finalmente la solución se aforo en un matraz volumétrico de 1 L con agua desionizada. La calibración del equipo de acuerdo a las instrucciones del manual del fabricante se realizó en preparar estándares a partir de una solución estándar de NaF de 100 mg L⁻¹ de 10, 40, 80 y 100 mg L⁻¹, el equipo se ajustó en modo ISE mg/L y se procedió a calibrar tomando 3 mL del estándar de menor concentración en un tubo Falcón de 15 mL adicionando 3 mL de Tisab (relación 1:1), este procedimiento se realizó con todos los estándares de menor a mayor concentración, al finalizar se registró la pendiente entre -56 y -60 mV. El equipo se calibro cada hora con el objetivo de mantener un funcionamiento y lecturas estables. La determinación de la concentración de los fluoruros se realizó adicionando 3 mL de Tisab a las muestras de 3 mL de los experimentos de adsorción por lotes (relación 1:1), los tubos Falcón

se agitaron en un vortex, posteriormente el electrodo fue introducido hasta cubrir su parte media y se registró la lectura estable del equipo.

5.9 Procesamiento de datos

Para la obtención de los parámetros de Freundlich y Langmuir los datos obtenidos en las lecturas de los fluoruros se capturaron y procesaron en una hoja de cálculo de Microsoft Excel 2010, para obtener la C_e y q y las isothermas se obtuvieron en el programa STATISTICA 7.0. Los datos obtenidos en la determinación del tiempo de contacto, de caracterización por Fisisorción de nitrógeno, caracterización por espectroscopia de infrarrojo y %de desviación se procesaron en una hoja de cálculo de Microsoft Excel 2010. Se utilizaron pruebas paramétricas (comparación de medias de muestras repetidas) para observar diferencias entre los promedios de cada experimento, con una $p < 0.05$, esta información se procesó con el programa estadístico stata 12.

6 Resultados y discusión

6.1 Síntesis de compositos

La síntesis de compositos se realizó con tres relaciones de quitosano y zeolita denominados C R1 relación 1:3, C R2 relación 1:6 y C R3 relación 1:1. La finalidad de variar las relaciones fue generar compositos con diferentes características adsorbentes tales como el área específica, volumen y tamaño de poro. El uso de la zeolita tiene como función principal proporcionar soporte mecánico al quitosano; mediante la dispersión de la zeolita en la matriz polimérica orgánica del quitosano. Viswanathan y Meenakshi (2010) mencionan que el quitosano con un grado de desacetilación del 85% presenta una capacidad de adsorción de $52 \text{ mgF}^- / \text{kg}$. La capacidad máxima de adsorción del quitosano, se atribuye a tres factores principales: la forma de quitosano (granos o polvo), las posibles modificaciones químicas y las diferentes condiciones experimentales (pH, tamaño de partícula, acondicionamiento y la composición de la solución).

Los compositos generados en las tres relaciones quitosano zeolita a través del catéter de 2.1 mm presentan un diámetro promedio de 0.33 mm y un peso promedio 0.117 g húmedos y un diámetro promedio de 0.15 mm y peso promedio de 0.020 g secos.

6.2 Caracterización de los materiales

6.2.1 Caracterización de la Zeolita

6.2.1.1 Difracción de rayos X

La caracterización de la zeolita por medio de la técnica de difracción de rayos X proporciona información acerca del tipo de zeolita empleado en la síntesis de los compositos y correspondió a la clinoptilolita ($\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_{17})\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$) mostrado en la Figura 8.

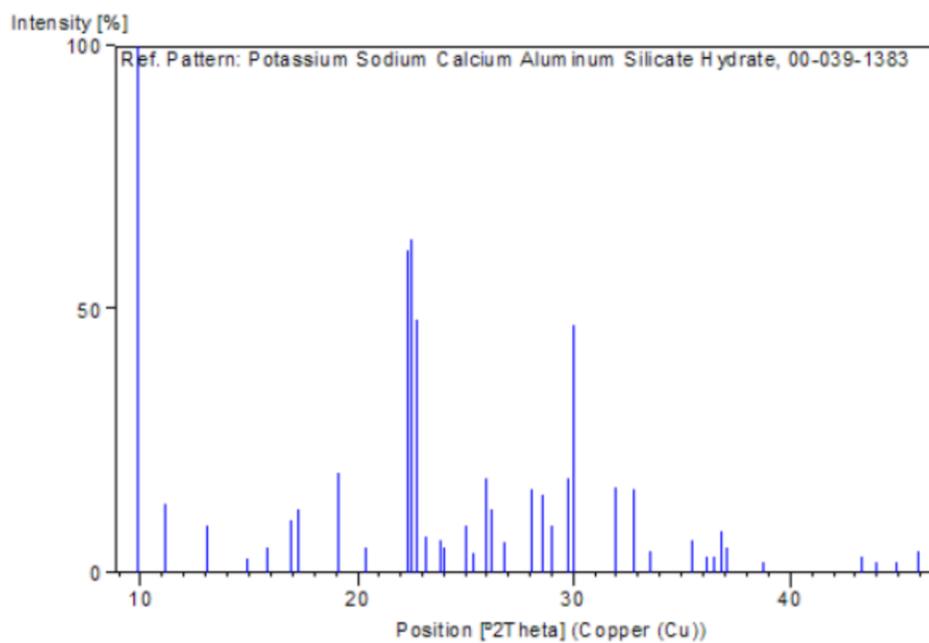


Figura 8. Patrón de difracción de rayos X de la zeolita.

6.2.1.2 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo se realizó para conocer los grupos funcionales de la zeolita antes de la adsorción de F^- (Figura 9) ya que cada enlace químico específico a menudo tiene una banda de absorción de energía única y puede obtener información sobre su estructura (Sundaram *et al.* 2009). Los picos de banda de la zeolita a 3600 cm^{-1} presentan estiramiento OH unido a aluminio, en 1620 cm^{-1} HO, bandas de estiramiento asimétrico Al-O en la región $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ y en 768 cm^{-1} enlaces de Si-O. Después de la adsorción, se observa en el espectro de infrarrojo de la zeolita (Figura 9) no sufre modificaciones significativas debido a que no se presenta adsorción de F^- .

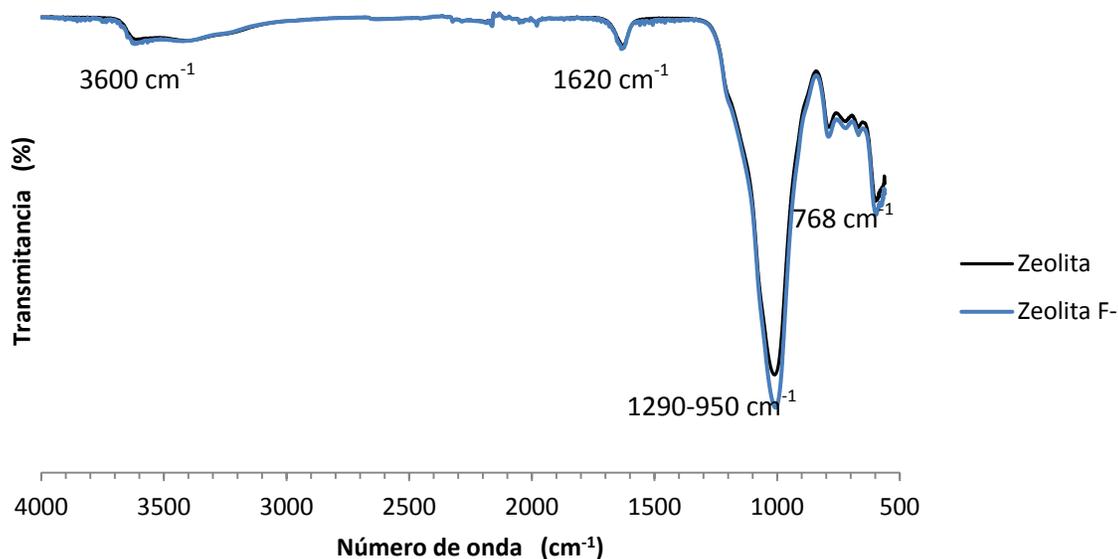


Figura 9. Espectros de infrarrojos de la zeolita antes y después de la adsorción de F^-

6.2.2 Caracterización del quitosano

El quitosano empleado en la síntesis de los compositos fue de peso molecular medio y grado analítico del fabricante SIGMA ALDRICH, con un grado de desacetilación de 75-85 %.

6.2.2.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los principales picos característicos de quitosano antes de la adsorción de F^- (Figura 10) se observan en 3446 cm^{-1} (estiramiento OH), 2920 cm^{-1} (tramo asimétrico CH_2), 2875 cm^{-1} (estiramiento CH), 1656 cm^{-1} (banda de amida), 1599 cm^{-1} (banda NH_2), 1322 cm^{-1} (estiramiento CN), 1156 cm^{-1} (estiramiento O), banda 1200 cm^{-1} C-N y 1086 cm^{-1} (tramo C-O). En el análisis de caracterización del quitosano realizada por Peng *et al.* (2013) señalan que la banda en 1571 cm^{-1} tuvo mayor intensidad que el de 1676 cm^{-1} que sugieren una desacetilación efectiva, lo que indica la presencia de grupo $-NH_2$. Miretzky y Fernández (2011) señalan que el grado de desacetilación depende de la materia prima de la cual se obtuvo la quitina y el procedimiento experimental. El espectro de infrarrojo del quitosano presenta estiramiento OH en la banda 330 cm^{-1} y en 1035 cm^{-1} donde se ubica el grupo C-N, esto puede deberse a las principales interacciones del fluoruro con el quitosano después del proceso de adsorción.

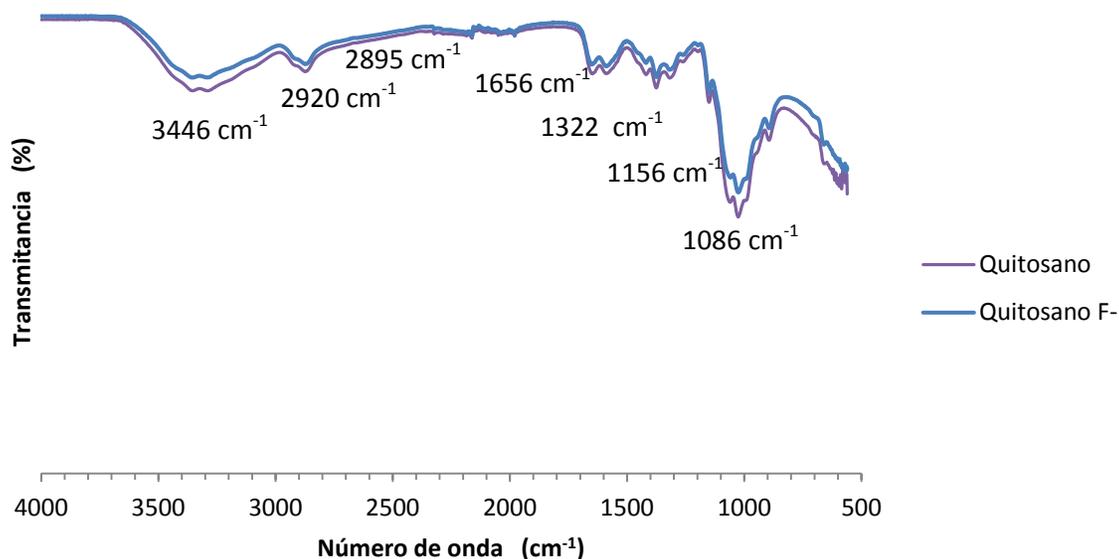


Figura 10. Espectros de infrarrojos del quitosano antes y después de la adsorción de F^- .

6.2.3 Caracterización de los compositos

6.2.3.1 Fisorción de nitrógeno

Las propiedades de textura de los compositos C R1, C R2 y C R3 que incluyen el área específica, volumen de poro y diámetro de los poros, fueron determinadas por medio de la técnica de fisorción de nitrógeno.

El composito C R2 resulto ser superior a C R1 y C R3, respecto al área específica C R2 tiene un área específica 46.8 % mayor que C R1 y 96 % mayor que C R3, en lo referente al volumen de poro C R2 tiene un volumen 96 % mayor que C R1 y con respecto a C R3, C R2 tiene un volumen 99.6 % mayor, finalmente en lo que al diámetro de poro se refiere C R2 es 12.1 % mayor en diámetro que C R1 y 5.7 % mayor en diámetro que C R3. Los parámetros mencionados se encuentran

relacionados debido a que el área específica se debe principalmente a los poros de los materiales. Los resultados obtenidos por la caracterización de fisisorción de nitrógeno se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Características de textura de los compositos C R1, C R2 y C R3 de acuerdo a los resultados del análisis de fisisorción de nitrógeno.

Material	Área específica m^2g^{-1}	Volumen de poro cm^3g^{-1}	Diámetro de poro nm
Composito C R1	7.01	0.03	18.33
Composito C R2	13.19	0.76	20.80
Composito C R3	0.53	0.003	19.63

El composito C R2 es superior en área específica, volumen de poro y tamaño de poro comparado con CR1 y CR3 esto se debe a la relación menor de quitosano respecto la zeolita lo que genera una mayor cantidad de poros en su estructura, respecto a C R3 al igualarse las relaciones quitosano y zeolita, el quitosano recubre mayor parte de la estructura generando un material con menor área específica y menor superficie porosa.

La Figura 11 representa las isotermas de la cantidad adsorbida de N_2 para los compositos comparada con la presión de adsorción, la presión se expresa como una relación de la presión de adsorción, P , a la presión de vapor saturado sobre el líquido, P_s . Los ciclos de histéresis son clasificados por la IUPAC en cuatro tipos designados como H1-H4 (Condon, 2006). Las isotermas obtenidas con los datos de la Fisisorción de nitrógeno tienen características que corresponden a isotermas H1, que son casi verticales y paralelas, presentan ramas de adsorción y desorción y que

contienen poros regulares sin canales de interconexión. De acuerdo a la clasificación del diámetro de los poros propuesta por la IUPAC (microporos < 2.0, mesoporos >2<50 y macroporos >50 nm) los compositos sintetizados son de tipo mesoporosos.

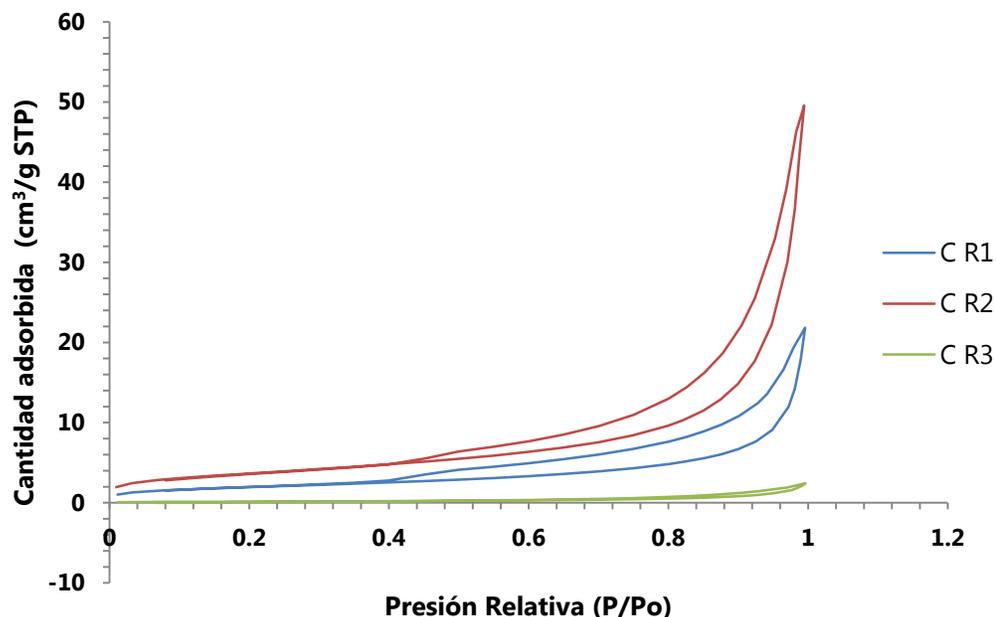


Figura 11. Isothermas de adsorción de N₂ en los compositos C R1, C R2 y C R3.

6.2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo

La caracterización por medio de esta técnica se utilizó con la finalidad de confirmar los grupos funcionales presentes en la superficie de los compositos C R1, C R2 y C R3 antes y después de la adsorción de F⁻. En la Figura 12 se presentan los espectros de infrarrojo antes de la adsorción de F⁻ los picos de la banda obtenidos para los compositos en la región de 3610-3670 cm⁻¹ se atribuyen a los grupos OH, sobre la región de los 3000 cm⁻¹ corresponden al grupos NH (aminas secundarias), en la región de 1600 a 1670 cm⁻¹ se presentan enlaces C-C y C-N, la región entre

los 1640 y 1500 cm^{-1} se presentan grupos amino, en el rango de 1200 a 1220 cm^{-1} corresponden a aminas alifáticas frecuentemente sobrepuestas. Como se puede observar en la Figura 14 el pico de banda 990-1010 cm^{-1} se hace más intenso en los compositos a mayor proporción de zeolita presente en las síntesis. En los espectros de infrarrojos después de la adsorción de F^- muestran estiramientos en las bandas 3610-3670 cm^{-1} grupos OH, 1640 y 1500 cm^{-1} grupos amino y de 1200 a 1220 cm^{-1} aminas alifáticas, en estas regiones es donde se llevan a cabo las interacciones del F^- con los compositos después del proceso de adsorción.

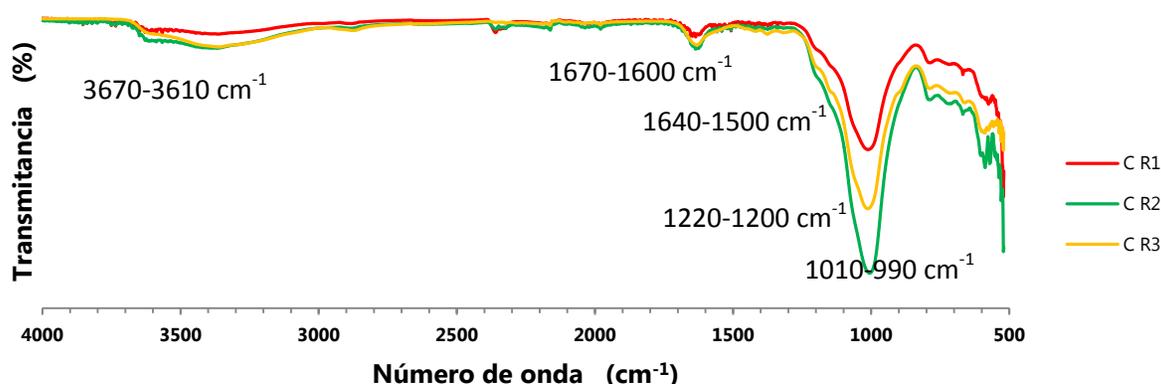


Figura 12. Espectros de infrarrojos de los compositos C R1, C R2 y C R3 antes de la adsorción de F^- .

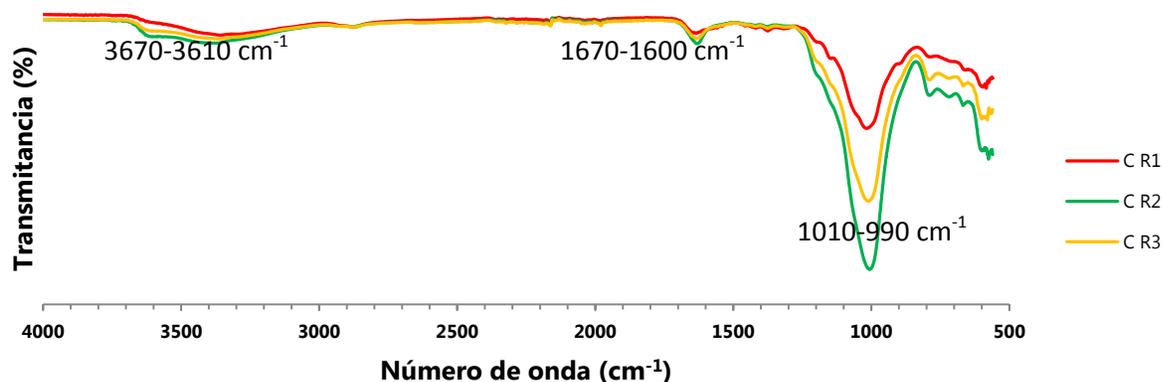


Figura 13. Espectros de infrarrojos de los compositos C R1, C R2 y C R3 después de la adsorción de F^- .

Viswanathan y Meenakshi (2010) señalan que la eliminación de fluoruro por el composito elaborados de a partir de alúmina-quitosano se rige principalmente por intercambio iónico. El proceso de intercambio iónico (Figura 14) consiste en el intercambio de iones contrarios en los sitios de superficie positivos en el quitosano (grupos amino), esto puede comprobarse en los espectros de infrarrojo del quitosano y los compositos. En análisis de IR realizados por los autores en compositos elaborados a partir de una mezcla de alúmina-quitosano con relación 10:1, reportan que todos los grupos funcionales del quitosano se encontraban intactos inclusive de recubrir sobre alúmina.

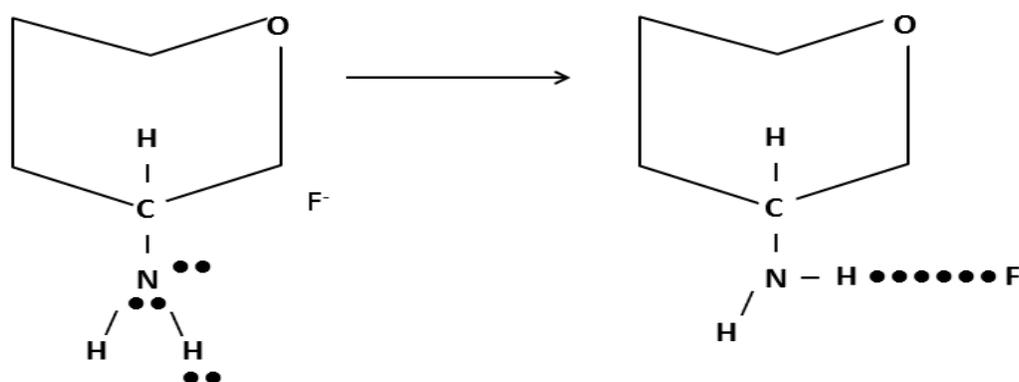


Figura 14. Posible interacción de intercambio iónico de fluoruro en los sitios positivos de la superficie del quitosano (grupo amino).

6.3 Tiempo de contacto

El tiempo de contacto se determinó en los compositos C R1, C R2 y C R3 en solución de F^- a una concentración inicial conocida de 21 mg L^{-1} , para determinar el tiempo necesario en que se alcanza el equilibrio. El estudio se realizó en un intervalo de tiempo de 0-120 min a una temperatura de 25°C , los resultados se

muestran en la Figura 15. El tiempo en que se llegó al equilibrio fue a los 60 min, para C R1 se presentó una remoción de F⁻ 2.4 %, C R2 2.7 % y C R3 2 %.

Diversos estudios (Viswanathan y Meenakshi, 2010, Sundaram *et al.*, 2008 Sundaram *et al.*, 2009) sugieren la determinación del tiempo de contacto para ser fijado en los estudios de adsorción.

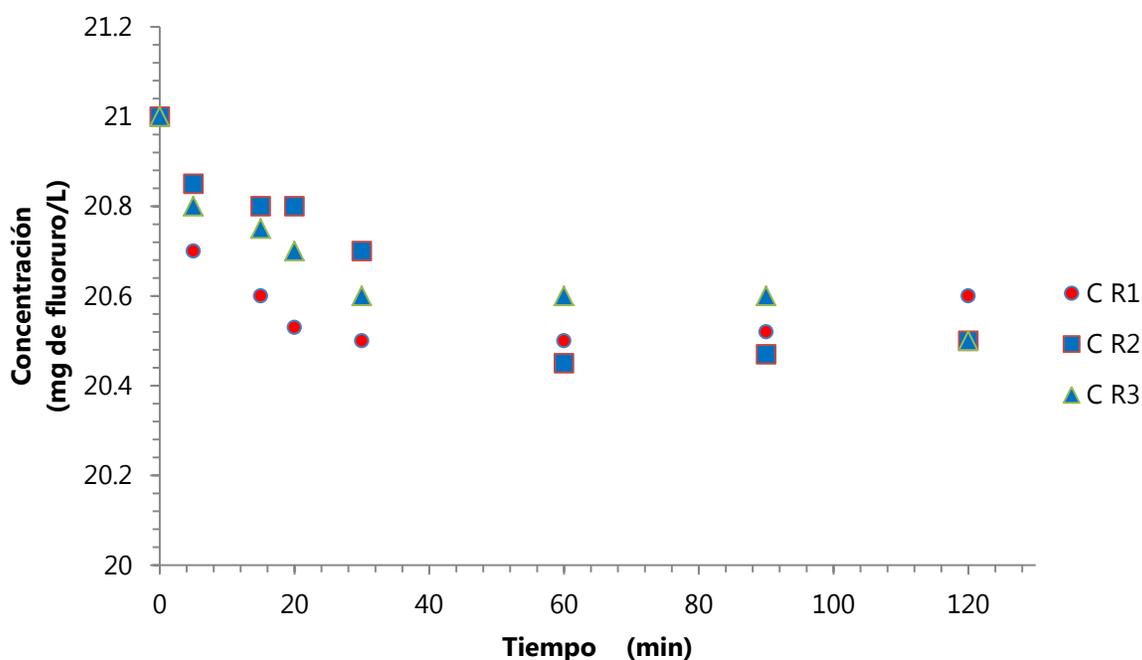


Figura 15. Tiempo de contacto de adsorción de F⁻ para los composites C R1, C R2 y C R3, en solución de 21 mg L⁻¹, pH 7 y 25 °C.

6.4 Experimentos de adsorción

Para determinar las condiciones químicas en que el F⁻ es adsorbido sobre los composites C R1, C R2 y C R3, los experimentos se establecieron a niveles de pH 5

y 7, manteniendo los parámetros de tiempo de contacto y concentración inicial de fluoruro constantes, la temperatura se estableció a 25 y 35°C para los dos niveles de pH.

6.4.1 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se utilizaron para caracterizar la interacción de los fluoruros con el respectivo material adsorbente (zeolita, quitosano y compositos) y proporcionaron una relación entre la concentración de fluoruro en la solución y la cantidad de fluoruro adsorbido en la fase sólida cuando las dos fases están en equilibrio. En el presente trabajo los datos experimentales se ajustaron utilizando los modelos de las isotermas de Freundlich y Langmuir.

En la Tabla 6 se muestran del coeficiente de correlación, el porcentaje de desviación, los parámetros de los modelos de Freundlich y Langmuir y el PCC para la zeolita, el quitosano y compositos C R1, C R2 y C R3.

Tabla 6. Parámetros obtenidos para las isotermas de Freundlich y Langmuir.

Material	Freundlich				Langmuir			
	n	k (mg g ⁻¹)*(Lmg ⁻¹) ^{1/n}	R ²	% D	q _m mg g ⁻¹	K L mg ⁻¹	R ²	% D
pH 5 25°C								
Quitosano	1.69	0.22	0.99	6.16	5.74	0.01	0.98	7.81
Zeolita	1.1	0.05	0.99	4.95	29.4	0.001	0.99	4.79
C R1	1.23	0.09	0.99	3.96	12.84	0.004	0.99	5.44
C R2	1.59	0.2	0.98	6.01	6.21	0.01	0.99	5.11
C R3	1.24	0.08	0.99	6.15	11.90	0.004	0.99	7.3
pH 5 35°C								
Quitosano	2.74	0.65	0.99	3.07	4	0.05	0.98	3.2
Zeolita	2.54	0.52	0.98	3.3	3.79	0.04	0.98	3.27
C R1	2.08	0.39	0.96	5.11	4.68	0.02	0.98	4.35
C R2	2.64	0.53	0.94	7.1	3.54	0.04	0.98	3.8
C R3	1.82	0.26	0.98	5.92	4.85	0.01	0.97	8.84
pH 7 25°C								
Quitosano	0.92	0.03	0.99	4.72	58.3	0.008	0.99	8.10
Zeolita	1	0.03	0.99	8.49	27.13	0.001	0.99	9.42
C R1	0.9	0.03	0.99	3.21	121.7	0.0004	0.99	7.54
CR2	0.94	0.03	0.99	7.88	74.46	0.0007	0.98	10.86
C R3	1	0.04	0.097	18.9	33.13	0.01	0.97	19.9
pH 7 35°C								
Quitosano	1.23	0.09	0.99	5.18	12.75	0.004	0.99	6.65
Zeolita	1	0.04	0.98	7.52	40.2	0.0008	0.98	7.93
C R1	1.29	0.1	0.98	7.51	11.09	0.005	0.98	8.58
C R2	1.52	0.16	0.97	7	6.55	0.01	0.97	8.39
C R3	1.01	0.03	0.99	3.3	54.38	0.0006	0.99	4

6.4.2 PCC y efecto del pH

El PCC es el pH en el que las cargas positivas y negativas del material están balanceadas. Cuando el pH es menor al PCC, la superficie del adsorbente esta positivamente cargada, por lo tanto, atrae aniones, cuando el pH es mayor al PCC

la superficie está cargada negativamente atrayendo cationes (Vitela, 2011). El PCC se determinó para la zeolita, el quitosano y los compositos C R1, C R2 y C R3 y los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. PCC obtenido para cada uno de los materiales adsorbentes.

Material	PCC
pH 5 25°C	
Quitosano	7.98
Zeolita	7.91
C R1	8.78
C R2	8.28
C R3	8.4

El pH de los experimentos de adsorción fue regulado con soluciones de HCl 0.01 N y NaOH 0.01 N. La máxima capacidad absorbente se calculó a partir de los modelos de Freundlich y Langmuir obtenidos a una C_e de 50 mg L⁻¹ los resultado se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Cantidades máximas adsorbidas por la zeolita, el quitosano y los compositos a pH 5 y 7 a 25 y 35°C.

Material	Cantidad máxima adsorbida pH 5 25°C			Cantidad máxima adsorbida pH 7 25°C		
	Ce m L ⁻¹	Freundlich mg g ⁻¹	Langmuir mg g ⁻¹	Ce m L ⁻¹	Freundlich mg g ⁻¹	Langmuir mg g ⁻¹
Quitosano	50	2.3	2.4	50	2.2	2.4
Zeolita	50	1.9	1.8	50	1.5	1.5
C R1	50	2.2	2.2	50	2.6	2.7
C R2	50	2.4	2.5	50	2.4	2.5
C R3	50	2	2.	50	2	2.1

Material	Cantidad máxima adsorbida pH 5 35°C			Cantidad máxima adsorbida pH 7 35°C		
	Ce m L ⁻¹	Freundlich mg g ⁻¹	Langmuir mg g ⁻¹	Ce m L ⁻¹	Freundlich mg g ⁻¹	Langmuir mg g ⁻¹
Quitosano	50	2.7	2.8	50	2.1	2.1
Zeolita	50	2.4	2.5	50	1.7	1.7
C R1	50	2.5	2.7	50	2.1	2.2
C R2	50	2.3	2.4	50	2.1	2.2
C R3	50	2.2	2.3	50	1.7	1.7

La máxima capacidad adsorbente calculada a Ce de 50 mg L⁻¹ para los componentes zeolita y quitosano se observó a un pH de 5 a 35°C (Figura 16 y Figura 17), seguido de pH 5 a 25°C (Figura 18 y Figura 19). La máxima capacidad adsorbente calculada a Ce de 50 mg L⁻¹ se observó en C R1 a un pH de 7 a 25°C (Figura 20 y Figura 21) seguido de C R1 a pH 5 y 35°C (Figura 22 y Figura 23). Se ha observado que la capacidad de adsorción se reduce con el aumento de pH arriba de 7. La razón del aumento de la capacidad de adsorción en los experimentos a un pH de 5 puede deberse entre otros factores a la protonación de la superficie de los compositos en el medio ácido, ya que esta atrae más iones fluoruro. Mourabet *et al.* (2011) señalan que el pH de las soluciones juega un papel importante en la

adsorción del fluoruro, observaron que la adsorción de fluoruro disminuye a medida que aumenta el pH, debido principalmente a la competencia por sitios activos, por una cantidad excesiva de iones hidroxilo.

6.4.3 Efecto de la temperatura

En la mayoría de las pruebas en las que se observaron las máximas capacidades adsorbentes fueron realizadas a una temperatura de 35°C. Zelenstsov (2008) estudio el efecto de la temperatura sobre la adsorción de fluoruro, en su investigación observó que la capacidad de adsorción de las muestras aumentan a medida que la temperatura de la solución crece. Esto se puede atribuir al hecho de que la temperatura provoca un aumento de la energía cinética del movimiento de los iones de flúor. La interacción química entre los iones de flúor y de los centros de la superficie puede aumentar a medida que la temperatura de la solución crece, ya que las interacciones electrostáticas pueden contribuir. Geethamani *et al.*, (2013) señala que al aumentar la temperatura, la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato aumenta a través de las capas límite externas y los poros internos de las partículas adsorbentes. El aumento en la eficiencia de remoción con el aumento de la temperatura sugiere que el proceso está cinéticamente controlado por un proceso endotérmico, el aumento de adsorción con la temperatura puede atribuirse ya sea un aumento en el número de sitios activos de superficie disponibles para la adsorción en el adsorbente o debido a la disminución en el espesor de la capa límite de medio del adsorbente, de modo que la transferencia de masa y la resistencia de adsorbato en la capa límite disminuye.

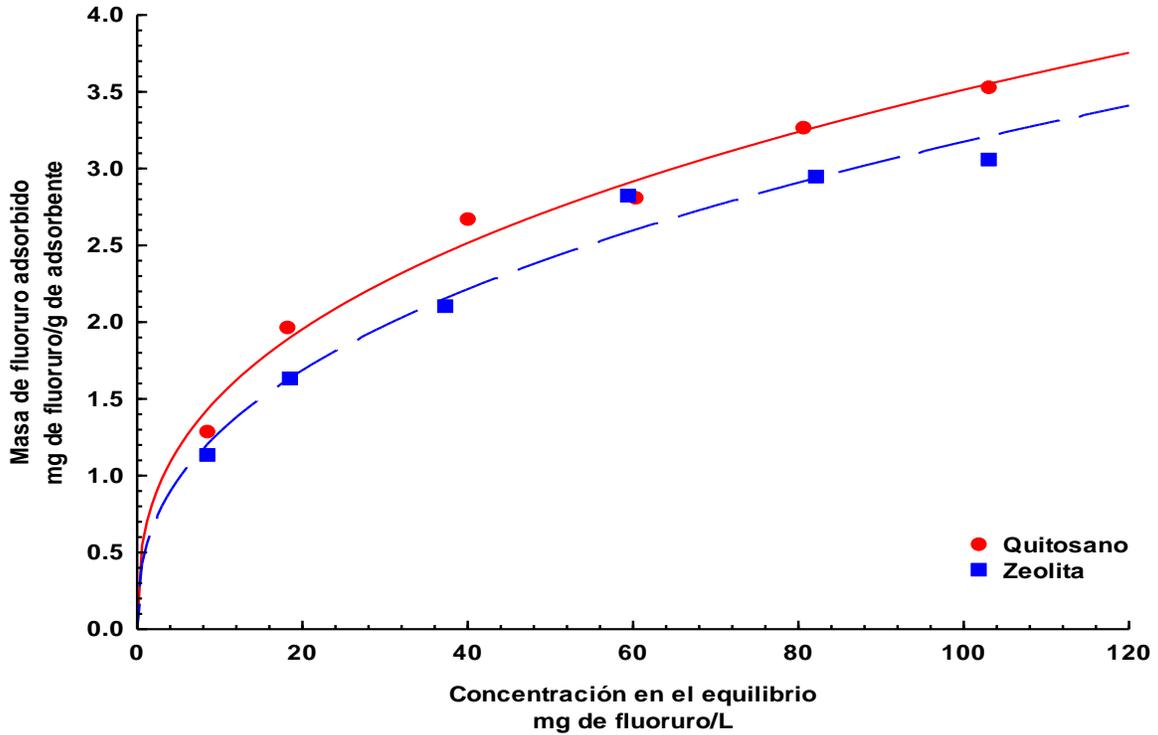


Figura 16. Isothermas de adsorción de Freundlich para el quitosano y la zeolita a pH 5 a 35°C.

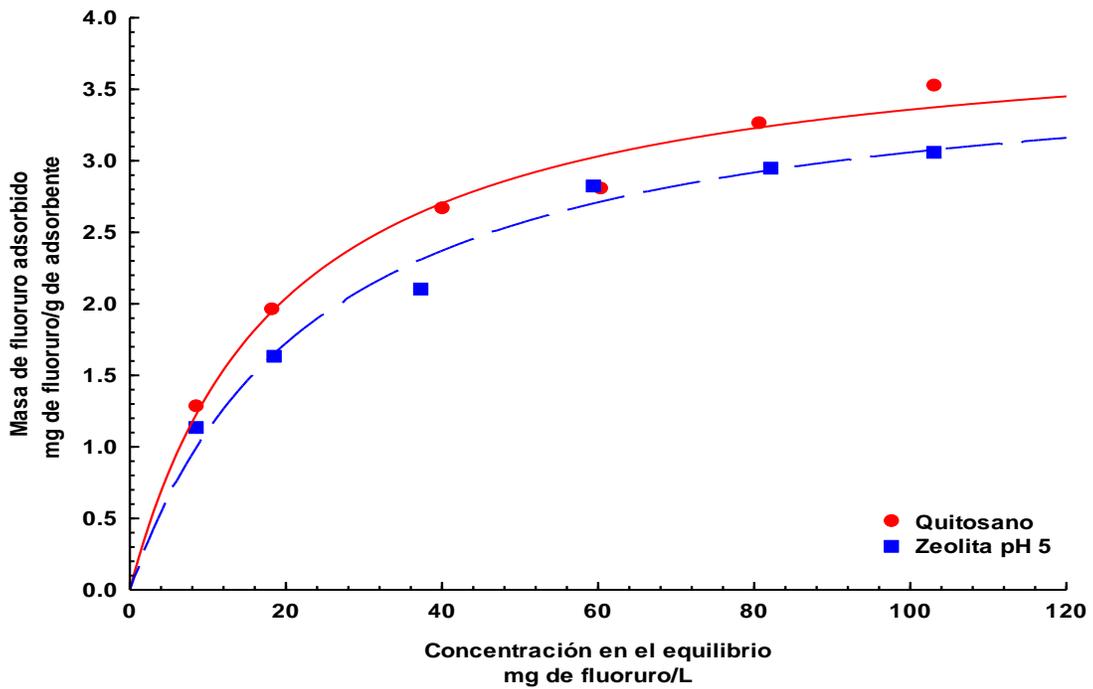


Figura 17. Isothermas de adsorción de Langmuir para el quitosano y la zeolita a pH 5 a 35°C.

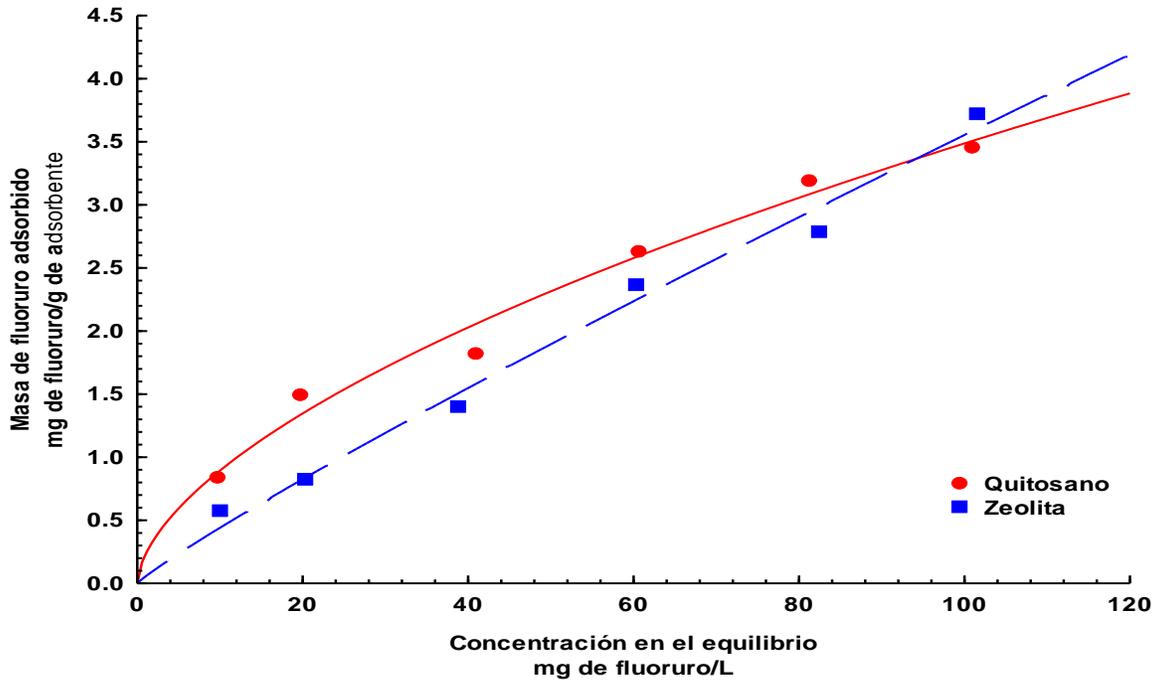


Figura 18. Isotherma de adsorción de Freundlich para el quitosano y la zeolita a pH 5 a 25°C.

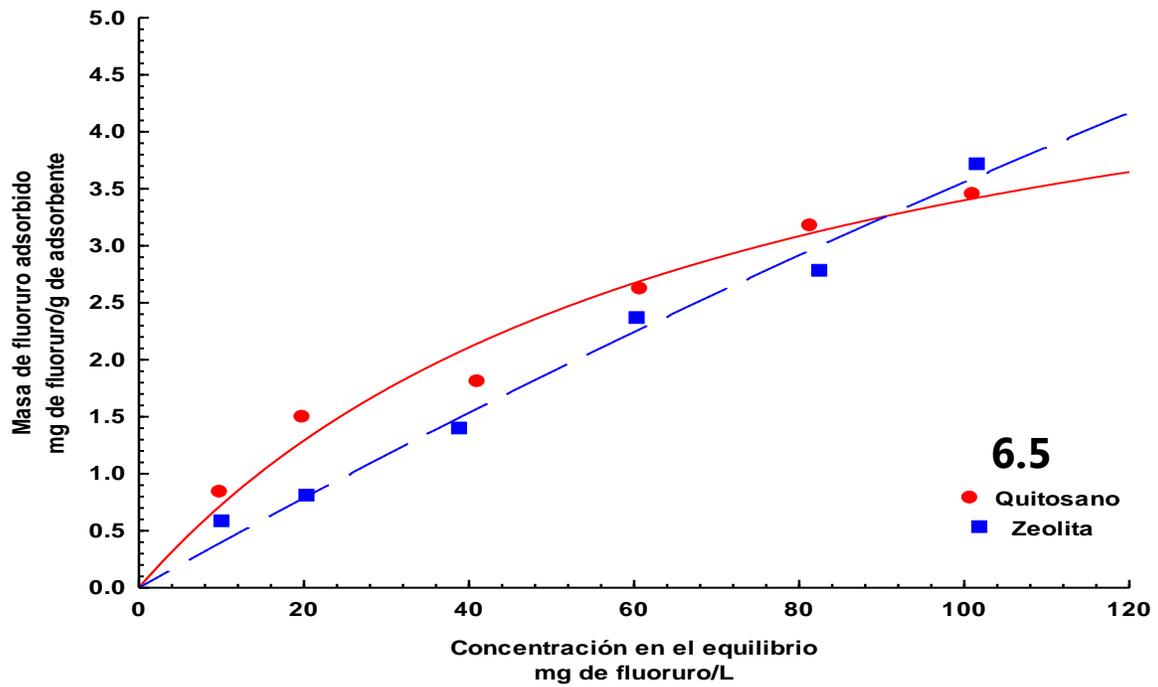


Figura 19. Isothermas de adsorción de Langmuir para el quitosano y la zeolita a pH 5 a 25°C.

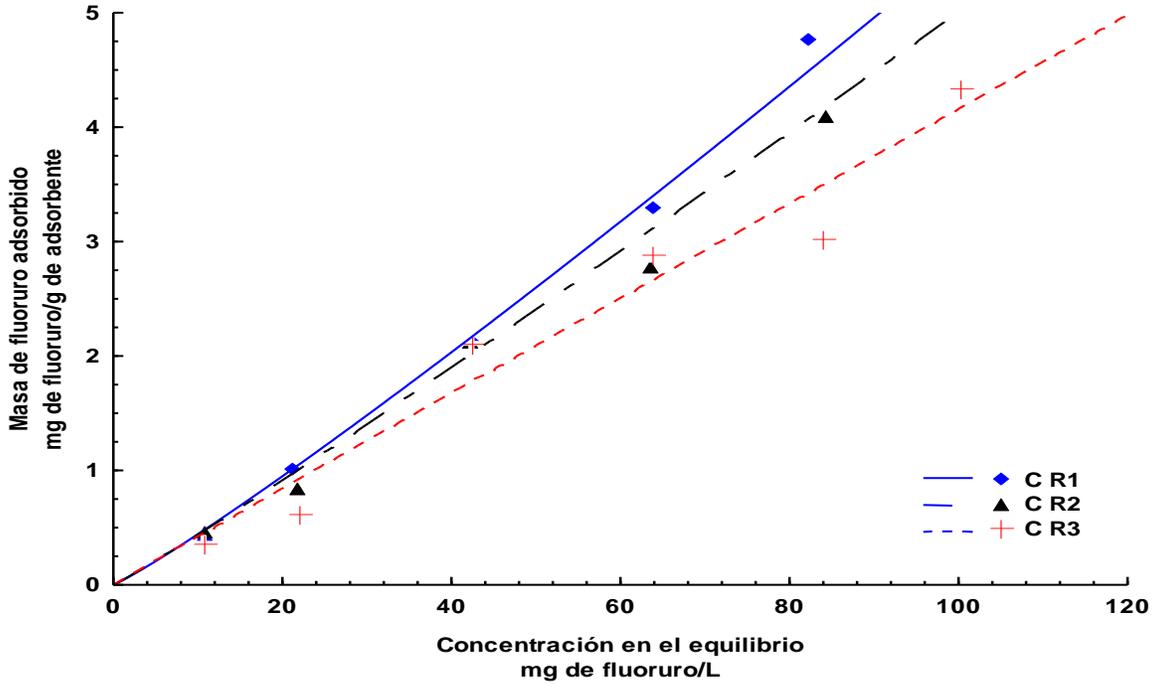


Figura 20. Isothermas de adsorción de Freundlich para los compositos C R1, CR2 y C R3 a pH 7 y 25°C.

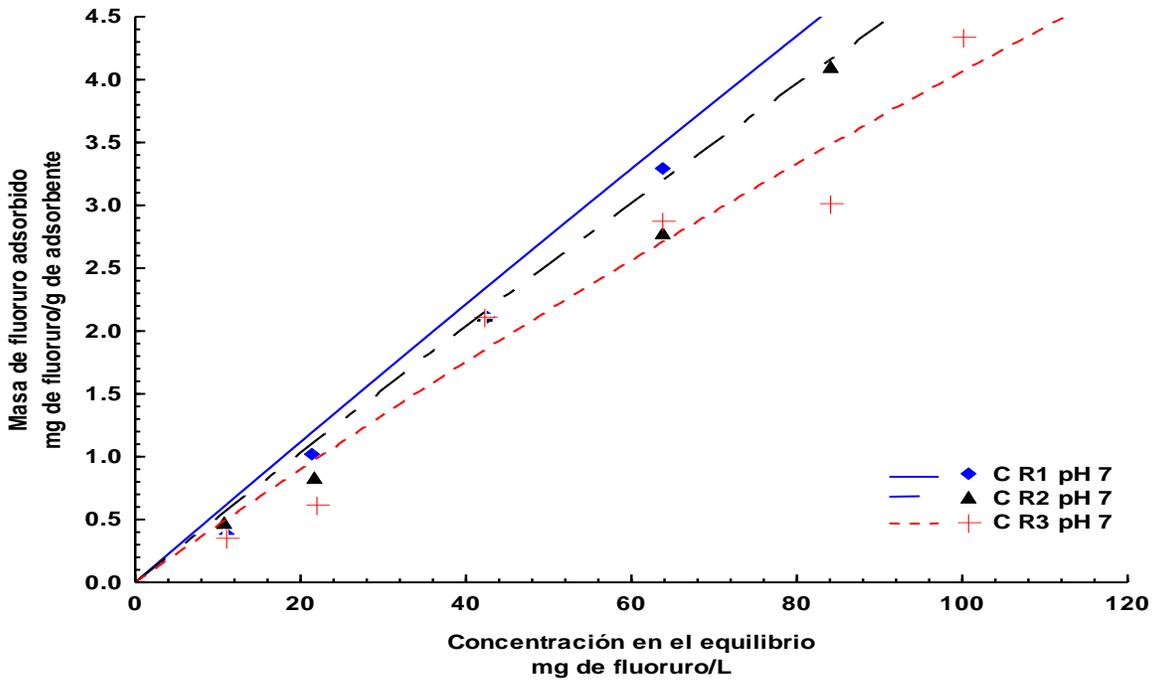


Figura 21. Isothermas de adsorción de Langmuir para los compositos C R1, CR2 y C R3 a pH 7 y 25°C.

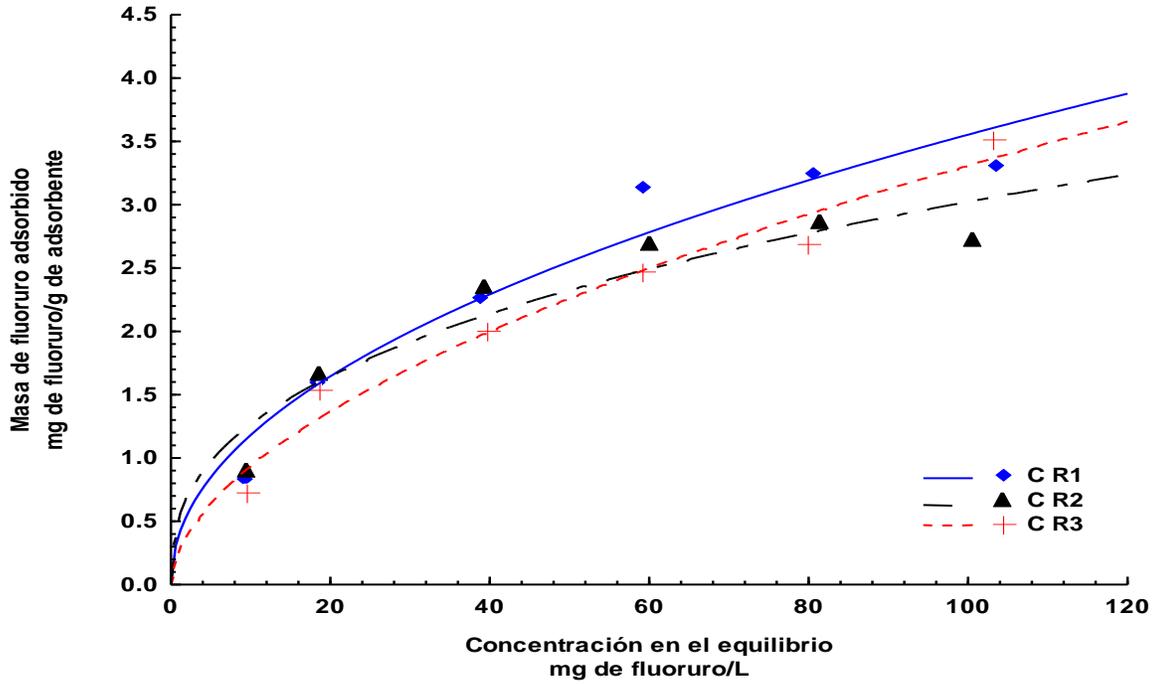


Figura 22. Isothermas de adsorción de Freundlich para los compositos C R1, CR2 y C R3 a pH 5 y 35°C.

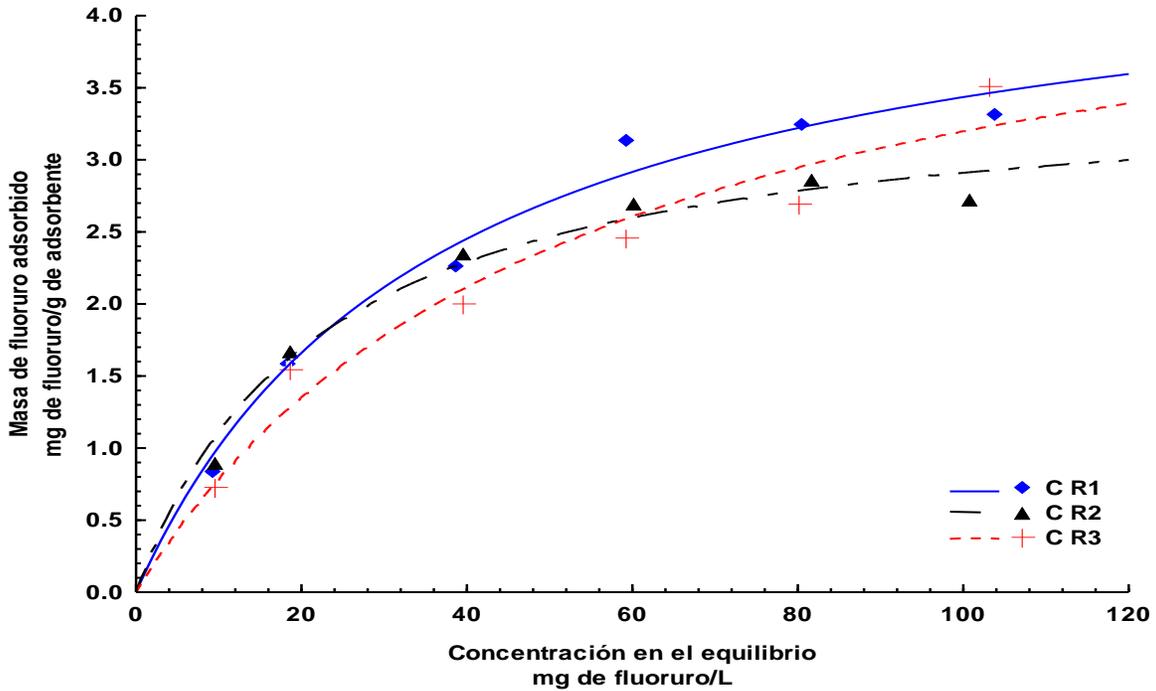


Figura 23. Isothermas de adsorción de Langmuir para los compositos C R1, CR2 y C R3 a pH 7 y 25°C.

6.5 Experimentos de adsorción en agua potable

La zeolita, quitosano y compositos C R1, C R2 y C R3 fueron probados en muestras de agua potable tomadas del grifo de una casa habitación ubicada en el barrio de San Miguelito en la ciudad de San Luis Potosí, S. L. P. La muestra de agua potable presento un pH de 7.24 (se encuentra dentro de lo reportado en la literatura que el agua subterránea con fluoruros se encuentra normalmente entre en un rango de 7 a 9) y una concentración inicial de 2.1 mg L^{-1} de F^- . Los experimentos de adsorción se compararon con los modelos experimentales realizados a pH 7 y 25°C . Los resultados obtenidos de estos experimentos se muestran en la Tabla 9 y en la comparación en la Figura 24.

Tabla 9. Resultados obtenidos de los experimentos con agua potable.

Material	Cantidad máxima adsorbida		
	Agua potable pH 7.24 mg L^{-1}	Agua sintética Freundlich (ASF) pH 7 mg L^{-1}	Agua sintética Langmuir (ASL) pH 7 mg L^{-1}
Quitosano	0.25	0.07	0.11
Zeolita	0.05	0.06	0.07
C R1	0.02	0.08	0.12
C R2	0.18	0.08	0.11
C R3	0.11	0.09	0.11

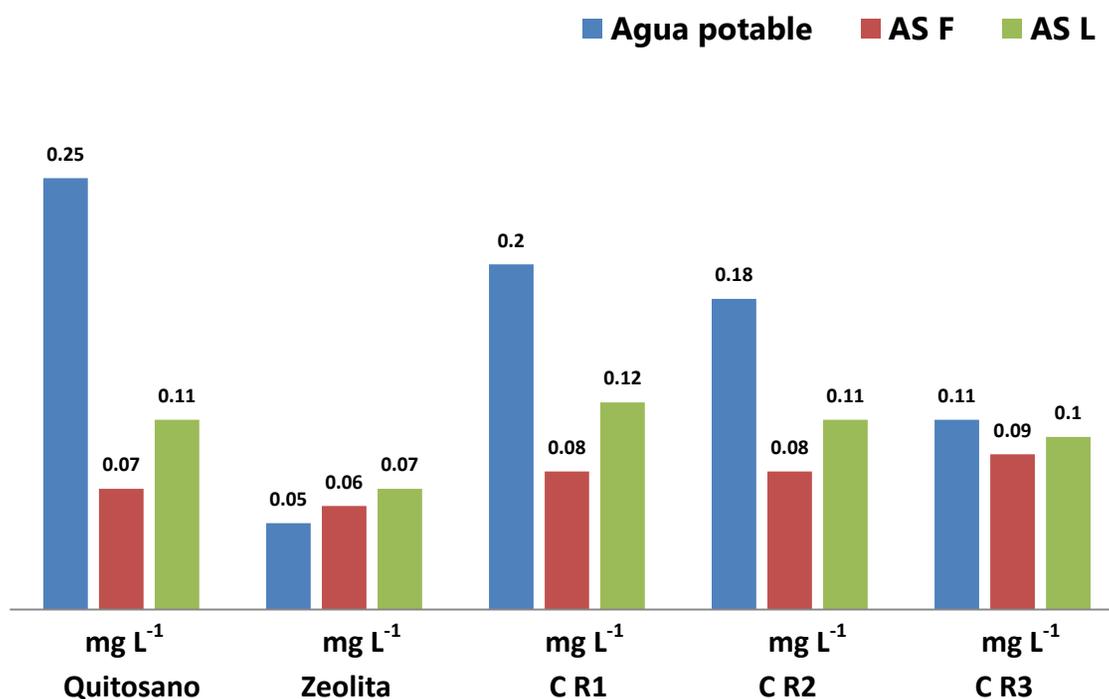


Figura 24. Comparación de las cantidades adsorbidas de F⁻ en mg L⁻¹ para agua potable y agua sintética.

6.6 Comparación de promedios de la repetición 1 y 2 en los experimento de adsorción

Para conocer la diferencia de los promedios de la repetición 1 y 2 de los experimentos de adsorción a pH 5 y 7 a 25 y 35°C se realizaron pruebas paramétricas (comparación de medias de muestras repetidas. De acuerdo a los resultados se encontró que para cada grupo entre la primera y segunda repetición los promedios son similares y no se encontró una diferencia estadísticamente significativa por lo tanto ambas repeticiones son iguales.

7 Conclusiones

Respecto a los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de esta tesis se concluye lo siguiente:

Se elaboraron tres síntesis de compositos C R1, C R2 y C R3, se observó una máxima capacidad adsorbente calculada a una C_e de 50 mg L^{-1} en C R1 a un pH de 7 a 25°C (Figura12) seguido de C R1 a pH 5 y 35°C .

La capacidad de adsorción disminuyo con el aumento de pH, el aumento de la capacidad de adsorción pH puede deberse al aumento de la acidez de la superficie de los compositos.

La capacidad de adsorción aumenta a medida que la temperatura crece. La temperatura aumenta el desplazamiento de los fluoruros.

El desarrollo de compositos reside en la posibilidad de combinar las propiedades físicas de los componentes zeolita y quitosano para obtener nuevas propiedades estructurales o funcionales.

Los biadsorbentes son una tecnología prometedora para la eliminación de fluoruros en agua potable, tienen ventajas como el bajo costo de los materiales, fácil manipulación y selectividad con los contaminantes en comparación con los procesos fisicoquímicos convencionales.

8 Perspectivas

Conforme a los resultados obtenidos en la presente tesis se recomienda ampliar la investigación y se sugiere lo siguiente:

Realizar los experimentos de adsorción en un rango más amplio de pH.

Realizar experimento en columnas empacadas para evaluar su aplicación en sistemas de potabilización de agua.

Realizar experimentos con la modificación de los compositos para mejorar su capacidad adsorbente.

Caracterizar los compositos por medio de microscopia electrónica.

Investigar y realizar análisis de propiedades mecánicas.

Proponer el uso de este tipo de tecnologías en zonas con presencia de altas concentraciones de fluoruros.

Referencias

- Adelário, A., Vilas, F., Castilho, L., Vargas, L., Ferreira, E. and Abreu, N. (2007). Accuracy of the Simplified Thylstrup & Fejerskov Index in Rural Communities with Endemic Fluorosis. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 7:927-937.
- Alarcón, M., Domínguez, I., Trejo, R. and Rodríguez, S. (2001). Well water fluoride, dental fluorosis, and bone fractures in the Guadiana Valley of Mexico. *Fluoride*. 34:139-149.
- Andrade, G. (2011). Síntesis de Xerogeles de Sílice como soporte de partículas de Hidro(óxidos) de Hierro para la adsorción de Arsénico presente en solución acuosa. Tesis de doctorado. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
- Auta, M., and Hameed, B. (2013). Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 105:199– 206.
- Bakiya, L. and Sudha, P. (2012). Adsorption of Copper (II) ion onto chitosan/sisal/banana fiber hybrid Composite. *International journal of environmental sciences*. 3(1):453-470.
- Barbier, O., Arreola, L. and Del Razo, L. (2010). Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*. 188 :319–333.
- Bardsen, A. (1999). "Risk periods" associated with the development of dental fluorosis in maxillary permanent central incisors: a meta-analysis. *Acta Odontol Scand*. 57: 247-56.
- Bazargan, R., Zafarani, R., Bahrololoom, M. and Nemat, A. (2013). Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.
- Bhatnagara, A., Kumara, E. and Sillanpaab, M. (2011). Fluoride removal from water by adsorption-A review. *Chemical Engineering Journal*. 171:811– 840.

- Browne, D., Whelton, H. and O'Mullane, D. (2005). Fluoride metabolism and fluorosis. *J Dent.* 33:177–186.
- Carrillo, J., Cardona, A. and Edmunds, W. (2002). Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracte groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *Journal of Hydrology.* 261:24-47.
- Chester., A. and Derouane, E. (2009). Zeolite Characterization and Catalysis. Springer Dordrecht Heidelberg.
- Crini, G. and Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solution by adsorption process using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science.* 33:399–447.
- Croisier, F. and Jérôme C. (2013). Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal.* 49:780–792.
- Condon, B. (206). Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory. *Elsevier.* First edition.
- Dey, K., Swain , S., Sulagna, M., Prachi, S., Tanushree, P., Singh, V., Dehury, B., Usha, J. and Patel, R. (2012). Hydrogeochemical processes controlling the high fluoride concentration in groundwater: a case study at the Boden block area, Orissa, India *Environ Monit Assess.* 184:3279–3291.
- Díaz, F. (1997). Endemic fluorosis in Mexico. *Fluoride.* 34: 233-9.
- Dissanayake, C. and Chandrajith, R. (2009). Introduction to Medical Geology. *Erlangen Earth Conference Series.* DOI 10.1007/978-3-642-00485-8_4.
- Dubey, S., Gopal, K. and Bersillon, J. (2009). Utility of adsorbents in the purification of drinking water: A review of characterization, efficiency and safety evaluation of various adsorbents *Journal of Environmental Biology.* 30(3):327-332.
- Ebnesajjad, S., and Ebnesajjad, C. (2013). Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding Second Edition. *Elsevier.*

- Edmunds, W. and Smedley, P. (2013). Essentials of Medical Geology. *Springer Netherlands*. 311-336.
- Ennajih, H., Bouhfid, R., Essassi, M. Bousmina, M. and El Kadib, A. (2012). Chitosan–montmorillonite bio-based aerogel hybrid microspheres. *Microporous and Mesoporous Materials*. 152:208–213.
- Fahlman, B. (2007). Materials Chemistry. *Springer*.
- Fajardo, H., Martins, A., M. de Almeida, R., Noda, L., Probst, L., Carreño, N. and Valentini, A. (2005). Synthesis of mesoporous Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane. *Materials Letters*. 59:3963 -3967.
- Gandhi, M., Viswanathan, N. and Meenakshia, S. (2010). Preparation and application of alumina/chitosan biocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*. 47:146–154.
- García, A., Irigoyen, M.E. and Borges, A. (2013). Fluorosis and Dental Caries in Mexican Schoolchildren Residing in Areas with Different Water Fluoride Concentrations and Receiving Fluoridated Salt. *Caries Research*. 47:299–308.
- Ge, H. and Wang S. (2014). Thermal preparation of chitosan–acrylic acid superabsorbent: Optimization, characteristic and water absorbency. *Carbohydrate Polymers*. 113:296–303.
- Geethamani, C., Ramesh, T., Gandhimathi, R. and. Nidheesh, P. (2013). Fluoride sorption by treated fly ash: kinetic and isotherm studies. *J Mater Cycles Waste Manag*. 15:381–392.
- Ghosh, A., Mukherjee, K., Ghosh, K. and Saha, B. (2012). Sources and toxicity of fluoride in the environment. 11164-012-0841-1
- Ghosh, A., Ma, L. and Gao, C. (2013). Zeolite molecular sieve 5A acts as a reinforcing filler, altering the morphological, mechanical, and thermal properties of chitosan. *J Mater Sci*. 48:3926–3935.

- Guo, Q., Wang, Y., Ma, T. and Ma, R. (2007). Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration*. 93:1–12.
- Ho, Y., Ng, J. and McKay G. (200) Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*. 29(2)189–232.
- Honarkar, H. and Barikani, M. (2009). Applications of biopolymers I: chitosan. *Monatsh Chem*. 140:1403–1420.
- Iakovleva, E. and Sillanpää, M. (2013). The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries. *Environ Sci Pollut Res*. 20:7878–7899.
- Jagtap, H., Yenkie, M., Labhsetwar, N. and Rayalu, S. (2011). Defluoridation of drinking water using chitosan based mesoporous alumina. *Microporous and Mesoporous Materials*. 142:454–463
- Kumar, M. (200). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*. 46:1–27.
- Levy, S. (2003). An update on fluorides and fluorosis. *J Can Dent Assoc*. 69: 289-91.
- Liang, P., Zhang, Y., Wang, D., Xu, Y. and Luo, L. (2013). Preparation of mixed rare earths modified chitosan for fluoride adsorption. *Journal Of Rare Earths*. 31-8:817-822.
- Lin, J. and Zhan, Y. (2012). Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical Engineering Journal*. 200–202:202–213.
- Ma, J., Shen, Y., Shen, C., Wena, Y. and Liu, W. (2014). Al-doping chitosan–Fe(III) hydrogel for the removal of fluoride from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 248:98–106.
- McCabe, W., Smith, J. and Harriott, P. (1999). Operaciones unitarias en ingeniería química. (4ª ed.). España: McGraw-Hill.
- McGill, E. (1995). Endemic fluorosis. *Baillière's Clinical Rheumatology*. 9(1):75-81.

- Meenakshi, Maheshwari, R.C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*. No. 137, p. 456–463.
- Miretzky, P. and Fernandez, A. (2011). Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *Journal of Fluorine Chemistry*. 132:231–240.
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B., Giles, E. and Singh, P. (2009). Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*. 91:67–77.
- Mourabet, M., El Boujaady, H., El Rhilassi, A., Ramdane, H., Bennani-Ziatni, M., El Hamri, R. and Taitai, A. (2011). Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*. 278 :1–9.
- Murillo, Y., Giraldo, L. y Moreno, J. (200). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-Dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS. *Revista colombiana de química*. 40(1)91-103.
- NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Petrone, P., Guarino, F., Giustino, S. and Gombos, F. (2013). Ancient and recent evidence of endemic fluorosis in the Naples area. *Journal of Geochemical Exploration*. 131:14–27.
- Pinzón, M. y Vera, L. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscara de naranja. *Dyna*. 76:95-106.
- Reddy, D., Nagabhushanam, P., Sukhija, B., Reddy, A. and Smedley, P. (2010). Fluoride dynamics in the granitic aquifer of the Wailapally watershed, Nalgonda District, India. *Chemical Geology*. 269:278-279.
- Ruiz, A., Melchor, O. and Duarte, M. (2005). Determination of fluoride in drinking water and in urine of adolescents living in three counties in Northern Chihuahua Mexico using a fluoride ion selective electrode. *Microchemical Journal*. 81:19–22.

- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., and Sahore, V. (2011). A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environ Monit Assess.* 183:151–195.
- Shroff, K. and Vaidya, V. (2011). Kinetics and equilibrium studies on biosorption of nickel from aqueous solution by dead fungal biomass of *Mucor hiemalis*. *Chemical Engineering Journal.* 171:1234-1245.
- Soto, M.L., Moure, A. Dominguez, H. and Parajo, J.C. (2011). Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering.* 105:1–27.
- Stumm, W. and Morgan, J. (1996). Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd Edition. *Wiley.*
- Sun, Y., Fang, Q., Dong, J., Cheng, X. and Xu, J. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III). *Desalination.* 277:121–127.
- Sundaram, S., Viswanathan, N. and Meenakshi, S. (2008). Uptake of fluoride by nano-hydroxyapatite/chitosan, a bioinorganic composite. *Bioresource Technology.* 99:8226–823.
- Sundaram, S., Viswanathan, N. and Meenakshi, S. (2009). Defluoridation of water using magnesia/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials.* 163:618–624.
- Treybal, R. (1985). Operaciones de transferencia de masa. (2a ed.). México: McGraw-Hill.
- UNICEF. (1999). Fluoride in water: An overview. *WaterFr ont*, 13:11-13.
- Varela, G., García, A., Huizar, R. and Irigoyen, ME. (2013). Fluorosis and Dental Caries in the Hydrogeological Environments of Southeastern Communities in the State of Morelos, Mexico. *Journal of Environmental Protection.* 4: 994-1001.
- Vargas, M., Cabañas, D., Gamboa, M. y Domínguez, X. (2009). Evaluación del proceso de biosorción con cáscaras de naranja para la eliminación del colorante comercial Lanasol Navy CE en aguas residuales de la industria textil. *Ingeniería Revista Académica.* 13:39-43.

- Vences, E. (2014). Modificación de carbón activado con La(III) para la remoción de fluoruros del agua. Tesis de maestría. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
- Venkatesan, J, and Kim, S. (2010). Chitosan Composites for Bone Tissue Engineering-An Overview. *Marine Drug*. 8:2252-2266.
- Viswanathan, N. and Meenakshi, S. (2010). Selective fluoride adsorption by a hydrotalcite/chitosan composite. *Applied Clay Science*. 48:607-611.
- Viswanathan, N. and Meenakshi, S. (2010). Development of chitosan supported zirconium(IV) tungstophosphate composite for fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials*. 176:459-465.
- Viswanathan, N. and Meenakshi, S. (2010). Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite. *Journal of Hazardous Materials*. 178:226-232.
- Viswanathan, N. Sundaram, S. and Meenakshi, S. (2009). Development of multifunctional chitosan beads for fluoride removal. *Journal of Hazardous Materials*. 167:325-331.
- Vitela, A. (2011). Remoción de Arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidr(óxidos) de hierro. Tesis de maestría. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
- Wan Ngaha, W., Teonga, L. and Hanafiaha, M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. 83:1446-1456.
- Wan Ngah, W., Teong, L., Toh, R. and Hanafiah, M. (2013). Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by threetypes of chitosan-zeolite composites. *Chemical Engineering Journal*. 223:231-238.
- World Health Organization, (1993). Guidelines for Drinking Water Quality, WHO, Geneva, Switzerland.
- Xu, J., Xu, X., Zhao, H. and Luo, G. (2013). Microfluidic preparation of chitosan microspheres with enhanced adsorption performance of copper(II). *Sensors and Actuators*. 183:201-210.

- Wang, L. and Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*. 147:979–985.
- Zelentsov, V., Datsko, T. and Dvornikova, E. (2008). Temperature Influence on the Equilibrium and Kinetics of Fluoride-Ion Adsorption by Heat-Treated Al Oxyhydrates. *Electrical processes in engineering and chemistry*. 3:50-58.
- Zhang, Y., Wang, D., Liu, B., Gao, X., Xu, W., Liang, P. and Xu, Y. (2013). Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution Using Low-Cost Bentonite/Chitosan Beads. *American Journal of Analytical Chemistry*. 4:48-53
- Zhu, J., Zhao, H. and Ni, J. (2007). Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. *Separation and Purification Technology*. 56:184–191.