

IPICYT

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

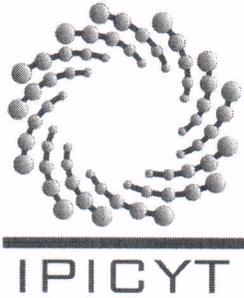
**Modificación de carbón activado con La(III) para
la remoción de fluoruros del agua**

Tesis que presenta
Esmeralda Vences Alvarez

Para obtener el grado de
Maestra en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:
Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S.L.P., Mayo 2014



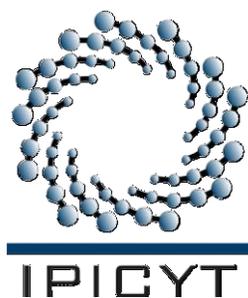
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis ***“Modificación de carbón activado con La(III) para la remoción de fluoruros del agua”*** presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Esmeralda Vences Álvarez** y aprobada el **nueve de mayo del dos mil catorce** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José René Rangel Méndez
Director de la tesis

Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

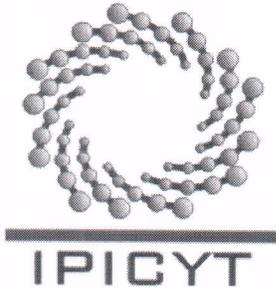


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (490542) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

La investigación desarrollada en esta tesis fue financiada por el proyecto: SEP-CB-2008-01-105920 bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez, y se encuentra dentro del marco de investigación de la solicitud 219794 del fondo SEP-CONACYT.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 012 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 9 días del mes de mayo del año 2014, se reunió a las 16:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Presidente	IPICYT
Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores	Secretario	UASLP
Dr. José René Rangel Méndez	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó la C.

Esmeralda Vences Álvarez

sobre la Tesis intitulada:

Modificación de carbón activado con La(III) para la remoción de fluoruros del agua

que se desarrolló bajo la dirección de

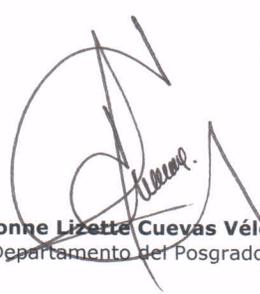
Dr. José René Rangel Méndez

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 9 días del mes de mayo de 2014.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Márin
Secretario Académico



Dedicatorias

Dedico esta tesis de maestría en primer lugar a Dios por guiarme día a día en este largo camino, dándome la sabiduría y paciencia necesaria para alcanzar una meta más en mi vida.

A mis padres, Ysabel y Enrique por impulsarme siempre a seguir mis sueños y apoyarme incondicionalmente en cada una de las decisiones que tomo. Gracias por enseñarme a ser emprendedora y perseverante con cada cosa que realizo, por los consejos, regaños, apapachos pero sobre todo por el amor que me brindan día con día. Gracias por confiar en mí y ser siempre parte de los grandes proyectos que me forjan a ser un mejor ser humano y profesionalista.

A mi hermano Eduardo, que siempre tiene las palabras de aliento precisas que me ayudan a seguir esforzándome para lograr mis objetivos. Gracias por creer que puedo lograr grandes cosas y brindarme la fortaleza para seguir creciendo en mil formas.

Agradecimientos

A Dios por ser la luz que ilumina mi camino para lograr mis objetivos y alcanzar cada una de mis metas propuestas.

A mis padres y hermano por su fortaleza, su comprensión, su apoyo, y su amor incondicional.

Especialmente quiero agradecer al Dr. René Rangel Méndez por aceptarme en su grupo de trabajo, compartirme de sus conocimientos, creer en mi desempeño y por todos los consejos que me facilitaron la comprensión del trabajo de tesis.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), en especial a la División de Ciencias Ambientales por la infraestructura facilitada para la realización del presente trabajo de investigación

A mis asesores de tesis: Dr. Luis Felipe Chazaro y Dra. Paola E. Díaz por sus consejos y comentarios en la realización de esta tesis.

A mis amigos: Janeth Vences, Sandra I. Vences, Mirian Orozco, Roció Juárez, Gilberto Villareal, *Dulce Partida*, *Aurora Pat*, *Alejandra Colunga*, *Litza H. Velázquez*, *Eduardo Toral*, y *Carlos Chaparro* que con su entusiasmo siempre me han impulsado a seguir mis metas, pero sobre todo a creer que puedo lograr grandes cosas. Les agradezco su amistad incondicional y dejarme ser parte de su vida.

A mis compañeros de generación del IPICYT: *Alejandra*, *Marcela*, *Daniela* y *Tonatiuh*. Por sus consejos, ánimos y por todos esos momentos llenos de risas y angustias. Gracias por su amistad y por aceptarme por ser quien soy.

A mis compañeros del grupo de adsorción: *Litza*, *Aurora*, *Charly*, *Alejandra*, *Héctor*, *José Luis*, *Eduardo*, *Ángel*, *Víctor* y *Javier* por compartirme de sus conocimientos y por sus valiosos comentarios que me ayudaron durante el desarrollo de la tesis.

A los técnicos de las divisiones de Ciencias Ambientales y Materiales Avanzados: *Dulce Partida*, *María del Carmen Rocha*, Guillermo Vidriales, Gladis Labrada y Beatriz Rivera, que siempre me apoyaron con disponibilidad y paciencia.

!!!GRACIAS!!!

CONTENIDO

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Resumen	xiv
Abstract	xv

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Contaminación del agua por fluoruros a nivel mundial	3
2.2. Fluoruros	4
2.3. Toxicidad del fluoruro	5
2.4. Métodos de remoción del fluoruro del agua	6
2.5. Fundamentos de adsorción	7
2.5.1. Equilibrio de adsorción	10
2.5.1.1. Modelo de Langmuir	11
2.5.1.2. Modelo de Freundlich	12
2.5.2. Cinética de adsorción	12
2.6. Materiales adsorbentes	13
2.6.1. Carbón activado	14
2.6.1.1. Estructura del carbón activado	14
2.6.1.2. Química superficial del carbón activado	16
2.6.2. Óxidos de Lantano	18
2.7. Adsorción de fluoruros sobre lantano	19
2.8. Carbono modificado con iones metálicos para la adsorción de fluoruros	21

3. Justificación	23
4. Hipótesis	24
5. Objetivos	25
5.1. Objetivo general	25
5.2. Objetivos particulares	25
6. Metodología	26
6.1. Materiales	26
6.2. Modificación del carbón activado	26
6.3. Efecto de la concentración de lantano y tiempo de impregnación en la capacidad de adsorción de fluoruro	26
6.4. Caracterización del material	27
6.4.1. Determinación del área específica y distribución del tamaño de poro	27
6.4.2. Determinación del contenido del lantano	27
6.4.3. Determinación de la distribución de carga y punto de carga cero (PCC)	27
6.4.4. Difracción de Rayos X (XRD)	28
6.4.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	28
6.4.6. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	28
6.5. Caracterización del agua potable	28
6.6. Isotermas de adsorción	29
6.7. Cinéticas de adsorción	29
7. Resultados y discusión	30
7.1. Efecto de la concentración de lantano y tiempo de impregnación en la capacidad de adsorción de fluoruro	30
7.2. Determinación del área específica y distribución del tamaño de poro.	32
7.3. Determinación del contenido de La(III) en los carbones activados.	36
7.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	37

7.5.	Caracterización mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	38
7.6.	Caracterización mediante Difracción de Rayos X (XRD)	39
7.7.	Isotermas de adsorción	41
7.8.	Efecto de contra iones y cinética de adsorción	43
7.9.	Mecanismos de adsorción	48
7.9.1.	Determinación del Punto de Carga Cero (PCC)	48
7.9.1.1.	Efecto del pH	49
7.9.2.	Distribución de pKa	51
7.9.3.	Balance de la concentración de OH ⁻ liberados y F ⁻ adsorbidos en la adsorción de fluoruros en el CAG-La _{0.05}	52
7.9.4.	Mecanismo de anclaje del La(III) en el CAG y de adsorción de fluoruros sobre carbón activado modificado con lantano (CAG-La).	54
8.	Conclusiones	60
9.	Perspectivas	61
10.	Bibliografía	62

Lista de Tablas

Tabla 2.1	Diferencias entre fisisorción y quimisorción	9
Tabla.2.2	Factores que afectan la fisisorción	9
Tabla 2.3	Adsorbentes a base de lantano para la remoción de fluoruros presentes en el agua	20
Tabla 2.4	Capacidades de adsorción de fluoruros sobre carbón modificado con iones metálicos	21
Tabla 7.1	Área específica y distribución de tamaño de poro.	33
Tabla 7.2	Contenido de lantano en el carbón activado modificado.	36
Tabla 7.3	Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de F ⁻ en CAG y CAG-La	42
Tabla 7.4	Parámetros fisicoquímicos del agua potable empleada en los procesos de adsorción	45

Lista de Figuras

Figura 2.1.	Países con áreas endémicas de flúor en el agua subterránea	3
Figura 2.2.	Diagrama de especiación del fluoruro en solución acuosa	5
Figura 2.3	Representación esquemática del proceso de adsorción	7
Figura 2.4	Etapas del proceso de adsorción en el carbón activado	13
Figura 2.5	Estructura del carbón activado, (a) Representación esquemática del modelo de Norit; (b) formación de poros de diferente tamaño (modelo de potato chip); c) transporte de soluto a través de los macroporos hacia los microporos (modelo Branched tree).	15
Figura 2.6	Clasificación de poros del carbón activado	16
Figura 2.7	Estructura química del carbón activado y los diferentes grupos en su superficie	17
Figura 2.8	Estructura del óxido de lantano	18
Figura 2.9.	Tabla periódica de los elementos que muestra la disposición de la clase A, Border line y clase B de metales y metaloides (Ahrland, et al., 1958)	19
Figura 7.1	Efecto de la concentración de La(III) y tiempo de impregnación en la capacidad de adsorción (q).	30
Figura 7.2	Capacidad de adsorción (q) de Fluoruros en los carbones activados modificados con diferentes concentraciones de lantano (concentración de La(III): 0.01 a 0.2 M y 2 días de impregnación)	31
Figura 7.3	Isotermas de adsorción de N ₂ del carbón modificado y sin modificar	32
Figura 7.4	Distribución del tamaño de poro del carbón modificado y sin modificar	34
Figura 7.5	Volumen de microporo y área BET en función de la concentración de lantano en solución.	34

Figura 7.6	Capacidad de adsorción de fluoruro (q) con respecto al área BET y al volumen de microporo	35
Figura 7.7	Imágenes SEM y EDS del CAG-La0.05	37
Figura 7.8	FTIR de: A) La ₂ O ₃ , B) CAG, C) CAG-La0.05 y D) CAG-La0.05 + F ⁻	39
Figura 7.9	XRD del CAG-La0.05. Los símbolos muestran la fase cristalina del lantano en un tamaño de paso de 0.02° 2θ en 10s por paso	40
Figura 7.10	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre el CAG (F-400) y CAG-La0.05, a pH 7 (±0.1) y 25°C. La línea sólida indica el modelo de Langmuir	42
Figura 7.11	Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CAG-La0.05 usando agua desionizada y potable, a C ₀ = 20 mg/L de F ⁻ , pH 7 (±0.1) y 25°C. La línea sólida indica el modelo de Langmuir	43
Figura 7.12	Efecto de la presencia de otros aniones (Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ²⁻ y CO ₃ ²⁻) a 0,5, 10, 30 y 50 mg/L de cada anión en presencia de 20 mg/L de F ⁻ a pH 7 (±0.1) y 25°C. Relación masa/volumen del adsorbente 0.1g/0.03L	44
Figura 7.13	Isoterma de adsorción de aniones en CAG-La0.05 a 25 °C y pH 7 usando agua potable	46
Figura 7.14	Cinéticas de adsorción de fluoruros del CAG y CAG-La0.05 en agua desionizada y CAG-La0.05 en agua potable.	47
Figura 7.15	Distribuciones de carga superficial de los materiales estudiados a 25°C (A) y efecto del pH en la capacidad de adsorción (B)	50
Figura 7.16	Distribución de pK _a : A) para el CAG y CAG-La0.05 y B) CAG-La0.05 + F ⁻ a pH 7 y 25°C	51
Figura 7.17	Balance de la concentración de OH ⁻ liberados y F ⁻ adsorbidos, durante la cinética de adsorción	53

Figura 7.18	Interacción entre los grupos funcionales del carbón activado y el lantano	55
Figura 7.19	Mecanismo de anclaje del lantano en el carbón activado	56
Figura 7.20	Interacción del Lantano con los OH ⁻ del La(OH) ₃ ya anclado en la superficie del carbón activado	56
Figura 7.21	Adsorción del fluoruro en el CAG-La0.05	57
Figura 7.22	Mecanismo de adsorción del fluoruro en el CAG-La0.05	58

Resumen

El flúor es benéfico para la salud a niveles de 0.7 mg/L, pero se considera peligroso cuando es ingerido a concentraciones superiores a 1.5 mg/L, que es el límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS). El consumo de agua con altos niveles de fluoruros por periodos de tiempo prolongados representa un riesgo para la salud. La contaminación por fluoruros del agua es un problema que se encuentra presente a nivel mundial. En México, la concentración de fluoruros en el agua de los estados de Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Zacatecas y San Luis Potosí está por encima del límite máximo establecido por la NOM-127-SSA1-1994. La literatura reporta la remoción de fluoruros mediante el uso de óxidos de lantano y carbón activado modificado con óxidos metálicos. Algunos autores han reportado que los óxidos de lantano poseen una alta capacidad de adsorción de F^- , sin embargo, no se han encontrado reportes del uso de óxidos de lantano anclados sobre el carbón activado para su aplicación en el tratamiento de aguas. El objetivo de esta investigación fue evaluar la viabilidad del carbón activado (CAG) modificado con lantano para la eliminación de fluoruro a partir de soluciones acuosas. Se realizó la caracterización del material mediante FT-IR, XRD, SEM, distribución de pKa's y punto de carga cero (PCC) con la finalidad de elucidar el posible mecanismo de anclaje del lantano sobre la superficie del carbón activado y el mecanismo de adsorción de fluoruros en el carbón modificado. Se realizaron experimentos de adsorción en batch para estudiar el efecto de pH, presencia de aniones co-existentes, presencia de materia orgánica y la capacidad máxima de adsorción en solución acuosa. Los resultados muestran que el lantano tiene preferencia por unirse a los grupos carboxilos y fenólicos. La titulación potenciométrica muestra que el carbón modificado (CAG-La) tiene una carga positiva a pH menores a 8. La capacidad de adsorción del CAG-La aumenta 5 veces con respecto al CAG sin modificar a una concentración inicial de F^- de 20 mg/L. La presencia de aniones co-existentes no tiene ningún efecto en la capacidad de adsorción del fluoruro a concentraciones menores de 30 mg/L. Los experimentos de adsorción mostraron una alta afinidad del F^- por el material adsorbente (CAG-La).

Palabras claves: fluoruro, adsorción, lantano, carbón activado.

Abstract

Fluoride is beneficial to humans health at levels of 0.7 mg L^{-1} , but is considered dangerous when ingested at higher concentrations to 1.5 mg L^{-1} , which is the limit recommended by the World Health Organization (WHO). The consumption of water with high fluoride levels for prolonged periods of time represents a health risk. The water contamination by fluoride is a problem that is present worldwide. In Mexico, the water fluoride concentration in the states of Aguascalientes, Durango, Guanajuato, Jalisco, Zacatecas and San Luis Potosi is above the maximum limit established by the NOM -127- SSA1- 1994. The literature reports the removal of fluoride by using lanthanum oxide, and modified activated carbon with aluminum, manganese or zirconium oxides. Some authors have reported that lanthanum oxides have a high adsorption capacity for fluorides, however, no reports have been found about the use of anchored lanthanum oxides on activated carbon for application in water treatment. The objective of this research was to evaluate the feasibility of activated carbon (GAC) modified with lanthanum oxides for defluoridation of aqueous solutions. Materials characterization was performed by FT-IR, XRD, SEM, pKa's distribution, and point of zero charge (PZC) in order to elucidate the possible mechanism of the lanthanum anchorage on the surface of activated carbon and the fluoride adsorption mechanism on the modified carbon. Adsorption experiments were conducted in batch and the effects of pH, presence of co-existing anions and organic matter were studied. The results showed that lanthanum prefers binding to the carboxyl and phenolic groups. Potentiometric titrations revealed that the modified carbon (GAC-La) has a positive charge at pH lower than 8. The adsorption capacity of the modified GAC increased five times in comparison to unmodified GAC, at an initial concentration of F^- of 20 mg L^{-1} . The presence of co-existing anions has not effect on the adsorption capacity of fluoride at concentrations below of 30 mg L^{-1} . Adsorption experiments indicated high affinity of F^- by the modified adsorbent material (GAG-La).

Keywords: fluoride, adsorption, lanthanum, activated carbon.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua subterránea por fluoruros es un problema que se encuentra presente a nivel mundial. Cuando el agua atraviesa los suelos por percolación disuelve diversos compuestos, entre ellos los de flúor, lo que resulta en concentraciones de fluoruro en los acuíferos, mismas que incrementan en presencia de cesio, litio, cloro, bromo y en aguas termales y subterráneas. (Galicia et al., 2011; Ortega, 2009). La composición del agua subterránea está determinada principalmente por su tiempo de residencia en el acuífero, características de los materiales por donde circula y por la presencia de iones. La calidad del agua subterránea para consumo humano está en función de la salinidad, dureza, concentración de hierro o anhídrido sulfhídrico y de compuestos potencialmente dañinos para la salud, como fluoruro, arsénico, plomo, cromo y manganeso, entre otros (Moore et al. 2005). El consumo de agua con altos niveles de fluoruros por periodos de tiempo prolongados representa un riesgo para la salud. Esto es debido a que el flúor es un elemento indispensable para la salud dental de la población, pero en altas concentraciones (>1 ppm) provoca fluorosis dental y esquelética (DenBesten, 1999; Piñeda et al., 1998), mayor susceptibilidad a enfermedades renales y cáncer, así como afectación en el desarrollo del cerebro y la reducción del coeficiente intelectual de niños en edad escolar (Wang et al., 2007). En México, la concentración de fluoruros en el agua de los estados de Aguascalientes, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Estado de México, Jalisco, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas está por encima del límite permisible (1.5 mg/L) por la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSAI-1994 (Valenzuela, et al., 2011).

Los métodos desarrollados para la remoción de fluoruros son: la precipitación y coagulación química, membranas, intercambio iónico y adsorción. Los principales materiales adsorbentes usados en la remoción de fluoruros son el carbón activado, alúmina activada, carbón de hueso y óxidos metálicos. La literatura reporta la remoción de fluoruros mediante carbón activado modificado con diversos óxidos metálicos. Sin embargo, no se ha encontrado reportes en donde indiquen el uso de

carbón activado modificado con lantano para la remoción de fluoruros en el agua. El objetivo general de este trabajo es modificar carbón activado con La(III) para la remoción de fluoruros presentes en el agua potable.

2. ANTECEDENTES

2.1 Contaminación del agua por fluoruros a nivel mundial

La contaminación natural por fluoruro en el agua subterránea se presenta tanto en países industrializados, como Estados Unidos y Canadá, como en países en desarrollo; tal es el caso de India, Argentina y México, donde la principal vía de exposición a este elemento es por la ingesta de agua (Carrillo-Rivera, et al., 2002; Ortiz-Pérez et al., 2003). En la Figura 1 se observan los países con altas concentraciones de fluoruros en el agua. Otras fuentes de exposición son los alimentos, productos dentales y el aire. En agua subterránea de poblaciones rurales de Argentina, México, Tailandia, Sri Lanka, India, China, Etiopía, Kenia, Sudáfrica y Tanzania se han encontrado concentraciones superiores a 8 mg/L de fluoruro (US, EPA, 2010, Fawell, J., et al., 2006 y UNICEF, 1999).

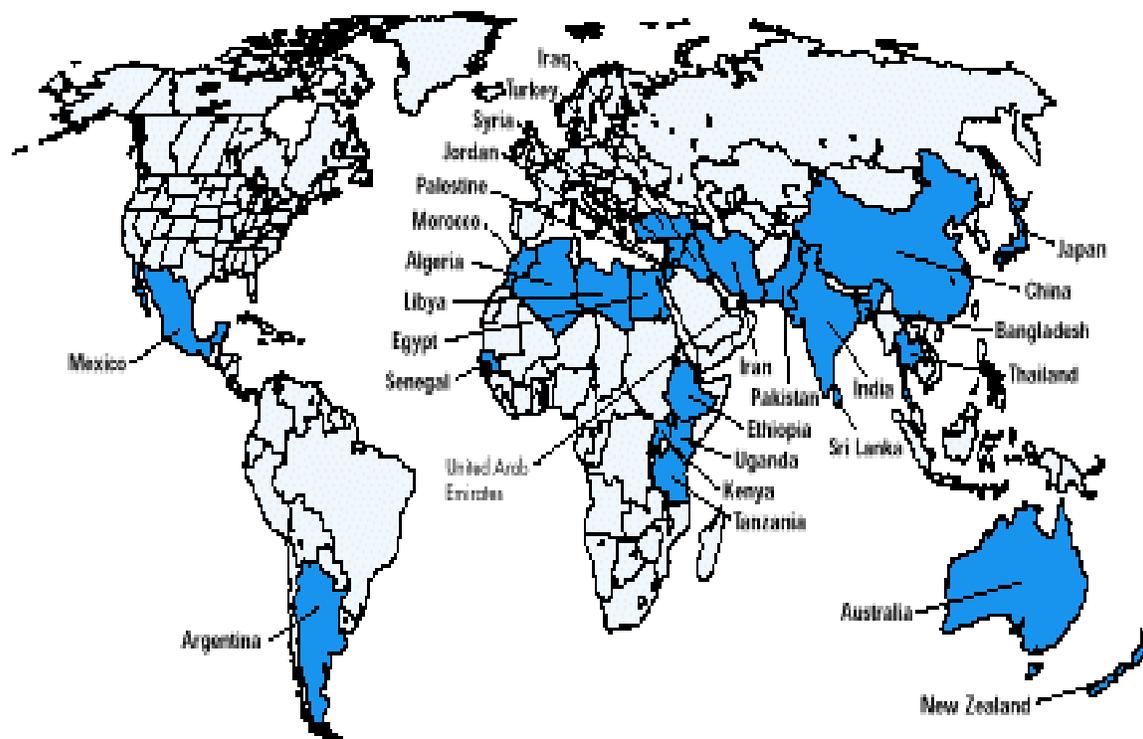
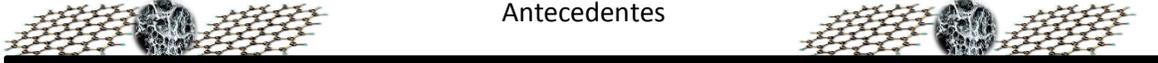


Figura 2.1. Países con áreas endémicas de flúor en el agua subterránea (UNICEF, 1999)



En México, el fluoruro se encuentra disuelto en el agua subterránea como resultado de una contaminación natural; el límite máximo permitido de fluoruro en agua es de 1.5 mg/L, de acuerdo con la Modificación a la NOM-127-SSA1-1994 (SSA 2000) y la NOM-201-SSA1-2002 (SSA 2002). En la República Mexicana, los estados de Durango, San Luis Potosí, Zacatecas, Jalisco, Sonora, Guanajuato y Aguascalientes disponen de agua potable que contiene altas concentraciones de fluoruros, lo cual representa un gran riesgo para la salud pública (Trejo-Vázquez y Bonilla-Petriciolet, 2001; Cervantes y Ortiz 1997). En la literatura se ha reportado que alrededor de 5 millones de personas de los estados antes mencionados, disponen de acuíferos con un contenido de fluoruros superior al establecido por las normas mexicanas (Díaz B. *et al.* 1997). En el año 2000, se efectuó una evaluación de la concentración de fluoruro en muestras de la red de distribución de agua potable de comunidades de diferentes estados del país. Los datos obtenidos del contenido de fluoruro fueron los siguientes: 0.94 a 3.52 mg/L para Aguascalientes, 10.27 a 11.89 mg/L para Durango, 0.5 a 12.18 mg/L para Guanajuato, 1.12 a 5.32 mg/L para Jalisco, 0.84 a 3.70 mg/L para Zacatecas y 0.74 a 4.16 mg/L para San Luis Potosí (Alvarado 2001).

2.2. Fluoruros

El flúor pertenece al grupo de los halógenos y a temperatura ambiente es un gas amarillo pálido. El fluoruro (F^-) es el estado reducido del flúor que es el más electronegativo de todos los elementos de la tabla periódica (potencia estándar estimado +2.85 V), por ese motivo raramente se encuentra en la naturaleza en estado elemental. En disolución acuosa se encuentra como ion fluoruro, el cual tiende a formar complejos con iones metálicos. Los minerales más representativos que contienen flúor en su composición química son la fluorita (CaF_2), fluorapatita [$Ca_5(PO_4)_3F$], criolita (Na_3AlF_6), villiaumita (NaF), topacio [$Al_2(SiO_4)F_2$] y sellaita (MgF_2) (Nagendra Rao, 2003). De acuerdo al diagrama de especiación del Flúor (Figura 2.2), a valores de pH menores de 5, este se asocia con el ión hidrógeno (H^+) para formar fluoruro de hidrógeno (HF).

Se ha detectado que la fuente de F^- se encuentra en las rocas volcánicas fracturadas, por lo que al circular el agua subterránea a través de las fracturas interacciona con su matriz vítrea y con minerales como topacio por lo que el F^- pasa rápidamente a la solución, alcanzando una concentración de hasta 25 mg/L (Price, 2003; D'Alessandro, 2006).

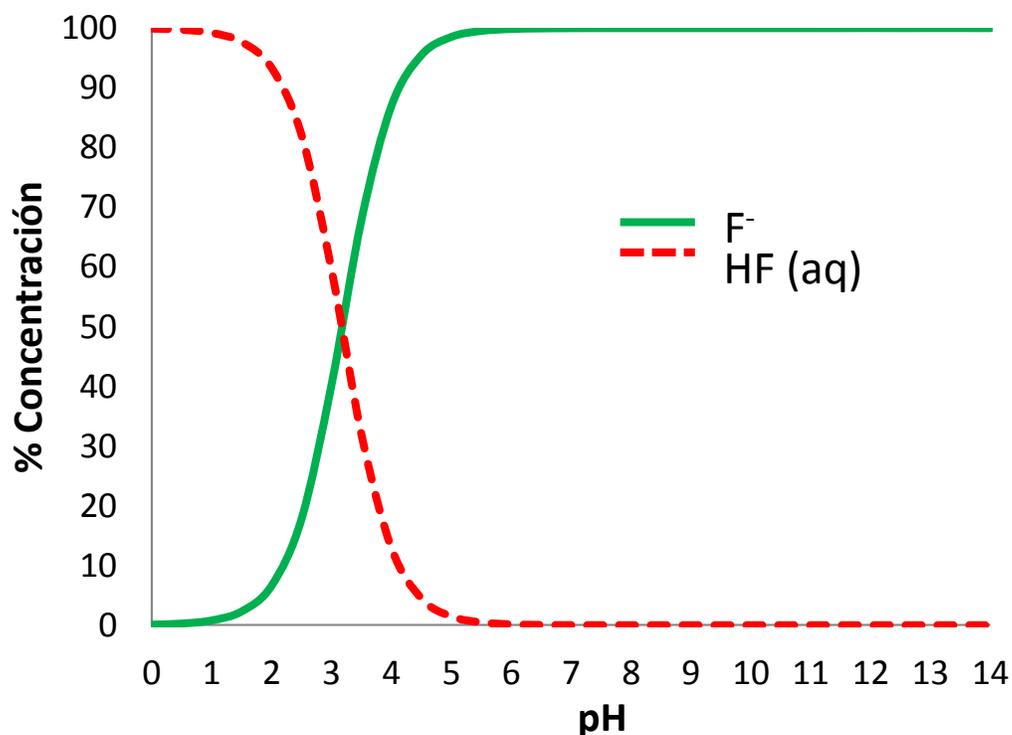
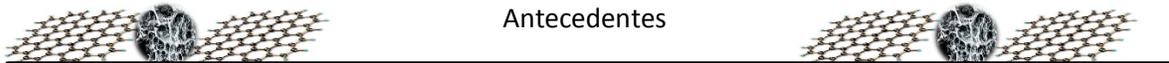


Figura 2.2. Diagrama de especiación del fluoruro en solución acuosa

2.3. Toxicidad del Fluoruro

El fluoruro es un elemento esencial para humanos y animales. La presencia de fluoruro a niveles desde 0.5 a 1.0 mg/L es benéfico para la producción y mantenimiento de huesos y dientes, sin embargo una ingesta de agua con concentraciones de fluoruro (>1.5 mg/l) puede causar fluorosis ósea o dental (Fan, et al., 2003). La fluorosis esquelética se define como una hipermineralización ósea que provoca calcificaciones en ligamentos y cartílagos, así como un aumento de la densidad ósea fácilmente visible en la pelvis y la columna vertebral. Se produce una mayor rigidez de las



articulaciones que puede causar deformaciones y fracturas óseas recurrentes. Hay pruebas claras obtenidas en la India y en China de que una ingesta total de 14 mg de fluoruros/día provoca fluorosis esquelética y un aumento del riesgo de fracturas óseas. Otras pruebas hacen pensar en un mayor riesgo de efectos óseos con una ingesta total superior a unos 6 mg de fluoruros/día (Orellana V. 1986). La fluorosis dental se define como una hipomineralización permanente que afecta la integridad de los dientes debido a la erosión producida en el esmalte. Se manifiesta con la aparición de manchas amarillas y/o marrones (EFSA, 2005).

Estudios han demostrado que las enfermedades renales son causadas por la toxicidad de fluoruro. La exposición a dosis altas de fluoruro a corto plazo puede perjudicar la función renal. Varios grupos de investigación también han mostrado que el fluoruro puede interferir con las funciones de la glándula pineal y del cerebro. La glándula pineal es uno de los principales sitios acumuladores de flúor en el cuerpo con concentraciones mayores a la de los dientes y huesos. Los trabajadores expuestos a concentraciones altas de fluoruro son diagnosticados con cáncer de vejiga (Islam y Patel, 2011). El consumo excesivo de fluoruros puede causar diversas enfermedades tales como, osteoporosis, artritis, huesos frágiles, cáncer, infertilidad, daño cerebral, síndrome de Alzheimer, y el trastorno de la tiroides¹.

2.4. Métodos para la remoción de fluoruros.

Existen varios métodos para la remoción de fluoruros del agua, como precipitación química (Babaeiveli y Khodadoust, 2013; Clifford, et al., 1986; Saha, 1993), adsorción (S.-G. Wang, et al., 2009; Zhang, et al., 2014), intercambio iónico (Meenakshi y Viswanathan, 2007; Ruixia, Jinlong, et al., 2002) y procesos de membrana como; osmosis inversa, nanofiltración, y electrodiálisis (Adhikary, et al., 1989; Mohapatra, et al., 2004; Schneiter y Middlebrooks, 1983; Simons, 1993). Varios investigadores han desarrollado sorbentes sintéticos utilizando

¹ Health Effects. <http://www.fluoridealert.org/health/>

óxidos/hidróxidos/oxihidróxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y nano-partículas metálicas Sin embargo, algunos factores como altos costos de operación en reactivos químicos, la formación de subproductos tóxicos en el agua como es el caso de la coagulación/precipitación y la difícil separación del material suspendido de la fase acuosa en el caso de las nanopartículas, hace difícil su aplicación. Por otra parte la adsorción ha demostrado ser un método superior utilizado para la eliminación de fluoruros en el agua potable debido a su bajo costo, flexibilidad y simplicidad de diseño, alta eficiencia, fácil manejo y alta selectividad (Babaeiveli y Khodadoust, 2013).

2.5. Fundamentos de adsorción

La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento de uno o más componentes, en una interfase o superficie interfacial (IUPAC, 1997). En otras palabras la adsorción es un proceso de transferencia de masa en el cual una o más sustancias (adsorbatos) presentes en un fluido, ya sea líquido o gas, se acumulan en una fase sólida (adsorbente) y son removidas del fluido (Figura 2.3)(Crittenden, 2005).

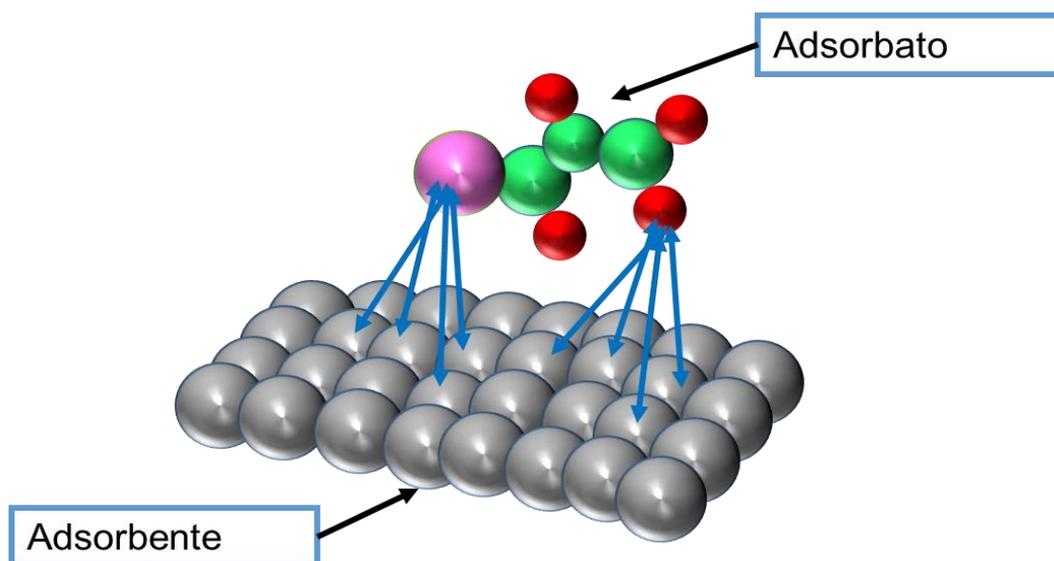
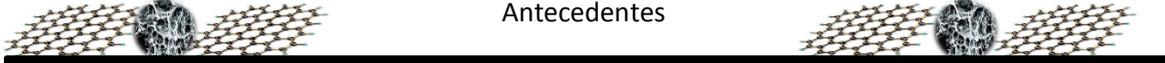


Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de adsorción²

² <http://www.chemvironcarbon.com>

The header features a decorative horizontal line with a central black bar. Above this bar, there are two symmetrical molecular models. Each model consists of a central, textured sphere surrounded by a lattice of smaller spheres, resembling a crystalline or molecular structure.

La adsorción es considerada como un proceso de tratamiento fisicoquímico de aguas residuales, que ha ganado importancia debido a la calidad de los efluentes tratados, los que contienen bajas concentraciones de compuestos orgánicos disueltos e incluso iones metálicos (Ho & McKay, 2003). Dado lo anterior la adsorción es considerada una de las mejores técnicas y una de las más empleadas para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua (Franca, et al., 2010). La recuperación de sustancias tóxicas costosas de aguas residuales es una ventaja adicional del procedimiento de adsorción. Con la selección de un adecuado adsorbente, el proceso de adsorción puede ser una técnica prometedora para la remoción de contaminantes (Doğan, M.; Abak, H.; Alkan, M, 2008). Este método será poco costoso si el material adsorbente utilizado es de bajo costo y no requiere ningún tratamiento previo adicional (Uddin, et al., 2009).

La adsorción puede clasificarse en fisisorción y quimisorción dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que interactúan entre el adsorbato y el adsorbente. La quimisorción ocurre cuando el adsorbato reacciona con el adsorbente formando enlaces químicos. Por otro lado la fisisorción involucra fuerzas relativamente débiles. En la Tabla 2.1 se resume la diferencia entre fisisorción y quimisorción (Crittenden, 2005). Es importante mencionar que la adsorción física (fisisorción) se ve afectada por diversos factores tales como la temperatura, pH, naturaleza del adsorbato y del adsorbente entre otros (ver Tabla 2.2)

Tabla 2.1. Diferencias entre fisisorción y quimisorción

Fisisorción	Quimisorción
Fuerzas de Van der Waals	Enlaces químicos
Carácter exotérmico (1-10 Kcal/mol)	Carácter exotérmico (10-100 Kcal/mol)
Rápida	Lenta
Reversible	Irreversible
Formación de multicapas	Solo en monocapa
Ocurre en todos los sitios y en toda la superficie	Ocurre en determinados sitios
Dependencia lineal con la temperatura	Dependencia exponencial con la temperatura (Arrhenius)

(Crittenden, 2005; Cooney, 1998).

Tabla.2.2 Factores que afectan la fisisorción

Factor	Efecto en el proceso de adsorción
Temperatura	A mayor temperatura menor adsorción. Esto es debido a que las moléculas adsorbidas tienen una mayor energía de vibración y por lo tanto se pueden desorber de la superficie.
pH	Regula el grado de ionización de las especies a adsorber. Existe una baja adsorción del soluto cuando este está ionizado (cargado)

(Cooney, 1998)



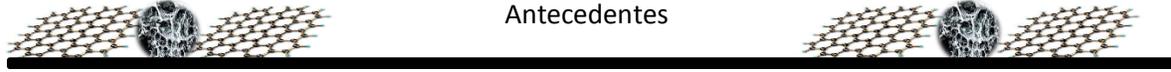
Tabla.2.2 Factores que afectan la fisisorción (*continuación*)

Factor	Efecto en el proceso de adsorción
Naturaleza del adsorbente	Algunos compuestos o iones inorgánicos se adsorben en mayor o menor medida. Por lo que es importante considerar si estas son moléculas neutras o ionizables.
Naturaleza del solvente	El solvente tiene un efecto importante, ya que compite por los sitios de adsorción del soluto.
Área específica del adsorbente	El alcance de la adsorción es directamente proporcional al área específica del material adsorbente
Estructura porosa	Es importante considerar el tamaño de poros en los cuales las moléculas puedan tener acceso a ellos.

(Cooney, 1998)

2.5.1. Equilibrio de adsorción

En el proceso de adsorción, las moléculas del soluto (adsorbato) comienzan a adsorberse en la superficie del sólido (adsorbente) a una cierta velocidad mientras que otras moléculas ya adsorbidas comienzan a liberarse. Conforme incrementa el tiempo, la velocidad de adsorción disminuye y la velocidad de desorción aumenta hasta que se alcanza un equilibrio entre ambas. El equilibrio es conocido como isoterma de adsorción cuando la temperatura y el pH permanecen constantes en un sistema (Bansal y Goyal, 2010). Experimentalmente las isotermas de adsorción se realizan poniendo en contacto una masa conocida del sólido con una solución que contiene una concentración establecida del adsorbato, una vez que la concentración en solución es constante, indica que se ha alcanzado el equilibrio. Por lo tanto, la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción es calculada utilizando el siguiente balance de masa:



$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg/g), C_o es la concentración inicial del adsorbato (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), m es la masa del adsorbente (g) y V es el volumen de la solución (L).

Para describir la capacidad de adsorción en el equilibrio se han desarrollado diferentes modelos matemáticos, con los cuales pueden ajustarse los datos experimentales obtenidos. Entre los más comunes se encuentran los modelos de Langmuir y de Freundlich (Crittenden, 2005).

2.5.1.1. Modelo de Langmuir

La ecuación de isoterma de Langmuir es la primera isoterma de adsorción teóricamente desarrollada. Langmuir deriva su ecuación utilizando las siguientes suposiciones (Bansal y Goyal, 2010):

- Las entidades adsorbidas (átomos o moléculas o iones) están unidos a la superficie en sitios definidos.
- Cada sitio tiene capacidad para solamente una entidad absorbida.
- El estado de energía de cada entidad absorbida es igual en todos los sitios en la superficie independiente de la presencia o ausencia de otras entidades absorbidas en los sitios vecinos. Por lo tanto, el modelo de Langmuir asume que la superficie es perfectamente lisa y homogénea (formación de monocapa) y que las interacciones laterales entre las entidades adsorbidas son insignificantes. La isoterma de Langmuir se representa a través de la siguiente fórmula:



$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Ec. 2.2

Dónde: q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato/g de adsorbente), b es la constante de adsorción de Langmuir (L/mg), q_m es la máxima capacidad de adsorción (mg/g) y C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L) (Crittenden, 2005).

2.5.1.2. Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich describe el equilibrio en superficies heterogéneas y no supone que la adsorción se da en monocapa sino a través de multicapas ya que existen interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes. Puede representarse como:

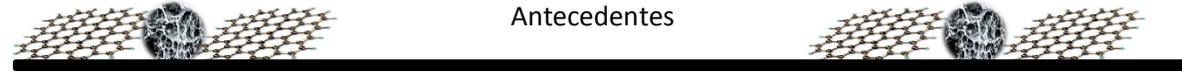
$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Ec. 2.3

Dónde: q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), K_F y n son las constantes de Freundlich para la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción, respectivamente (Crittenden, 2005).

2.5.2. Cinética de adsorción

Para el diseño de los equipos de adsorción, es necesario conocer, no sólo el equilibrio del proceso sino la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio, es decir, la cinética de adsorción. Dicha cinética, en la mayoría de los procesos de adsorción sobre sólidos porosos, suele venir determinada por la difusividad de las moléculas del adsorbato en el sistema poroso. (Mestanza, 2012). Todo proceso de adsorción en adsorbentes puede ser descrito por un mecanismo de tres etapas consecutivas que determinan la cinética de adsorción como se muestra en la Figura 2.4. En la primera etapa se lleva



a cabo la transferencia de masa externa (difusión de la partícula) del soluto desde el seno de la solución a través de la capa limitante hacia la superficie del adsorbente. En la segunda etapa se lleva a cabo la difusión del soluto a través de la matriz sólida del adsorbente (difusión intrapartícula), asociada con la transferencia de masa interpartícula (difusión por el volumen del poro o difusión superficial). En la tercer etapa se lleva a cabo la adsorción de las moléculas del soluto en los sitios activos (Garcia y Rangel, 2010).

2.6. Materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes utilizados más comúnmente para la remoción de contaminantes son: carbón activado, zeolitas, resinas poliméricas y biosorbentes. Sin duda alguna el adsorbente más usado a nivel mundial es el carbón activado.

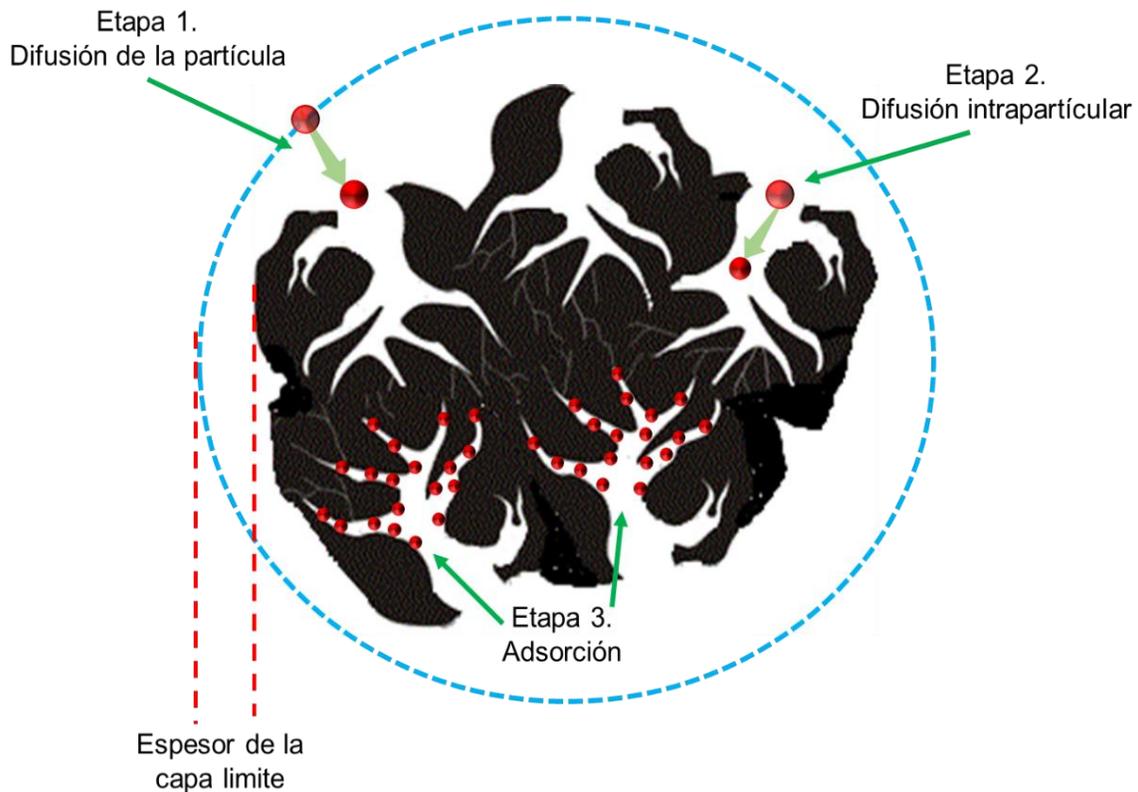


Figura 2.4. Etapas del proceso de adsorción en el carbón activado



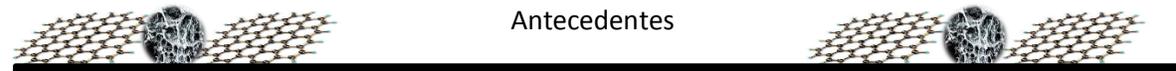
2.6.1. Carbón activado

El carbón activado (CA) es una forma rudimentaria de grafito con estructura amorfa, altamente poroso. El carbón activado consiste en varias capas de grafito desordenadas, con múltiples defectos estructurales que le confieren porosidad (Bansal y Goyal, 2010; Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Los átomos de carbono en los bordes de las capas gráficas están normalmente unidos con heteroátomos formando grupos reactivos (o sitios activos). Estos sitios activos, se asocian con mayores densidades de electrones desapareados y por tanto, muestran una fuerte tendencia a quimisorber otros heteroátomos (Banosz, 2006).

Para la producción de carbón activado existen precursores naturales y/o sintéticos. Como precursores naturales se encuentra la madera, el carbón, la turba, cáscara de coco, cáscara de arroz, etc.; mientras que los precursores sintéticos son fabricados a partir de diversos materiales poliméricos como nylon, celulosa, resinas fenólicas, rayón, etc. (García-Reyes y Rángel-Méndez, 2009).

2.6.1.1. Estructura del carbón activado

La estructura porosa del carbón activado es muy compleja, por lo que muchos modelos se han desarrollado con la finalidad de explicar los detalles de la misma. El modelo de Norit indica que el carbón está formado por capas de grafito mal alineadas (Figura 2.5a), algunas de éstas se eliminan por procesos de activación física que conducen a la formación de poros de diferentes tamaños en el carbón activado. El modelo Potato-Chip (Figura 2.5b) describe la estructura porosa y área superficial del carbón activado, a grandes rasgos indica como la forma de los espacios entre las patatas fritas (poros) dependen de la forma y tamaño de las patatas (micro-capas de grafito deformes). Debido a que dos patatas fritas no tienen la misma forma y el mismo tamaño cada poro tendrá tamaños diferentes. También se puede apreciar en este modelo que si se utiliza otra marca de patatas fritas (de diferentes formas y tamaños), las características porosas cambiarían y se crearía un carbón microporoso diferente (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).



El modelo Branched tree (Figura 2.5c) muestra los diversos tamaños de poros que pueden existir dentro de un carbón poroso, los cuales pueden ser desde micro hasta macroporos. El modelo sugiere el transporte de soluto (adsorbato) a través de los macroporos (el tronco) hacia los poros más estrechos (ramas) (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Los poros del carbón activado se clasifican en microporos ($< 2\text{nm}$), mesoporos (2 a 50nm) y macroporos ($> 50\text{nm}$) los cuales se representan en la Figura 2.6 (Dubinin, 1960, IUPAC). La energía de adsorción depende del tipo de poros en el que se lleva a cabo el proceso. En los microporos la adsorción es mayor que en mesoporos debido a la superposición de fuerzas de adsorción de las paredes opuestas de los microporos.

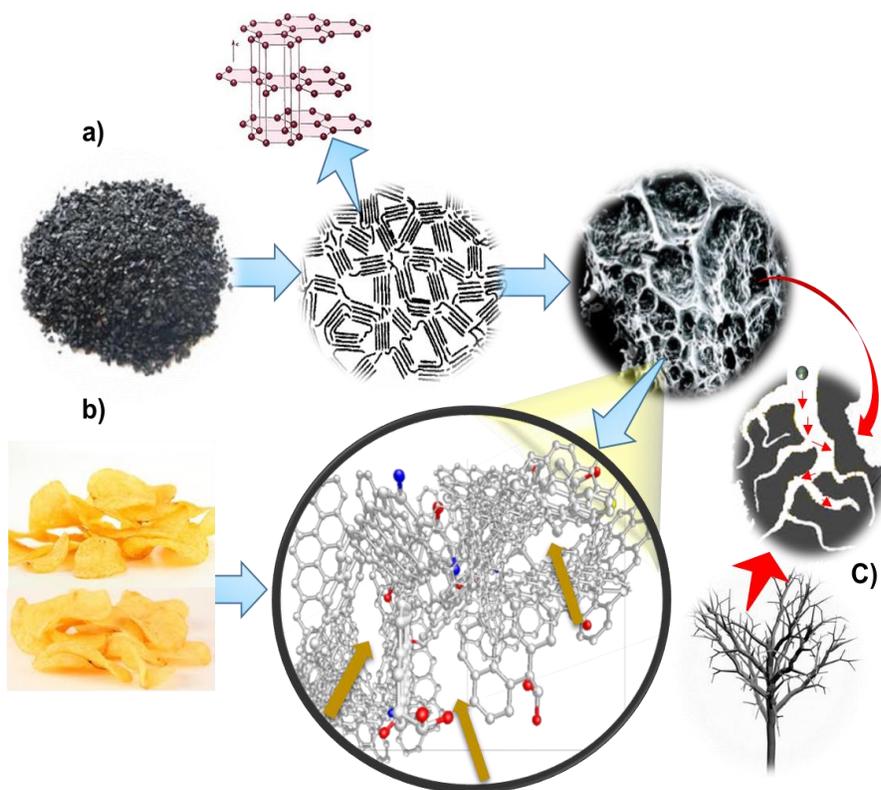


Figura 2.5. Estructura del carbón activado, (a) Representación esquemática del modelo de Norit; (b) formación de poros de diferente tamaño (modelo de potato chip); c) transporte de soluto a través de los macroporos hacia los microporos (modelo Branched tree)

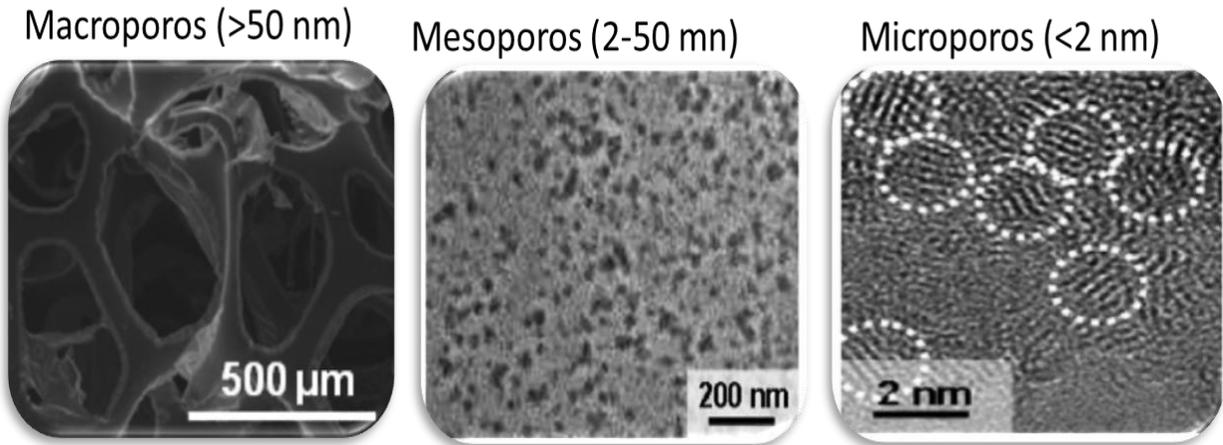


Figura 2.6. Clasificación de poros del carbón activado

2.6.1.2 Química superficial del carbón activado

La capacidad de adsorción de un carbón activado no depende únicamente de la textura porosa sino de la química superficial, la cual se determina por la presencia de heteroátomos que forman distintos grupos superficiales de carácter ácido y básico en los bordes de las capas grafénicas, modificando el carácter hidrofóbico de la superficie (Rodríguez, et al., 2010). La Figura 2.7 muestra los grupos superficiales presentes en el carbón activado. Los grupos que contienen oxígeno (carboxilo, carbonilo, lactona, hidroxilo, etc.) dan propiedades ácidas que permiten la adsorción de cationes; mientras los grupos básicos que se asocian con estructuras tipo cromeno o estructuras tipo pirona pueden ser usados como sitios de adsorción de especies aniónicas (Bansal y Goyal, 2010).

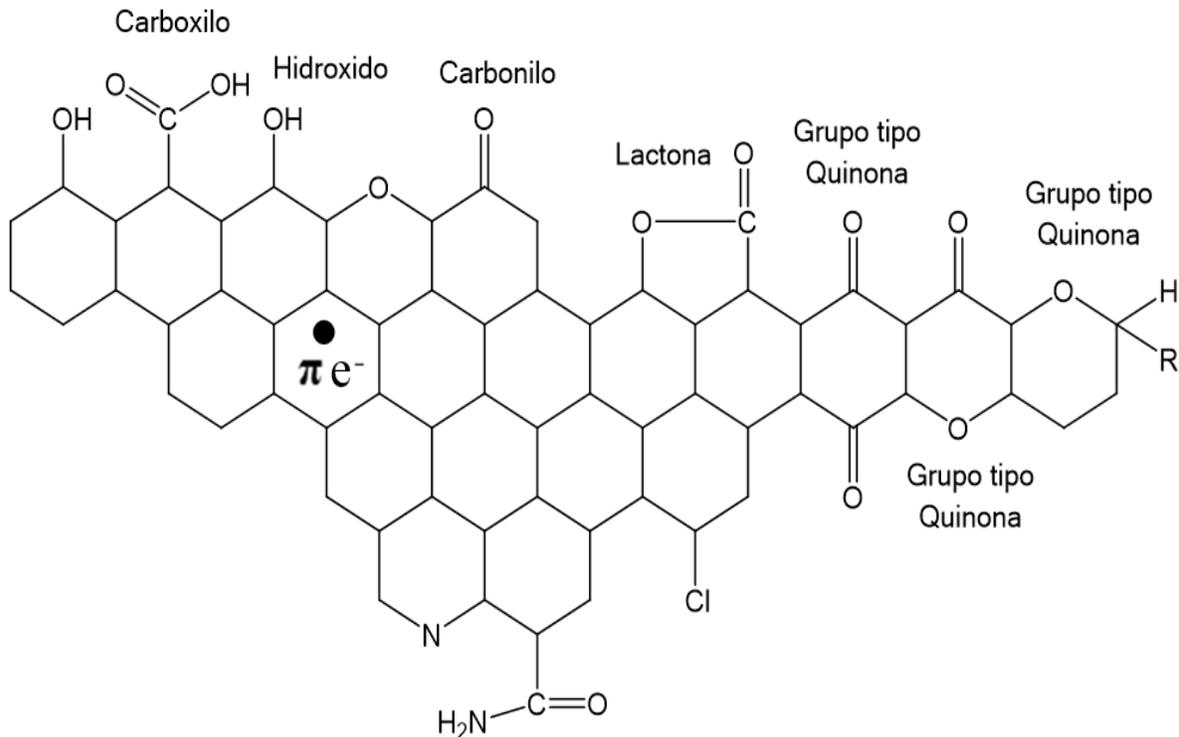


Figura 2.7. Estructura química del carbón activado y los diferentes grupos en su superficie (Cárdenas-López, et al., 2007)

El carbón activado tiene varias ventajas en la remoción de diversos contaminantes, sin embargo, presenta limitaciones para la remoción de fluoruros del agua. Para la remoción de F^- , su principal desventaja es la baja selectividad y capacidad de adsorción. La versatilidad de la superficie química del carbón activado no sólo tiene un gran impacto en sus propiedades de adsorción, sino que también le permite adaptarse a aplicaciones específicas. Además de la oxidación del carbón, otras modificaciones químicas se llevan a cabo con el fin de aumentar las propiedades de adsorción de los carbones activados. Estas modificaciones incluyen la incorporación de compuestos tales como N, S, P, y óxidos metálicos (Arcibar, 2013). Con el fin de superar las limitaciones del carbón activado, este se ha modificado con óxidos metálicos con el fin de aumentar su capacidad de adsorción de fluoruros (Velázquez-Jiménez et al., 2014)

2.6.2. Óxidos de Lantano

El lantano forma parte del grupo de los lantánidos, también llamados tierras raras puesto que se presentan de forma habitual como óxidos. El lantano es un metal blando maleable, de color blanco plateado que tiene estructura cristalina hexagonal a temperatura ambiente. A 310 °C, la estructura del lantano cambia a una forma cúbica (C. R. Hammond, 2000). La Figura 2.8 muestra las estructuras de los hidro(óxidos) de lantano.

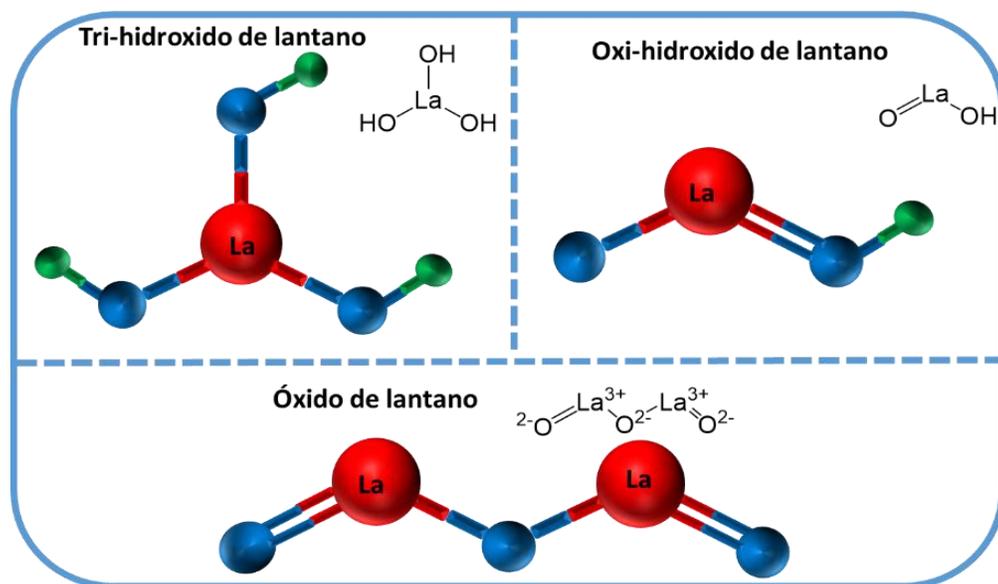


Figura 2.8. Estructuras del óxido de lantano (las esferas rojas, azules y verdes representan al lantano, oxígeno e hidrógeno, respectivamente)

Ahrlund et al. (1958) clasificaron a los iones metálicos en tres clases A, B y Border line como se muestra en la Figura 2.9. Los iones metálicos de la clase A se refieren a “ácidos fuertes” y los iones metálicos de la clase B a “ácidos débiles”. El lantano (La) se encuentra entre los metales de la clase A, por lo tanto, en solución acuosa tienen afinidad por formar enlaces en la siguiente secuencia preferencial con los ligandos: $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Los grupos funcionales que buscan los iones metálicos de clase A para



formar complejos son al carboxilo, fenólico y carbonilo. Esto es debido a que los iones metálicos de la clase A buscan al oxígeno para formar sitios de unión, mientras que los iones de la clase B prefieren unirse al nitrógeno y/o al azufre (Nieboer y Richardson, 1980).

Clase A																		Clase B																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Border line																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
1	H																2	He																																																																																																																																																																																																																																																																																															
3	Li																4	Be																																																																																																																																																																																																																																																																																															
11	Na																12	Mg																																																																																																																																																																																																																																																																																															
19	K																20	Ca																21	Sr																22	Ti																23	V																24	Cr																25	Mn																26	Fe																27	Co																28	Ni																29	Cu																30	Zn																31	Ga																32	Ge																33	As																34	Se																35	Br																36	Kr															
37	Rb																38	Sr																39	Y																40	Zr																41	Nb																42	Mo																43	Tc																44	Ru																45	Rh																46	Pd																47	Ag																48	Cd																49	In																50	Sn																51	Sb																52	Te																53	I																54	Xe															
55	Cs																56	Ba																57	La																72	Hf																73	Ta																74	W																75	Re																76	Os																77	Ir																78	Pt																79	Au																80	Hg																81	Tl																82	Pb																83	Bi																84	Po																85	At																86	Rn															
87	Fr																88	Ra																89	Ac																104	Rf																105	Db																106	Sg																107	Bh																108	Hs																109	Mt																110	Ds																111	Rg																112	Uub																114	Uuq																116	Uuh																																																																																			
58	Ce																59	Pr																60	Nd																61	Pm																62	Sm																63	Eu																64	Gd																65	Tb																66	Dy																67	Ho																68	Er																69	Tm																70	Yb																71	Lu																																																																																			
90	Th																91	Pa																92	U																93	Np																94	Pu																95	Am																96	Cm																97	Bk																98	Cf																99	Es																100	Fm																101	Md																102	No																103	Lr																																																																																			

Figura 2.9. Tabla periódica de los elementos que muestra la disposición de la clase A, Border line y clase B de metales y metaloides (Ahrlund, et al., 1958).

2.6.3. Adsorción de fluoruros sobre lantano

En los últimos años, se ha estudiado a los elementos de las tierras raras para la remoción de fluoruros presentes en el agua, obteniendo altas capacidades de adsorción. Los elementos de las tierras raras usados para remover fluoruros son principalmente el lantano (La) y el cerio (Ce). Los cuales también se han mezclado con otros metales como el aluminio (Al), hierro (Fe), Manganeseo (Mn) y titanio (Ti) para formar bimetales y trimetales de Al-La, Al-Ce, Ti-La, Ce-Ti y Al-Fe-Ce con la finalidad de aumentar la capacidad de adsorción de fluoruros de dichos metales (Liu, et al., 2010; Wu, et al., 2007; Wu, et al., 2013; Zhang et al., 2014; Deng, et al., 2011; Biswas, et al., 2010). De acuerdo a investigaciones realizadas se encontró que los óxidos de tierras raras impregnados en materiales porosos eran significativamente

eficaz para mejorar la selectividad y la adsorción de fluoruro. Entre los materiales porosos impregnados con lantano para la remoción de fluoruros encontramos: gel de sílice impregnado con lantano (Wasay, et al., 1996), alúmina impregnada con lantano e itrio (Wasay, et al., 1996), resinas quelantes impregnadas con lantano (Zhou, et al., 2004) y lantano incorporado en esferas de quitosano carboxilado (Viswanathan y Meenakshi, 2008), los cuales han demostrado resultados muy prometedores para la remoción de los fluoruros en soluciones acuosas. En la Tabla 2.3 se resumen las capacidades de adsorción de fluoruros sobre adsorbentes a base de lantano.

Tabla 2.3. Adsorbentes a base de lantano para la remoción de fluoruros presentes en el agua

Material	q (mg/g)	pH	Fuente bibliográfica
La(III)-Al(III)-escoria	1.25	7.2	(Zhang et al., 2014)
Hematita-Lantano	0.36	-	(Sequeira, et al.,
Zeolita-Lantano	0.36	-	2013)
Oxido de lantano	2.3	6.5-6.8	(Nagendra, 2012)
Lantano impregnado en hojuelas de quitosano	1.27	6.7	(Jagtap, et al., 2011)
Hidróxido de lantano para eliminar fluoruros	1.71	5.3	(Na y Park, 2010)
Lantano incorporado en perlas de quitosano	4.7	5	(Bansiwal, et al., 2009)
Lantano incorporado en esferas de quitosano carboxilado	4.7	7	(Viswanathan y Meenakshi, 2008)



2.4.2. Carbono modificado con iones metálicos para la remoción de fluoruros

Algunos investigadores han utilizado carbono como un adsorbente para la eliminación de fluoruro. Aunque el carbón posee una baja capacidad de adsorción de fluoruros en solución acuosa, su matriz carbonosa proporciona alta interacción e inhibe la sinterización de metales dentro de su estructura porosa. Estas propiedades lo hacen adecuado para modificar su superficie con iones metálicos para aumentar la capacidad de adsorción de fluoruro. El óxido de manganeso, aluminio, hierro, cerio y zirconio, son algunos de los óxidos metálicos usados para modificar el carbón activado. En la Tabla 2.4 se resumen los materiales a base de carbono modificado y sus capacidades de adsorción de fluoruros.

Tabla 2.4 Capacidades de adsorción de fluoruros sobre carbón modificado con iones metálicos.

Material	q (mg/g)	pH	Fuente bibliográfica
Carbón activado modificado con Zr(IV) y ácido oxálico	5.94	7	(Velazquez-Jimenez, et al., 2014)
Carbonos con compuestos de calcio naturales e inducidos	1.5	7	(Montoya et al., 2014)
Óxido de manganeso revestido de óxido de grafeno	11.93	5.5-6.7	(Y. Li et al., 2013)
Cerio dispersado en carbono	52	8	(Sivasankar, et al., 2013)
Carbones activados impregnados con Al y Fe	13.64	7	(Tchomgui-Kamga et al., 2010)

Tabla 2.4 Capacidades de adsorción de fluoruros sobre carbón modificado con iones metálicos (*Continuación*)

Material	q (mg/g)	pH	Fuente bibliográfica
Ion zirconio impregnado en carbón a partir de cascara de nuez	1.83	7	(Alagumuthu y Rajan, 2010)
Carbón activado modificado- KMnO₄	15.9	-	(Daifullah, et al., 2007)

3. Justificación.

Actualmente el fluoruro se ha convertido en un problema de contaminación natural, debido a su alta concentración en el agua subterránea. Las altas concentraciones de fluoruros en el agua traen consigo problemas de salud a los seres humanos. Por lo anterior es necesario implementar métodos eficientes y económicos que remuevan los fluoruros presentes en el agua con el objetivo de cumplir con la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSAI-1994, la cual establece un límite máximo permisible de 1.5 mg/L. Las tierras raras, en general, son amigables con el medio ambiente y no tóxicas. El lantano es uno de los lantánidos más abundantes y de bajo costo (Nagendra y Karthinkeyan, 2012). Recientes investigaciones han utilizado este lantánido como adsorbente en forma coloidal para la eliminación de fluoruros en el agua, los resultados demuestran una alta capacidad de adsorción de hasta 50 mg/g (Li et al., 2010). Por lo anterior el lantano se ha convertido en un material prometedor para la eliminación de fluoruros del agua subterránea, debido a las altas capacidades de adsorción que se han reportado en la literatura. La desventaja es la difícil separación de las partículas de la solución acuosa, además de que se corre el riesgo de que algunos coloides con altas concentraciones de fluoruro se vayan en el efluente, siendo este un riesgo para la salud. Lo cual nos lleva a buscar nuevas alternativas para su aplicación en el tratamiento de agua. El carbón activado es un adsorbente muy versátil que presenta la ventaja de ser modificado con iones metálicos para aumentar su capacidad de adsorción de diversos contaminantes. Por lo tanto para poder aplicar el lantano como adsorbente es necesario anclarlo sobre un soporte como es el caso del carbón activado. Dado lo anterior, en la presente investigación se pretende aprovechar la amplia área superficial del carbón activado para anclar la mayor cantidad de La(III). Con ello se espera aumentar la capacidad de adsorción de fluoruros de un carbón activado comercial.

4. Hipótesis

- El carbón activado modificado con óxidos de lantano aumentará la capacidad de adsorción de los iones fluoruros, debido a que existirá un incremento en los grupos hidroxilos superficiales en el material, los cuales pueden adsorber de forma selectiva al ión fluoruro.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Modificar carbón activado con óxidos de lantano mediante impregnación, para evaluar su capacidad de adsorción de fluoruros en agua y permitir su aplicación en columnas de lecho empacado.

5.1. Objetivos específicos.

- Aumentar la capacidad de adsorción de los iones fluoruro del carbón activado comercial (F400) mediante la impregnación de lantano.
- Proponer un mecanismo de anclaje del La(III) sobre el carbón activado, mediante la caracterización del material modificado y sin modificar, el cual nos permita producir adsorbentes más eficientes.
- Determinar la capacidad y cinética de adsorción de fluoruros del carbón activado modificado para evaluar la factibilidad de su aplicación en sistemas de tratamiento de agua.
- Evaluar el efecto del pH, concentración de materia orgánica y de co-aniones existentes en la capacidad de remoción de fluoruros.
- Elucidar el mecanismo de adsorción del ión fluoruro en el material modificado, mediante diversas técnicas de caracterización.

6. Metodología

6.1 Materiales y químicos

El carbón activado granular utilizado fue Filtrasorb 400 (CAG), fabricado y comercializado por Calgón. Todos los químicos empleados ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, HCl, NaOH, HNO_3 , H_2SO_4 y TISAB II) fueron grado reactivo con una pureza mayor al 99%. La solución se preparó en agua doblemente desionizada con una resistencia de 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$.

6.2 Modificación de carbón activado

La modificación del carbón activado granular se llevó a cabo mediante la siguiente metodología; 0.1 g de CAG se contactó con 10mL de una solución conteniendo una cierta masa La^{3+} y se mantuvo en agitación constante por un periodo de tiempo de 1, 2, 3 y 4 días. Las concentraciones estudiadas de lantano fueron 0.01, 0.02, 0.03, 0.05 y 0.1 M. Posteriormente la solución se decantó y el material modificado se secó por 48 h a 80°C .

Los materiales modificados se nombraron CAG-LaX donde X es la concentración molar de lantano en solución.

6.3. Efecto de la concentración de lantano y tiempo de impregnación en la capacidad de adsorción de fluoruro

Al CAG-LaX se le agrega una solución de fluoruro con una concentración de 20 ppm. Los puntos de adsorción se realizaron a 25°C y pH 7. El pH se ajustó con NaOH o HCl 0.1N hasta llegar al equilibrio. Posteriormente se midió la concentración de fluoruros en la solución mediante un electrodo selectivo de fluoruros (Thermo Electron Corp). Finalmente se determinó la capacidad de adsorción de los CAG-LaX.

6.4. Caracterización del material

6.4.1. Determinación del área específica y distribución del tamaño de poro.

El área específica y la distribución del tamaño de poro del carbón activado granular antes y después de la modificación se determinaron a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K utilizando un analizador ASAP 2020 (Micromeritics). El área específica se determina mediante la ecuación de Brunauer-Emment-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro se obtendrá por medio de cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT).

6.4.2. Determinación del contenido de La.

Para la determinación del contenido de lantano se realizó una digestión acida en microondas, brevemente: 50 mg de muestra se colocaron en un contenedor y se agregó 20 mL de una solución acida ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$, 5:1). Los contenedores se cerraron herméticamente y se calentaron a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 150°C donde se mantuvieron por 1 h. Posteriormente las muestras fueron diluidas a 50 mL y analizadas mediante espectroscopia de emisión atómica acoplada a plasma ICP-AES (Varian 730-ES). El lantano se midió a 379.5 nm donde no existe interferencia por otros elementos.

6.4.3. Determinación de la distribución de carga y punto de carga cero (PCC).

La distribución de carga y el punto de carga cero (PCC) del material modificado y sin modificar se determinó mediante la siguiente metodología: se colocaron 0.1g de muestra en un vaso de 100 mL para tituladora y se adicionó 50 mL de una solución de NaCl 0.1M y se mantuvo en agitación durante 12 horas. Transcurrido el tiempo de agitación se ajustó el pH a 3 con HCl 0.1N. Posteriormente la solución se gasificó con N_2 durante 3 minutos y se tituló con una solución de NaOH 0.1N con la ayuda de la tituladora automática Mettler Toledo (PL 70). Además, con los datos obtenidos y el software SAEIUS-pK-dist program © 1994 Jacek Jagiello, se realizó la distribución de pKa's.



6.4.4. Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas del lantano presentes en el CAG-La se analizaron mediante un difractómetro de rayos X de polvos BRUKER D8 ADVANCE utilizando un tamaño de paso de 0.02° , un tiempo en cada paso de 10 s y un rango de 2θ de 5 a 65.

6.4.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

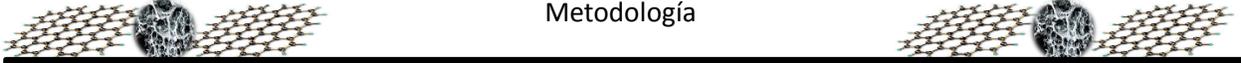
Para poder observar la distribución, morfología y contenido de lantano se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio electrónico de transmisión marca PHILIPS modelo XL 30 SFEG y un microscopio de fuerza atómica JSPM-5200/BASIC marca JEOL modelo JSPM-5200.

6.4.6. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Se realizaron análisis de infrarrojo (Thermo-Nicolet, Nexus 470 FT-IR E.S.P) para identificar los posibles grupos funcionales en los cuales se pudo anclar el La(III) en los carbones activados. También se realizó para identificar los posibles grupos funcionales en los cuales se podría adsorber el fluoruro y así elucidar mecanismos de adsorción.

6.5. Caracterización del agua potable

El agua natural empleada en los experimentos de adsorción fue recolectada del grifo de uno de los laboratorios del Instituto Potosino de Investigación Científica y tecnológica (IPICYT) ubicado en la ciudad de San Luis Potosí. Se recolectaron 5 litros de agua en un recipiente de plástico, se midió el pH inmediatamente. Se determinaron las concentraciones de calcio, magnesio y arsénico mediante ICP-OES (Varian 730-ES). Las concentraciones de nitratos, sulfatos, fosfatos, cloruros y carbonatos fueron determinada mediante electroforesis capilar. La concentración de fluoruros se determinó mediante la



técnica de ión selectivo y el carbón orgánico total (COT) usando el equipo TOC-VCSN Total Organic Carbon Analyzer SHIMADZU.

6.6. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se realizaron de la siguiente manera tanto para el CAG y CAG-LaX: a 30 mL de soluciones de fluoruro a diferentes concentraciones (1ppm a 80 ppm) se añadieron en 0.1g de adsorbente a 25°C y pH 7. El pH se ajustó añadiendo NaOH o HCl 0.1N. Una vez que las muestras llegaron al equilibrio se procedió a medir la concentración final de fluoruros con un electrodo del ión selectivo (Thermo Electron Corp), usando un buffer regulador TISAB II. Las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich mediante el programa STATISTICA.

6.7. Cinética de adsorción

Se prepara una solución stock de fluoruros a una concentración de 20 mg/L y un pH de 7. El pH se ajustó con HCl o NaOH 0.1N. Posteriormente se adicionó 30 mL de la solución stock a 12 tubos falcón de polipropileno de 50 mL que contenían 0.1g del material adsorbente y se colocaron a 25°C y 120-130 rev/min en una incubadora. Se tomaron muestras a diferentes tiempo (30 segundos, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 210 y 270 minutos). Se analizó el contenido de fluoruro a cada muestra.

7. Resultados y Discusión

7.1. Efecto de la concentración de lantano y tiempo de impregnación en la capacidad de adsorción de fluoruro

Los siguientes resultados nos proporcionaron la concentración de lantano y tiempo de impregnación óptimos para obtener la mayor capacidad de adsorción de fluoruros.

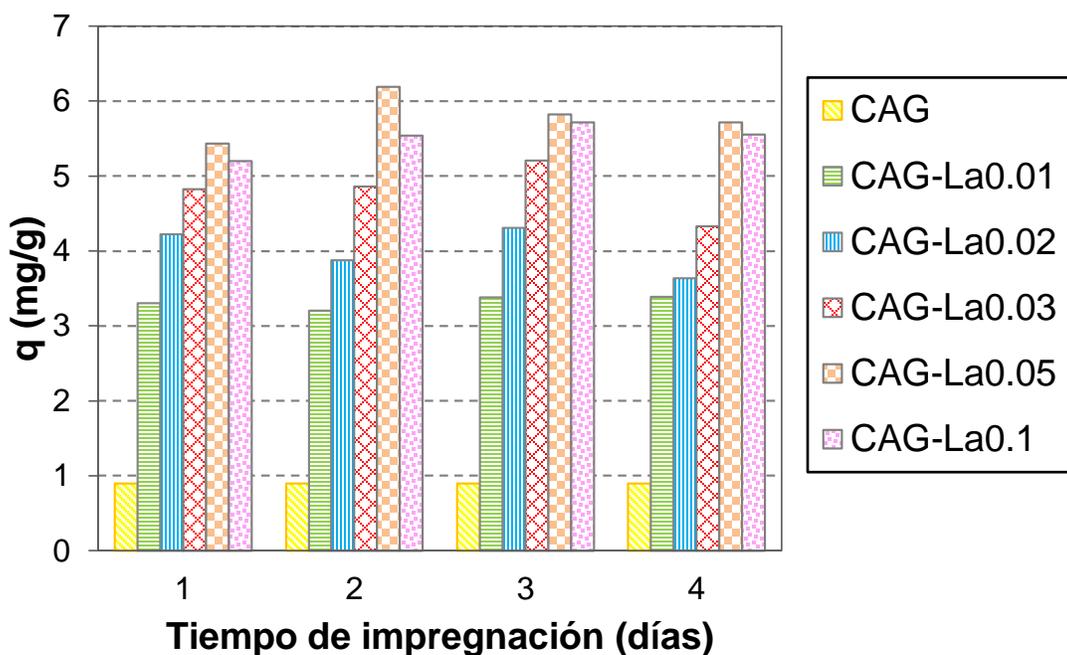


Figura 7.1. Efecto de la concentración de La(III) y tiempo de impregnación en la capacidad de adsorción (q). Los valores de la derecha de cada material indican la concentración molar (mol/L) de lantano con la que se modificó el carbón activado.

En la Figura 7.1 podemos observar que después de dos días de impregnación los materiales CAG-La0.05 y CAG-La0.1 llegaron al equilibrio, por lo tanto tuvieron una capacidad de adsorción similar en los siguientes días. El CAG-La0.05 tiene mayor capacidad de adsorción en comparación con el CAG-La0.1, de 6.2 y 5.5 mg/g

respectivamente. La menor capacidad de adsorción del CAG-La0.1 con respecto al CAG-La0.05 se puede atribuir a una disminución de sitios activos expuestos debido a la obstrucción de poros. Por lo tanto la alta capacidad de adsorción del CAG-La0.05 se debe a que hay una mayor cantidad de sitios activos expuestos. De acuerdo a los resultados obtenidos, la concentración y tiempo de impregnación de lantano óptimo en el CAG es de 0.05M y 2 días respectivamente. Además, se determinó la capacidad de adsorción de fluoruros del CAG modificado con 0.15 y 0.2M de lantano durante 2 días de impregnación, con la finalidad de conocer el comportamiento de la capacidad de adsorción, cuando el carbón es modificado con una concentración más alta a 0.1M. Se encontró que el aumentar la concentración de lantano no garantiza un aumento de la capacidad de adsorción de los carbones. La capacidad de adsorción del CAG-La0.15 y CAG-La0.2 fue de 5.78 y 5.69 mg/g respectivamente, siendo estas muy similares a la obtenida por el CAG-La0.05 (5.8 mg/g) como se muestra en la Figura 7.2.

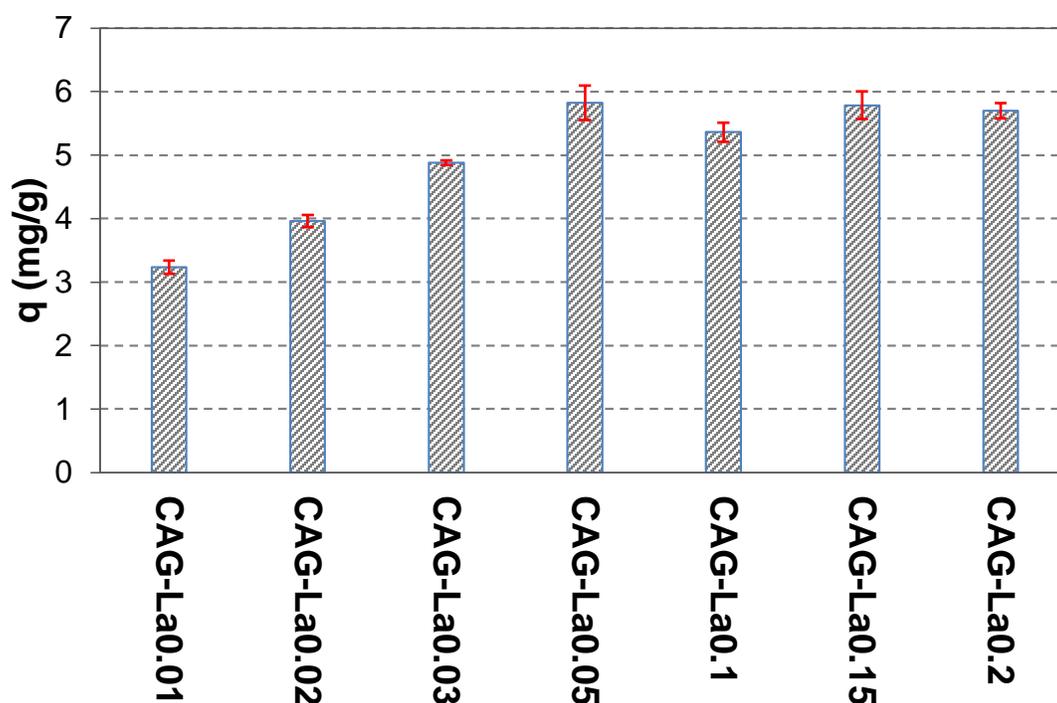


Figura 7.2. Capacidad de adsorción (q) de fluoruros en los carbones activados modificados con diferentes concentraciones de lantano (concentración de La(III): 0.01 a 0.2M y 2 días de impregnación)

7.2. Determinación del área específica y distribución del tamaño de poro.

El área específica y distribución de tamaño de poros de los materiales carbonosos fueron determinados mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K empleando la ecuación de BET y los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT), respectivamente. La Figura 7.3 muestra las isothermas de adsorción de N_2 para los materiales (CAG-LaX). Todos los materiales presentaron isothermas tipo I que indica la presencia de microporos (Lowell y Shields, 1991).

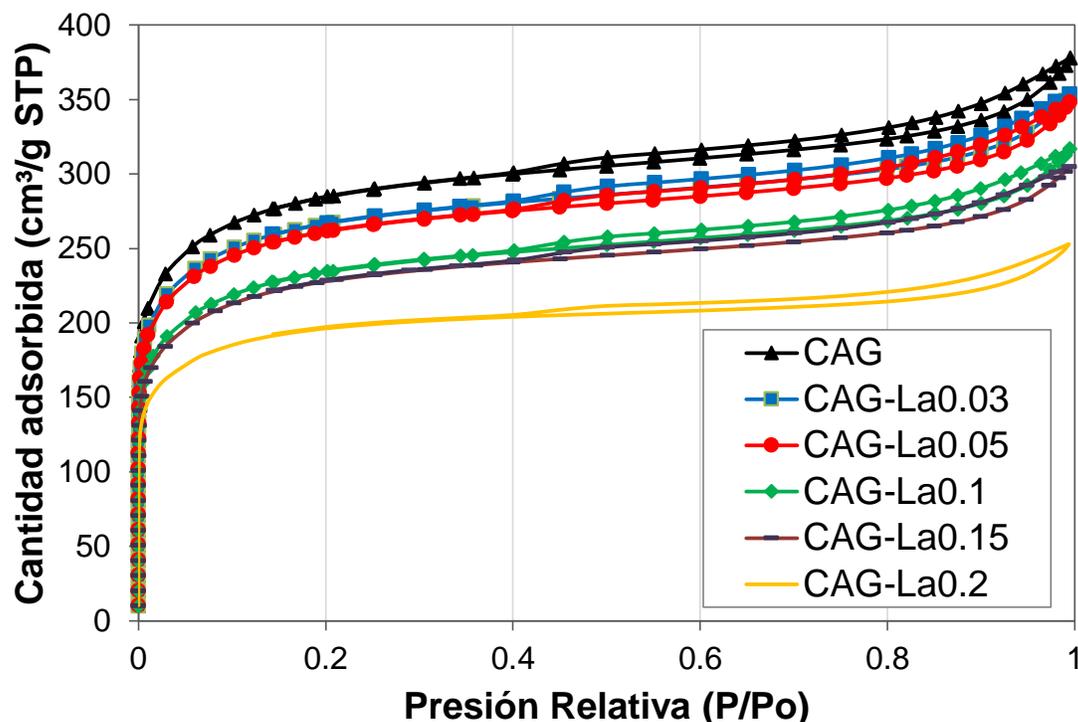


Figura 7.3. Isothermas de adsorción de N_2 del carbón modificado y sin modificar

Los resultados del análisis de fisorción se condensan en la Tabla 7.1, en la cual puede observarse una disminución en el área específica a medida que aumenta la concentración de Lantano en el CAG-LaX. Dicho disminución está asociada a la reducción de volumen de microporo por la formación de especies de La(III), indicando que son lo suficientemente pequeñas para penetrar y bloquear los

microporos del carbón (<2 nm). A medida que aumenta la concentración de Lantano durante la impregnación existe una mayor disminución del volumen de microporo (hasta en un 9%) principalmente en los poros de 1.5 nm y como consecuencia se forman ultra-microporos de 0.8 nm (Figura 7.4). Para el caso del CAG-La0.05 se observa en la Figura 7.4 una mayor formación de ultra-microporos en comparación con el CAG-La 0.1. Para los materiales CAG-La0.15 y CAG-La 0.2 se observa una mayor disminución de microporos. Lo cual indica que el incremento en la concentración de La(III) se traduce en un incremento en la cantidad de partículas incorporadas. Además existe una disminución marcada de macroporos para el CAG-La0.15 y de mesoporos y macroporos para el CAG-La0.2 (Tabla 7.1).

Tabla 7.1 Área específica y distribución de tamaño de poro.

Muestra	S_{BET} [m²/g]	V_T [cm³/g]	V_{Mic} [cm³/g]	V_{Mes} [cm³/g]	V_{Mac} [cm³/g]
CAG	1037	0.460	0.332	0.118	0.010
CAG-La0.03	973	0.430	0.312	0.109	0.009
CAG-La0.05	954	0.425	0.304	0.111	0.010
CAG-La0.1	852	0.382	0.269	0.104	0.009
CAG-La0.15	724	0.363	0.263	0.095	0.005
CAG-La0.2	720	0.298	0.235	0.057	0.006

En la Figura 7.5 se puede observar que cuando el volumen de microporo se grafica contra la concentración de lantano en solución, se encuentra una extraordinaria tendencia lineal, lo cual sugiere que la incorporación de partículas de lantano en el CAG depende en forma directa y lineal de la fuerza motora, es decir del gradiente de concentración. Durante la incorporación de lantano es necesario que los iones La³⁺ primero difundan en los poros del carbón. Sin embargo, el hecho de que no se observa una obstrucción completa de los microporos o un decremento máximo del

volumen de microporos, sugiere que la concentración de partículas de lantano en el CAG puede ser incrementada si se usan concentraciones mayores de 0.2 M de La^{3+} .

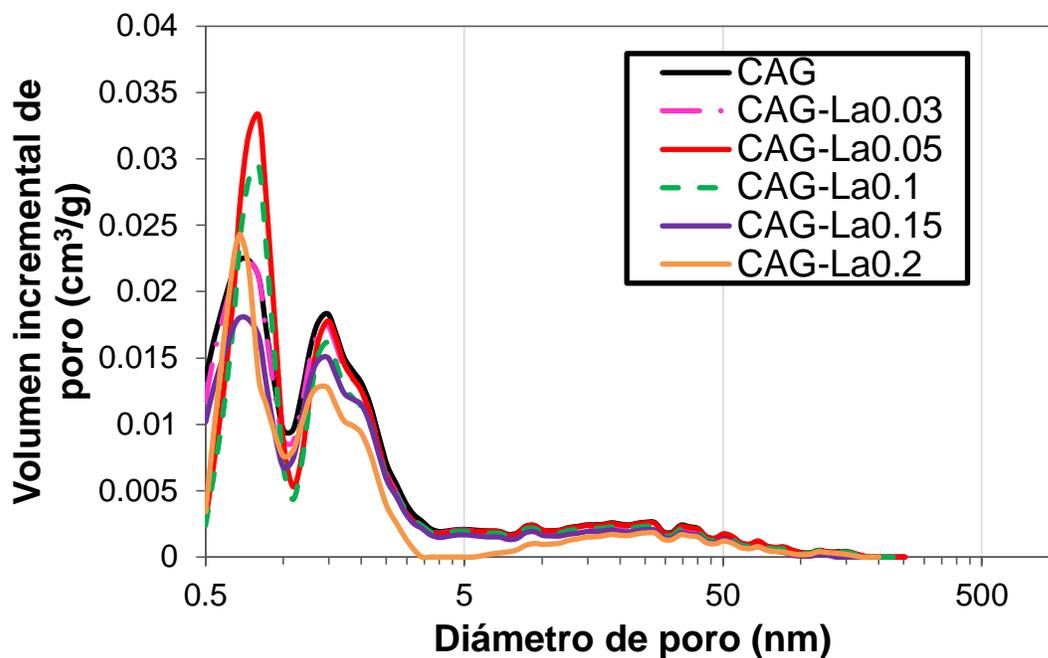


Figura 7.4. Distribución del tamaño de poro del carbón modificado y sin modificar

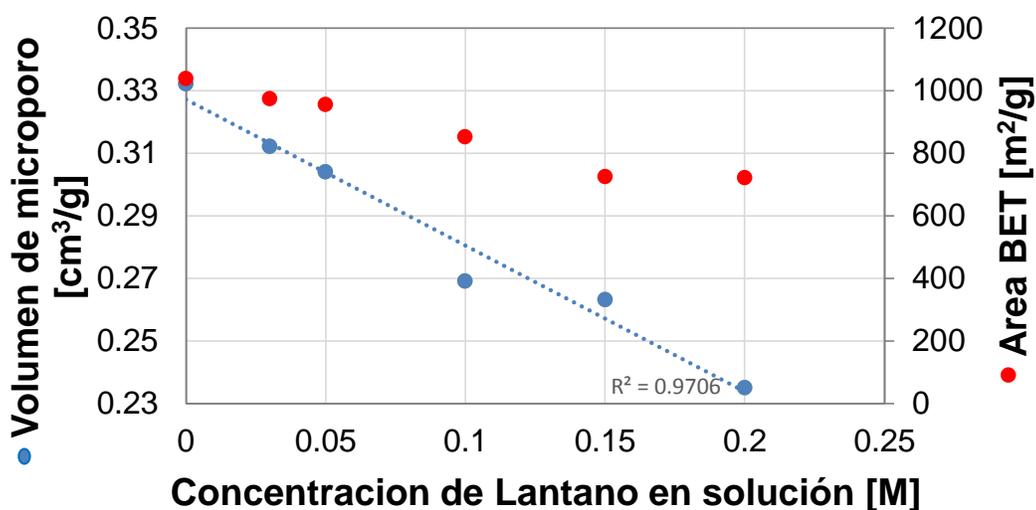


Figura 7.5. Volumen de microporo (●) y área BET (●) en función de la concentración de lantano en solución.

La Figura 7.6 muestra la capacidad de adsorción con respecto al área BET y al volumen de microporo, donde podemos observar que la concentración óptima de lantano es efectivamente 0.05M. Dado que es el punto máximo de cobertura de superficie, es decir, si se aumenta la concentración de lantano no necesariamente aumentará la capacidad de adsorción de fluoruros, pero si habrá una notable disminución en el área BET y en el volumen de poro con respecto al CAG. Por lo tanto a mayor concentración de lantano existirá una posible obstrucción parcial o total de los poros del CAG, dando como resultados una reducción de sitios activos expuestos y por lo tanto una capacidad de adsorción baja. Tal es el caso del CAG-La0.15 y CAG-La0.2 el área BET y el volumen de microporo disminuyó en gran medida en ambos casos, sin embargo, la capacidad de adsorción permaneció constante debido a lo ya antes mencionado.

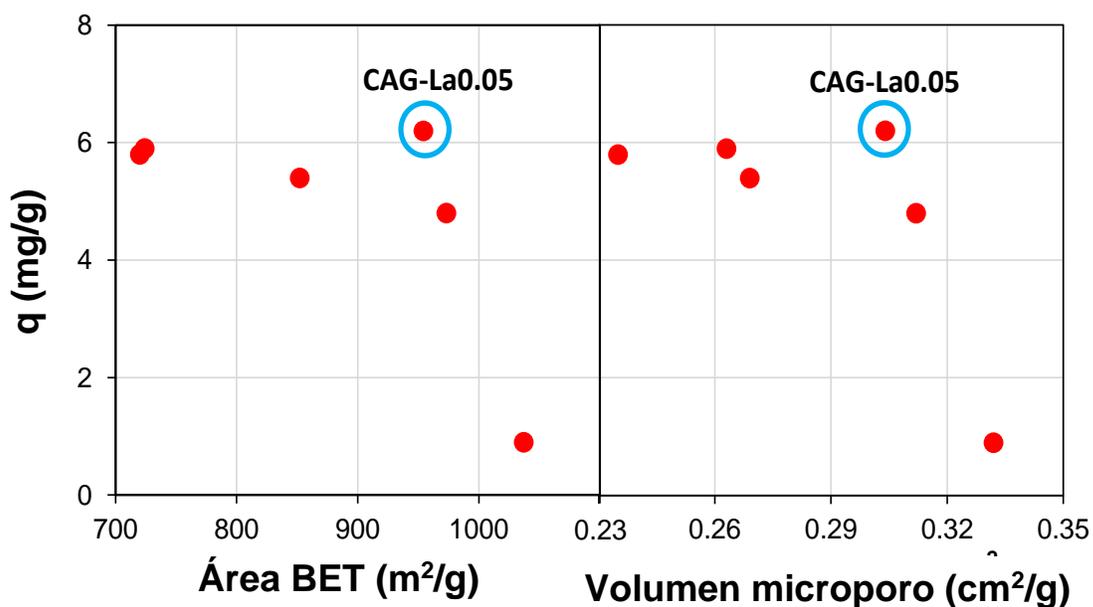


Figura 7.6. Capacidad de adsorción (q) de fluoruro de los diversos CAG-LaX con respecto al área BET y al volumen de microporo

7.3. Determinación del contenido de La(III) en los carbones activados.

En la Tabla 7.2 se muestra el contenido de lantano para cada uno de los carbones modificados, en ella podemos observar que al aumentar la concentración de lantano aumenta el porcentaje en masa de lantano, lo cual indica que conforme se aumente la concentración de La(III) en el CAG existirá una mayor disminución en el volumen de poros del CAG hasta alcanzar la obstrucción total de poros y por ende una mayor disminución en el área BET del CAG. Esto indica que no necesariamente a mayor concentración de lantano genera una mayor capacidad de adsorción de fluoruros, debido a que la concentración de sitios activos juega un papel importante.

Tabla 7.2 Contenido de lantano en el carbón activado modificado.

Muestra	%W La ³⁺	S _{BET} [m ² /g]
CAG	ND*	1037
CAG-La0.03La	1.2	973
CAG-La0.05	2.1	954
CAG-La0.1	3.0	852
CAG-La0.15	3.8	724
CAG-La0.2	4.4	720

ND*= No Detectado

7.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de la superficie de CAG-La0.05 se muestra en la Figura 7.7A y 7.7B. Las regiones brillantes corresponden a las partículas que contienen lantano. En la Figura 7.7C, se presenta el análisis de EDS que confirman la presencia de lantano en el carbón. En cuanto a la escala de microscopía, se puede ver que el tamaño de las partículas de lantano cargadas en la superficie del CA fue de menos de 50 nm. Lo cual coincide con la disminución de microporos (< 2 nm) en el análisis de fisisorción. También se observa la presencia de C (73.06%), O (13.97%), Al (1.14%) y Si (1.08%) en el carbón activado modificado debido a que son componentes principales del precursor del CAG.

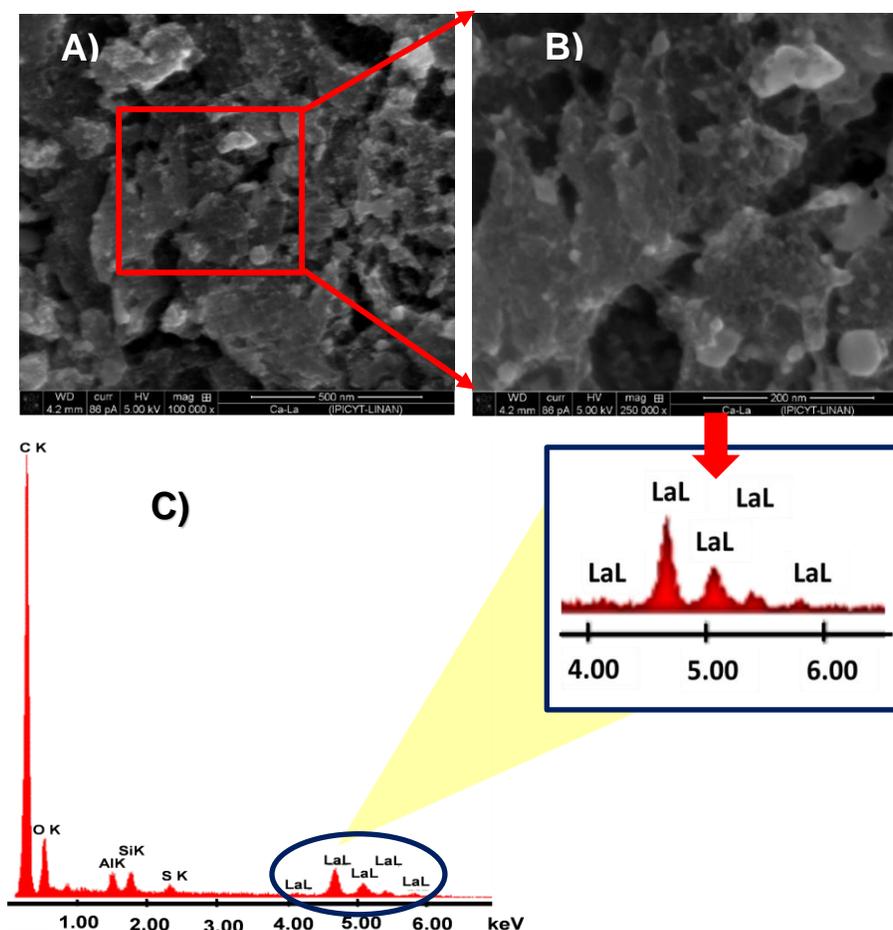


Figura 7.7. Imágenes SEM y EDS del CAG-La0.05

7.5. Caracterización mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

Los cambios en las frecuencias vibracionales de los enlaces de lantano con los grupos funcionales de la superficie del CAG se estudiaron con la finalidad de elucidar la interacción del ion metálico con la superficie del CAG. Los FT-IR del óxido de lantano, CAG y CAG-La0.05 antes y después de la adsorción de fluoruro se muestran en la Figura 7.8. Los espectros del CAG mostraron bandas de baja intensidad en 1850 a 1510 y 1300 cm^{-1} que indican la vibración de C=O y C-O de los grupos carbonilos y fenólicos, respectivamente. Las bandas en la región de 3670 a 3580 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones del O-H. Cuando el CAG se impregnó con La(III) el espectro FT-IR mostró una banda de adsorción en la región de 3608 cm^{-1} el cual se atribuye a los OH de los grupos hidroxilo del $\text{La}(\text{OH})_3$ (Niasari, et al., 2011). Una banda de vibración débil en 615 cm^{-1} y una banda ancha en 1515 cm^{-1} las cuales se atribuyen a la unión del lantano con los grupos carboxilos (La-O). Lo anterior se comparó con el FT-IR de un estándar de La_2O_3 el cual muestra picos en 3606 cm^{-1} que indica la vibración de los grupos hidroxilos del lantano (-OH). Las bandas anchas en la región de 1514 a 1362 cm^{-1} y el pico de alta intensidad en la región 624 cm^{-1} se atribuyen a la unión La-O. Los resultados indicaron que los iones de La(III) tienen una mayor interacción con los OH de los grupos carboxílicos y fenólicos para formar un complejo. Cuando se adsorbe el fluoruro (CAG-La0.05 + F^-) el pico relacionado a los OH en la región 3608 cm^{-1} tuvo una forma más nítida y de muy baja intensidad comparada con la del pico del CAG-La0.05. Esto implica que los grupos hidroxilo están involucrados en el proceso de adsorción de fluoruros. Sin embargo, también se observó una disminución de intensidad y un ligero desplazamiento de los picos correspondientes al La-O en la región 1515 y 615 cm^{-1} , respectivamente, cuando el ion F^- se adsorbió lo cual podría ser atribuido a la misma interacción del fluoruro con los grupos hidroxilo del lantano.

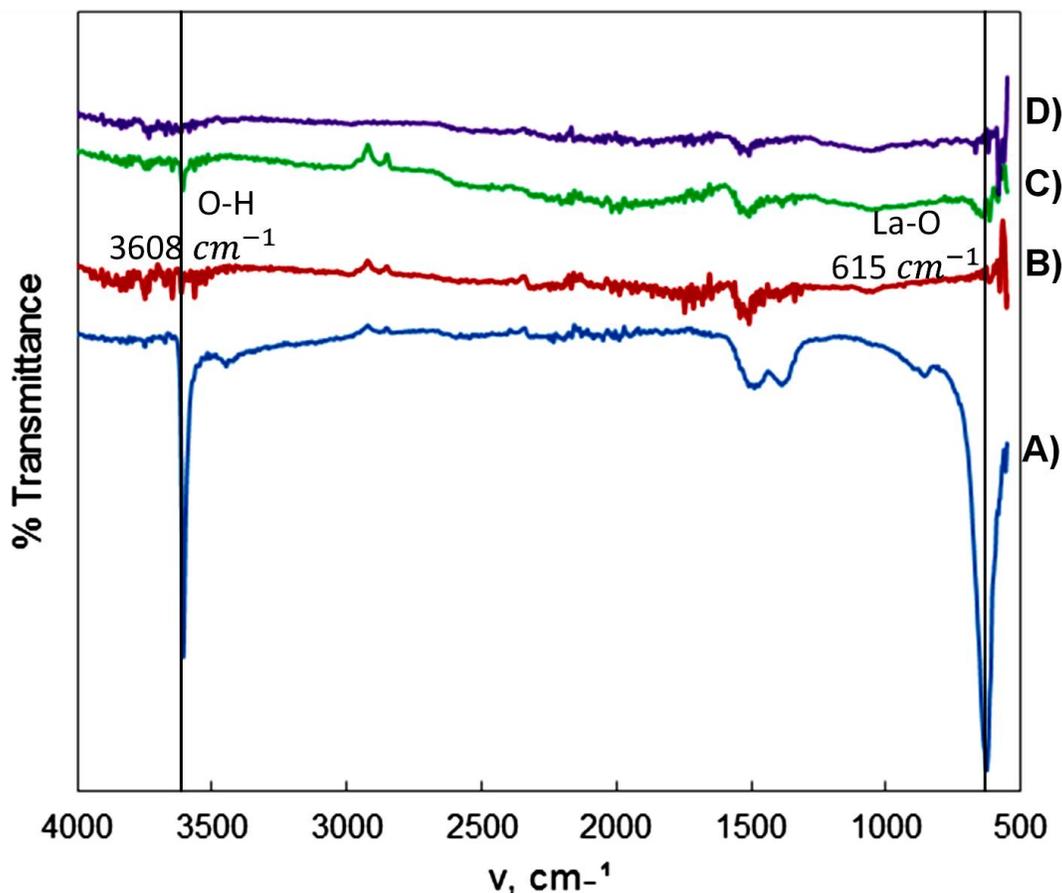


Figura 7.8. FTIR de: A) La_2O_3 , B) CAG, C) CAG-La0.05 y D) CAG-La0.05 + F^- .

7.6. Caracterización mediante Difracción de Rayos X (XRD)

El XRD se llevó a cabo con el fin de identificar las fases polimórficas del $\text{La}(\text{OH})_3$ encontrado en el análisis de FT-IR del CAG cuando se modificó con $\text{La}(\text{III})$. La Figura 7.9 muestra los patrones de XRD para CAG-La0.05, donde los picos a ángulos 2θ de 15.67, 27.9, 39.6, 48.7 y 56.4 se pueden atribuir a la estructura hexagonal del $\text{La}(\text{OH})_3$ y los picos a ángulos 2θ de 29, 37.96, 44.64, 49.86, 53.62 y 57.53 corresponden a la estructura hexagonal del La_2O_3 de acuerdo a las cartas cristalográficas del lantano. Sin embargo debido al bajo contenido de lantano en el carbón activado (2 %W), los picos relacionados a la estructura cristalina de lantano muestran baja intensidad.

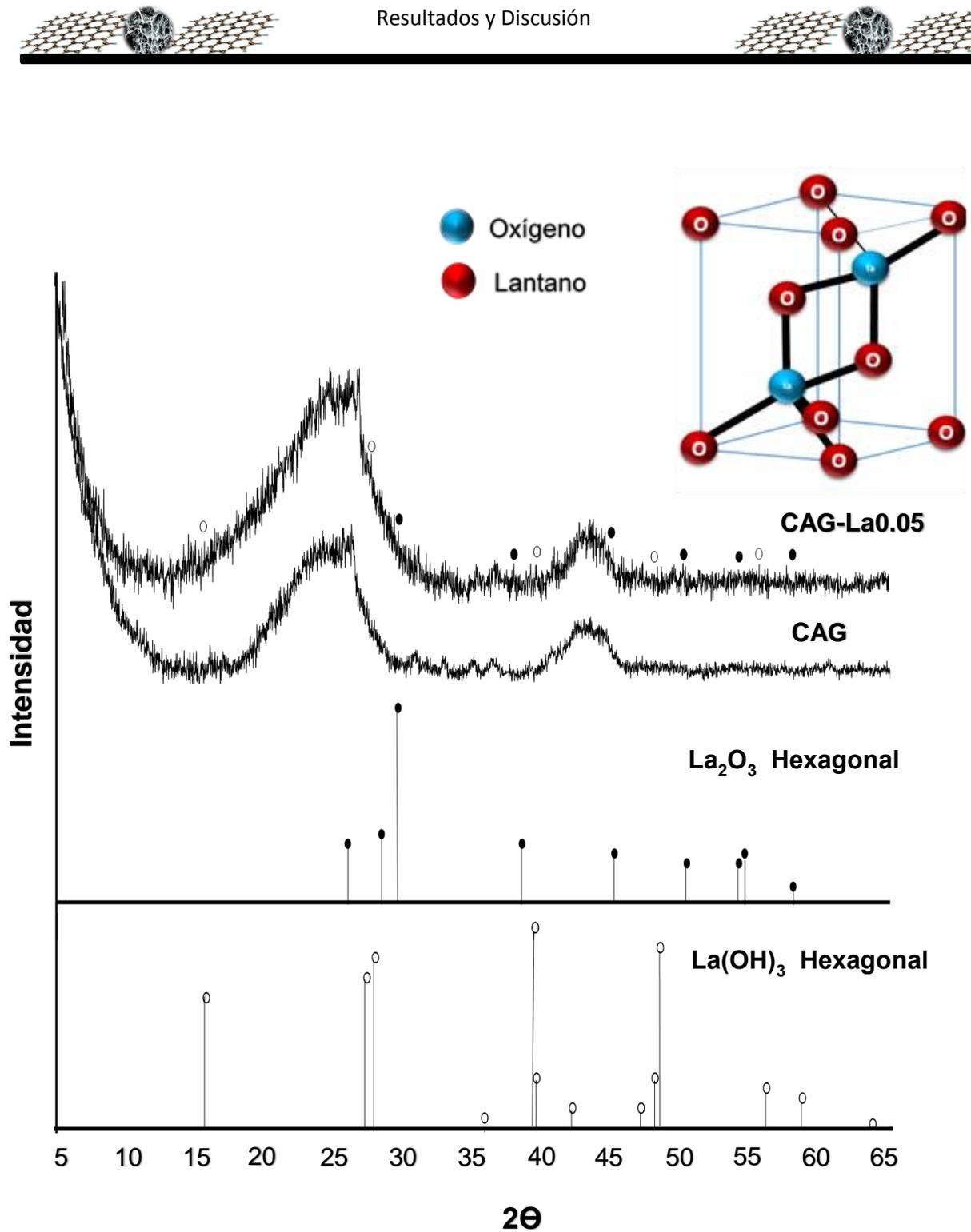


Figura 7.9. XRD del CAG-La0.05. Los símbolos muestran la fase cristalina del lantano en un tamaño de paso de $0.02^\circ 2\theta$ en 10s por paso

7.7. Isotermas de adsorción

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, basados en el coeficiente de correlación (R^2). Los bajos valores para los parámetros b (< 1) y n (< 2) indicaron una alta afinidad del fluoruro por el adsorbente. La Figura 7.10 muestra las isotermas de adsorción del CAG (F400) y CAG-La0.05. Los datos experimentales ajustaron mejor al modelo de Langmuir; los parámetros del modelo y los coeficientes de correlación se muestran en la Tabla 7.3. Se observa (Figura 7.10) que el CAG es capaz de remover fluoruros lo cual es posible debido a su origen bituminoso, que involucra la presencia de otros óxidos metálicos, tales como Al, Fe y Si que son afines al ion F^- . Además, los experimentos de adsorción se realizaron a un pH menor a su PCC, por lo tanto, el carbón está cargado positivamente favoreciendo la atracción electrostática del fluoruro y por ende su adsorción. Al realizar la modificación de los carbones activados se observa que su capacidad de adsorción incrementa; esto se atribuye a la presencia de La(III) el cual posee alta afinidad por el fluoruro y vuelve el proceso de adsorción más eficiente. El contenido de lantano, el área específica y el punto de carga cero (PZC) influyen en la capacidad de adsorción de los materiales.

El parámetro Q_{max} de Langmuir, se puede interpretar como la cobertura de monocapa y además se obtiene el valor de la capacidad máxima de adsorción del adsorbente. A partir de las isotermas de adsorción, se determinó que Q_{max} fue 9.96 mg/g cuando se modificó el carbón activado. A pesar de que el PCC del CAG-La0.05 es similar al PCC del CAG (8.9 y 8.7 respectivamente), al anclar el lantano en el carbón activado incrementan los sitios activos positivos en la superficie del material carbonoso (ver sección 7.9.1), aumentando con ello la capacidad de adsorción del ion fluoruro sobre el carbón modificado en un 85%. Estos modelos se utilizan solamente para describir cuantitativamente los datos y para comparar el rendimiento de adsorbente, pero no proporcionan información que permitan elucidar el mecanismo de adsorción de fluoruro (Velazquez et al., 2014).

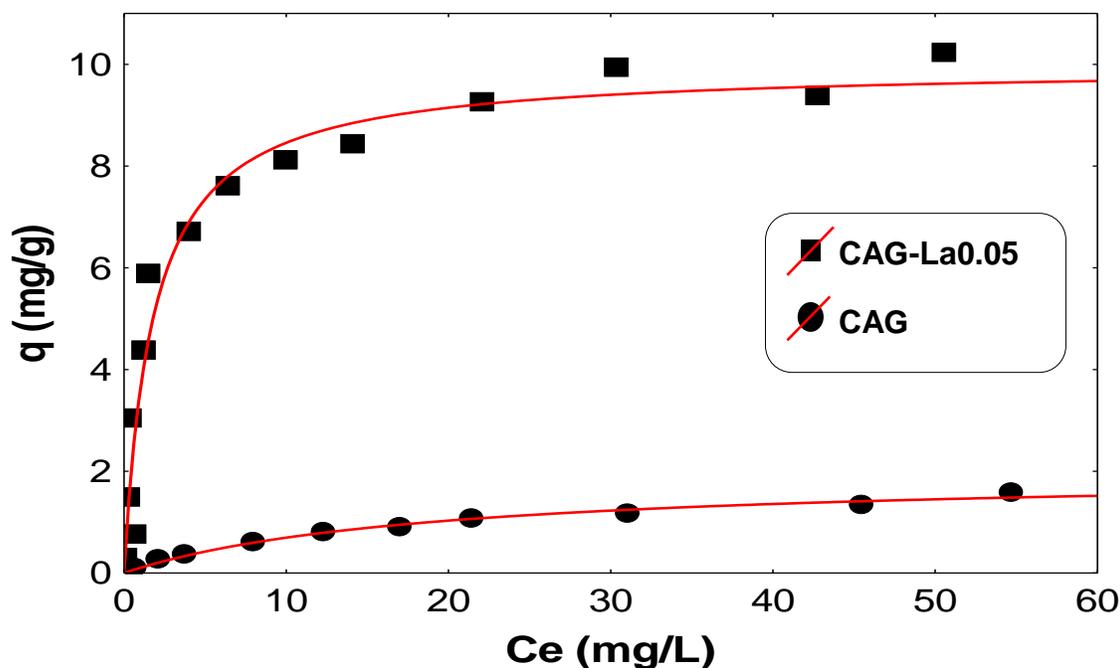


Figura 7.10. Isothermas de adsorción de fluoruro sobre el CAG (F-400) y CAG-La0.05, a pH 7 (± 0.1) y 25°C. La línea sólida indica el modelo de Langmuir

Tabla 7.3 Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción de F^- en el CAG y CAG-La0.05

Material	PCC	Langmuir			Freundlich		
		b ($L\ mg^{-1}$)	$Q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_R	n	R^2
CAG	8.7	0.054	1.99	0.993	0.214	0.499	0.993
CAG-La0.05	8.9	0.564	9.957	0.975	3.952	0.249	0.925

En la Figura 7.11 muestra la comparación de las isothermas de adsorción del fluoruro utilizando agua desionizada y agua potable. El agua potable fue obtenida del grifo de uno de los laboratorios del Instituto Potosino de Investigación Científica y tecnológica (IPICYT). Los resultados indican que el CAG-La0.05 remueve fluoruros a bajas concentraciones (<20 mg/L). Las capacidades de adsorción en el equilibrio a 10 mg/L son 8.1 y 1.98 mg/g para el agua desionizada y del agua potable, respectivamente. La disminución de la capacidad se puede atribuir a la presencia de materia orgánica y co-aniones. Muchos contaminantes orgánicos son hidrofóbicos lo que significa que tienen baja solubilidad en agua, por lo tanto, estos contaminantes son fácilmente adsorbidos en las áreas hidrofóbicas del material

carbonoso. Por lo anterior se evaluó el efecto de la materia orgánica y co-aniones existentes. Dichos resultados se explican en la siguiente sección

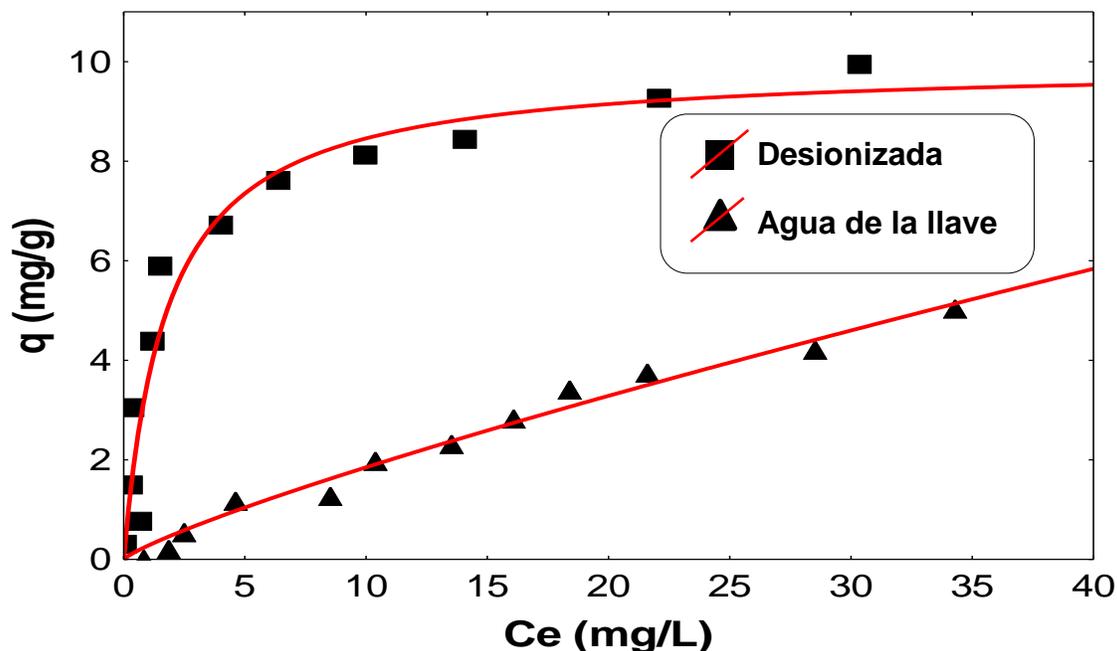


Figura 7.11. Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CAG-La0.05 usando agua desionizada y potable, a $C_0 = 20$ mg/L de F^- , pH 7 (± 0.1) y 25°C. La línea sólida indica el modelo de Langmuir

7.8. Efecto de contra iones y cinética de adsorción

El efecto de los aniones co-existentes tales como, cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{2-}) y carbonato (CO_3^{2-}), que normalmente se encuentran en el agua subterránea, sobre la capacidad de adsorción de fluoruro en el CAG-La0.05 se muestra en la Figura 7.12. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de fluoruros no fue influenciada significativamente por la presencia de aniones competidores cuando se tenía una concentración de 5, 10 y 30 mg/L de cada anión (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{2-} y CO_3^{2-}). Los resultados anteriores concuerdan con los obtenidos por Na y Park, 2010, en el uso de hidróxido de lantano como adsorbente en la remoción de fluoruros. Sin embargo, concentraciones altas de co-

aniones (50 mg/L de cada anión), mostró una reducción en la capacidad de adsorción de los iones fluoruro del 58%. Aunque, en el último caso la capacidad de adsorción de fluoruro disminuyó notablemente, se puede observar que el CAG-La0.05 tienen afinidad por iones fluoruro incluso a muy alta concentración de aniones co-existentes (>30 mg/L). Considerando que el agua subterránea de los pozos de la Ciudad de San Luis Potosí, Soledad de Graciano Sánchez y zona conurbada tienen una concentración promedio de 15.2, 15.2 y 1 mg/L de Cl^- , SO_4^{2-} , y CO_3^{2-} respectivamente (de acuerdo al trabajo realizado por Landín, 2006), la capacidad de adsorción de fluoruros no se verá afectada por la presencia de estos aniones.

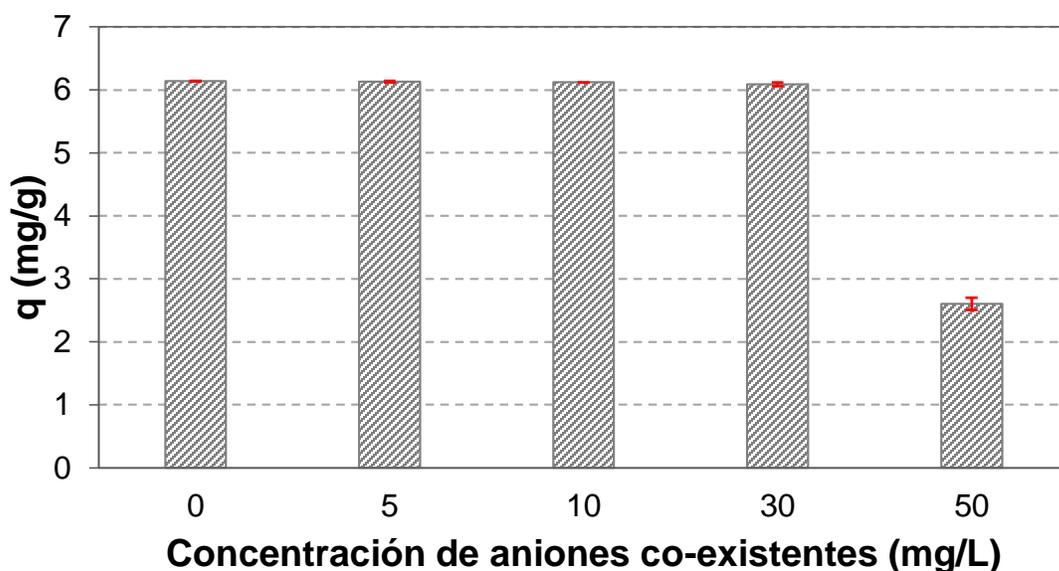


Figura 7.12. Efecto de la presencia de otros aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{2-} y CO_3^{2-}) a 0,5, 10, 30 y 50 mg/L de cada anión en presencia de 20 mg/L de F^- a pH 7 (± 0.2) y 25°C. Relación masa/volumen = 0.1g/0.03L

Además se evaluó el efecto de la materia orgánica y co-aniones presentes en el agua potable. Este estudio se realizó con la finalidad de conocer el comportamiento de la capacidad de adsorción del CAG-La0.05 en agua natural. La caracterización fisicoquímica del agua utilizada en este estudio se muestra en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4 Parámetros fisicoquímicas del agua potable empleada en los procesos de adsorción

Característica	Presente en el agua potable	Límite Permisible
Aluminio [mg/L]	0.088	0.2
Arsénico [mg/L]	0.008	0.05
Bario [mg/L]	0.011	0.7
Cadmio [mg/L]	ND	0.005
Cloruros [mg/L]	10.31	250
Cobre [mg/L]	0.213	2
Cromo total [mg/L]	0.001	0.05
Dureza total [mg/L CaCO ₃]	118.32	500
Fierro [mg/L]	0.0006	0.3
Fluoruros [mg/L]	3.95	1.5
Nitratos [mg/L]	6.82	10
pH	7.59	6.5-8.5
Plomo [mg/L]	ND	0.025
Sodio [mg/L]	135.58	200
Sulfatos [mg/L]	38.328	400
Zinc [mg/L]	0.081	5
Carbonatos [mg/L]	53.95	NE
Materia orgánica [mg/L]	34.61	NE

NE = No Especificado

ND = No Detectado

Para determinar el efecto de la materia orgánica y co-aniones existentes en el agua potable, se realizó una cinética de adsorción. En la Figura 7.13 podemos observar

que la materia orgánica efectivamente tiene un efecto negativo en la capacidad de adsorción, asimismo los CO_3^{2-} . La concentración inicial de carbonatos del agua natural usada en el experimento fue de 53.95 mg/L, lo cual explica el efecto negativo en la capacidad de adsorción de fluoruros del CAG-La0.05. De acuerdo con los resultados de análisis del efecto de co-aniones existentes en agua desionizada, se encontró que a concentraciones mayores a 30 mg/L de cada anión (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{2-} y CO_3^{2-}), existe una disminución en la capacidad de adsorción de fluoruros del 58%. La concentración de carbonatos es 2.7 veces mayor que la concentración de F^- (20 mg/L), por lo tanto favorece su adsorción sobre el fluoruro. Por lo anterior la capacidad de adsorción del CAG-La0.05 depende de la composición del agua a tratar. Una estrategia para aprovechar al máximo la capacidad de adsorción de fluoruros del CAG-La0.05, sería primero remover la materia orgánica.

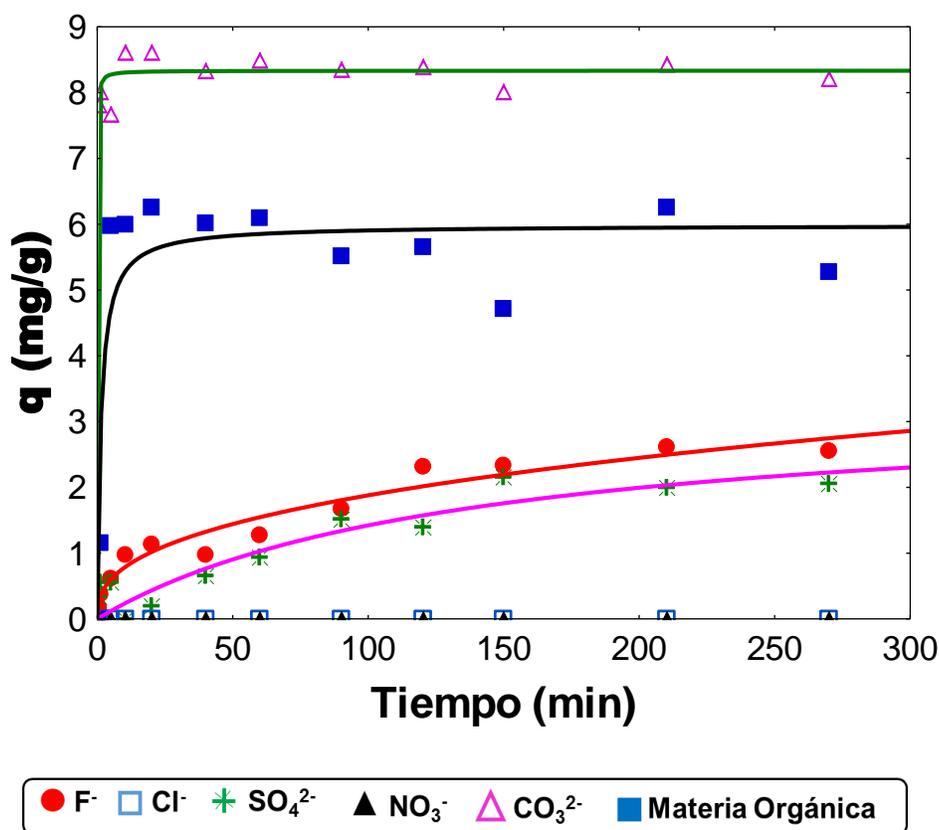


Figura 7.13. Isoterma de adsorción de aniones en CAG-La0.05 a 25 °C y pH 7 usando agua potable (C_o de F^- de 20mg/L)

Adicionalmente, la cinética de adsorción se realizó con el fin de evaluar la velocidad de adsorción del fluoruro en el CAG-La0.05, así como el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, los resultados se muestran en la Figura 7.14.

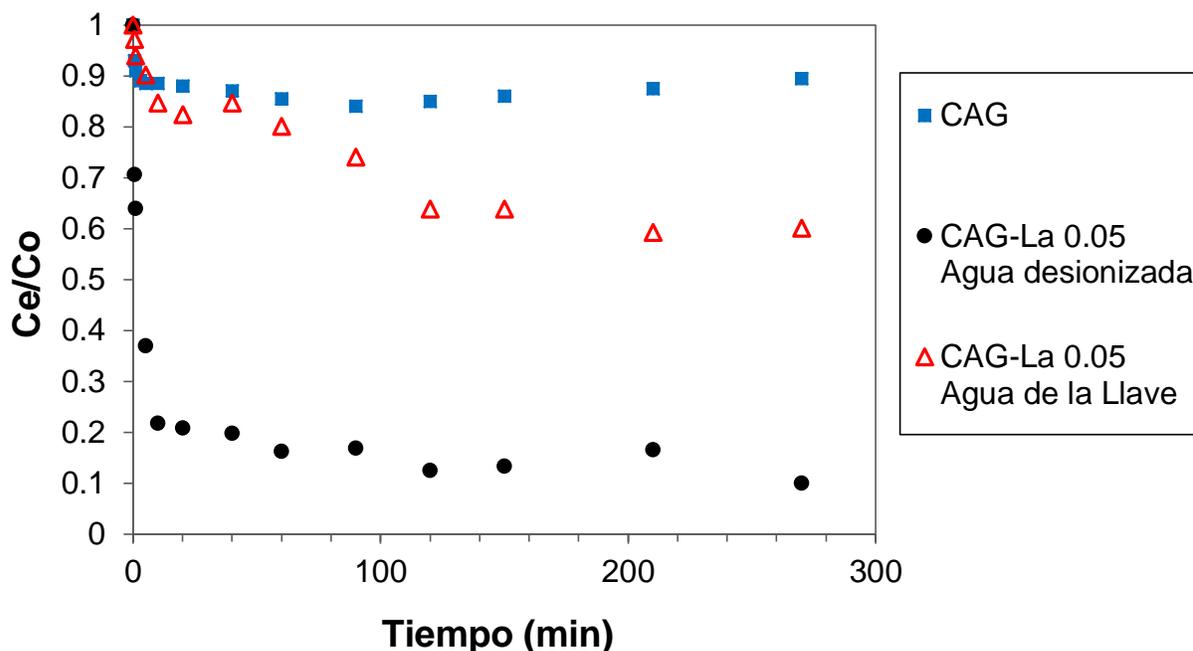


Figura 7.14. Cinéticas de adsorción de fluoruros del CAG y CAG-La0.05 en agua desionizada y CAG-La0.05 en agua de la llave (C_o de F^- de 20mg/L, pH 7 y 25 °C).

El carbón activado modificado con lantano removió el 86% de la concentración inicial de fluoruros en los primeros 10 minutos. El carbón activado (F-400) removió solamente el 12% de la concentración inicial de fluoruros al mismo tiempo. Los materiales carbonosos requieren de aproximadamente 60 minutos para que alcancen el equilibrio. Esto se atribuye a la alta porosidad presente en los materiales (ver Tabla 7.1). Sin embargo, se considera que la cinética es rápida debido a que la concentración inicial de F^- disminuye hasta un 92.6% en 1h. (C. R. Nagendra Rao 2012b)Nagendra Rao y Karthikeyan, 2012 reportaron que con una dosis de 2 g/L de óxido de lantano se remueve el 35% de fluoruro en 1h y aumentando la dosis a 5 y 6 g/L remueve el 92 y 96%. Por su parte Velazquez et al., 2013 reportaron una



remoción del 90% de fluoruros en 1h usando carbón activado modificado con zirconio y ácido oxálico. Alagumuthu & Rajan, 2010, usaron zirconio impregnado en carbón de cascara de nuez alcanzando una remoción del 80.33% en un tiempo de 3h. Dado lo anterior, podemos decir que la mayor velocidad de remoción se presenta en la primera hora para el material en estudio (CAG-La0.05). Por otro lado, la cinética de adsorción de fluoruros en el CAG-La0.05 usando agua potable, muestra una remoción de fluoruros del 43% de la concentración inicial en los primeros 20 minutos, y se alcanzó el equilibrio a las 2h con una remoción del 88%.

7.9. Mecanismos de adsorción

7.9.1. Determinación del Punto de Carga Cero (PCC)

El punto de carga cero es el pH en el cual las cargas positivas y negativas de un material están balanceadas, es decir, la carga es neutra. A pH menores al PCC la superficie del adsorbente está cargada positivamente, por lo tanto, atrae aniones. Por el contrario cuando el pH es mayor al PCC, la superficie está cargada negativamente atrayendo cationes. La distribución de la carga superficial del CAG y CAG-LaX se muestra en la Figura 7.15A. El pH_{PCC} del CAG es de 8.7 lo que indica el predominio de los grupos básicos. Al modificar el CAG con lantano el pH_{PCC} cambió ligeramente a 8 para el CAG-La0.15 y CAG-La0.2, a 8.4 para el CAG-La0.1 y a 8.9 para el CAG-La0.05. El pH_{PCC} para el CAG-La0.03 no varió con respecto al CAG.

En la Figura 7.15A también se puede observar que al modificar el CAG con 0.05M de lantano existe un incremento en los sitios positivos. Lo anterior se puede atribuir a la preferencia del lantano por los grupos ácidos, tales como los grupos carboxilos y fenólicos. Por lo tanto cuando el lantano se ancla a estos grupos funcionales del CAG el material se mantiene básico a un pH_{PCC} menor de 8, esto también asociado a que el pH_{PCC} del hidróxido de lantano es de 8.7 a 8.8 (Na y Park, 2010). El CAG-La0.05 tiene una mayor carga positiva en el pH de los experimentos de adsorción



de fluoruros ($\text{pH}=7$). Estas condiciones son favorables para la adsorción de fluoruros, debido a la atracción electrostática entre el adsorbente cargado positivamente y el anión F^- . En cuanto a la disminución de sitios activos del CAG-La0.03, CAG-La0.1, CA-La0.15 y CA-La0.2 respecto a CAG-La0.05, se puede atribuir a la disminución del área específica, lo cual resulta en una disminución de los sitios activos expuestos y por ende una menor capacidad de adsorción de fluoruros.

7.9.1.1. Efecto del pH

Para estudiar el impacto del pH en la capacidad de adsorción del ion fluoruro se realizaron experimentos de adsorción a diferente pH (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) utilizando el CAG-La0.05. Se seleccionaron estos datos ya que entre ellos se encuentran las aguas naturales (pH de 6 a 8) y aguas industriales. En la Figura 7.15B se observa que la mayor capacidad de adsorción se obtiene a pH 5 y 6 la cual disminuye conforme incrementa el pH. Estos resultados indican que existe un efecto del pH en la capacidad de adsorción de fluoruros en solución acuosa. Lo anterior está fuertemente relacionado con el pH_{PCC} , en la Figura 7.15A se observa que a pH menor a 8.9 (pH_{PCC} del CAG-La0.05) el material está cargado positivamente y en consecuencia atrae al ion fluoruro. Sin embargo, conforme el pH incrementa (>8.9) la superficie del material se vuelve más negativa, indicando un incremento en las repulsiones electrostáticas entre el F^- y el CAG-La0.05. Lo anterior explica la baja capacidad de adsorción del material a pH 10.

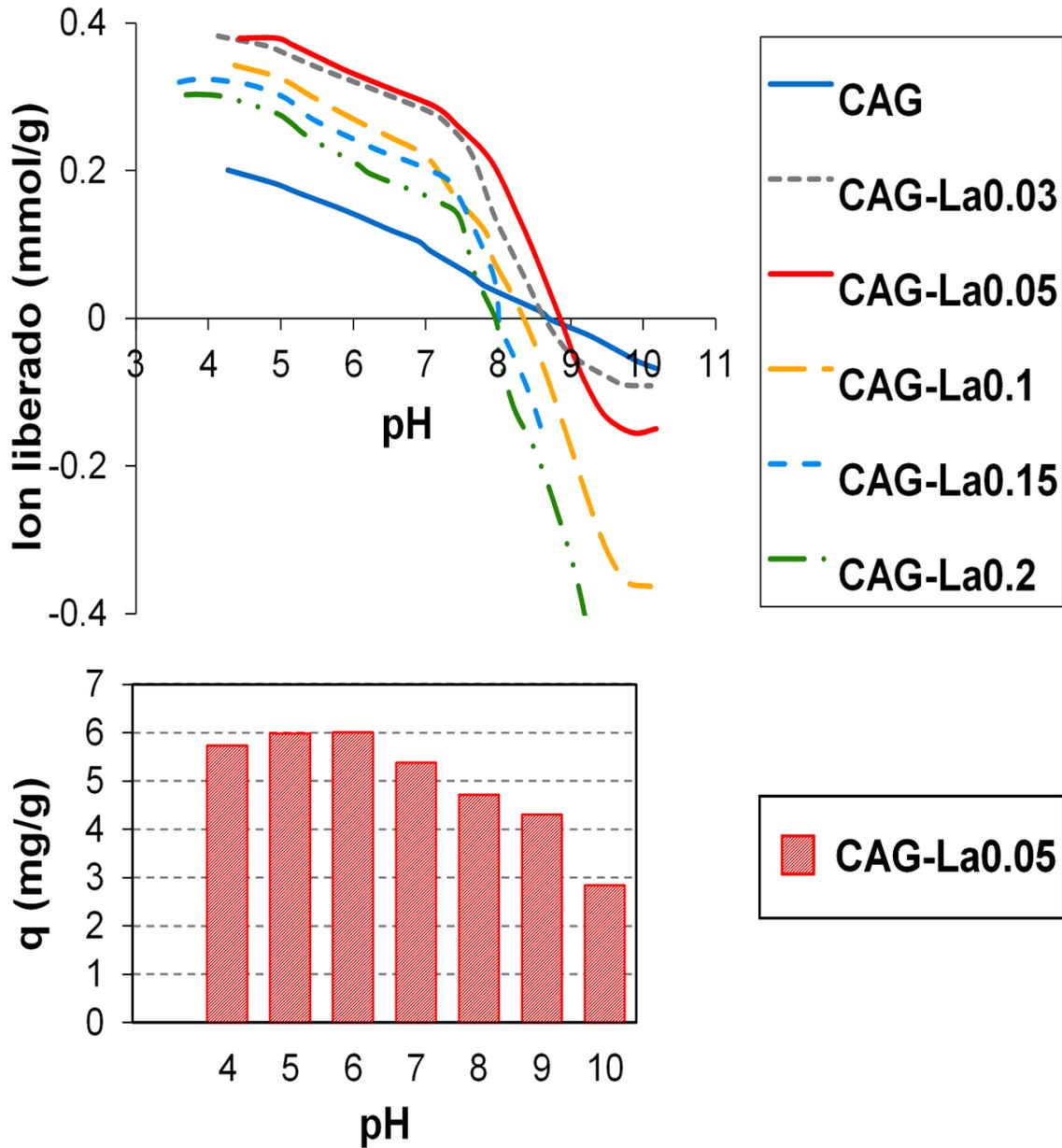


Figura 7.15. Distribuciones de carga superficial de los materiales estudiados a 25°C (A) y efecto del pH en la capacidad de adsorción de fluoruros (B)

7.9.2. Distribución de pK_a

La intensidad y la distribución de pK_a 's se presentan en la Figura 7.16A, donde se ilustran los cambios químicos en la superficie de carbón activado comercial y modificado. Se puede observar un aumento en los grupos fenólicos ($8 \leq pK_a \leq 11$) y una disminución en los grupos carboxilo ($3 \leq pK_a \leq 7$), así como un desplazamiento de los picos de dichos grupos cuando el lantano se ancló a la superficie del carbón. Estos cambios en los pK_a 's pueden estar asociados al cambio de la química superficial del material modificado, por ejemplo, la energía de enlace de un grupo hidroxilo con C y La podría variar. Los resultados demostraron que los grupos fenólicos y (C=O)-OH juegan un papel importante en el anclaje de los iones lantano. Esto es debido a que el lantano es un ácido fuerte de la clase A, por lo que busca enlazarse principalmente con los grupos fenólicos y carboxilos (Nieboer y Richardson, 1980).

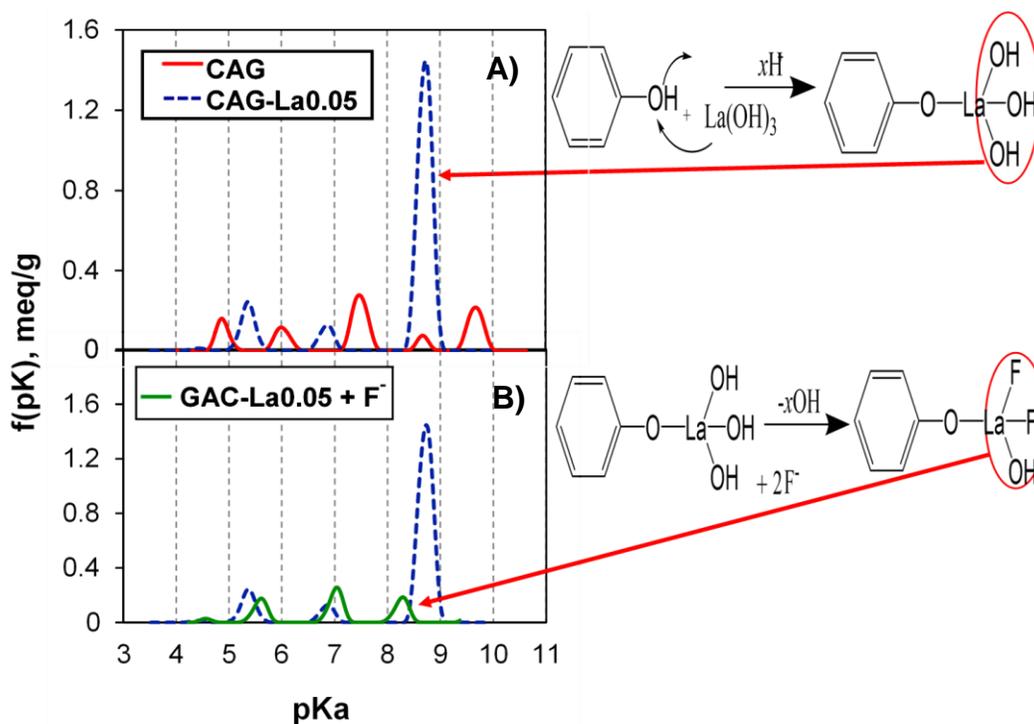


Figura 7.16. Distribución de pK_a : A) para el CAG y CAG-La0.05 y B) CAG-La0.05 + F^-

El aumento en la intensidad del pico asociado al grupo fenólico en el CAG-La0.05 se puede atribuir a la titulación de los OH del hidróxido de lantano. Cuando los iones de fluoruro se adsorbieron en CAG-La0.05 (véase la Figura 7.16B), la distribución y la intensidad de los picos de pK_a cambia debido a la interacción de los complejos de lantano con F^- . Se observó un cambio de pK_a de 0.37 en $pK_a \sim 8.7$ en relación con los grupos fenólicos ($8 \leq pK_a \leq 11$), así como una disminución en la intensidad y la cantidad del grupo funcional (de 0.509 a 0.191 meq/g), debido al desplazamiento de los OH del hidróxido de lantano por el ión F^- , cuando la solución de este se puso en contacto con el material adsorbente (CAG-La0.05). La identificación de fluoruro en el lantano también puede estar relacionado con el aumento y desplazamiento del pico en el pK_a alrededor de 7. Esto se debe a que el F^- es una base de Lewis fuerte por lo tanto aumenta la basicidad del adsorbente, debido a los sitios de adsorción básicos desarrollados de la interacción entre CAG y La(III).

7.9.3. Balance de la concentración de OH^- liberados y F^- adsorbidos en la adsorción de fluoruros en el CAG-La0.05

Retomando los resultados obtenidos en la distribución de pK_a 's, los iones OH^- juegan un papel importante en la adsorción de fluoruros. Dado lo anterior se midió el pH de las muestras para monitorear el comportamiento de los iones OH^- . El pH de la solución fue incrementando durante el experimento de cinética conforme pasaba el tiempo. El incremento de pH en la solución nos indica que durante la adsorción del fluoruro, iones OH^- se están liberando. En la Figura 7.17 se muestra el balance de OH^- liberados (mol/L) y F^- adsorbidos durante la cinética de adsorción. El CAG presenta una mayor liberación de iones OH^- (2.55×10^{-14} M), sin embargo, adsorbe una baja concentración de fluoruros (1.26×10^{-4} M). Esto se puede atribuir a los grupos básicos del CAG, a la adsorción de H^+ , así mismo a las interacciones del F^- con sus grupos superficiales. La concentración de OH^- liberado por el CAG disminuye después de 60 min a 2.87×10^{-15} M llegando al equilibrio, debido a que la

concentración de F^- adsorbido no presenta variaciones significativas. Por otro lado, el CAG-La0.05 libera en los primeros 20 minutos 1.87×10^{-14} M de OH^- , adsorbiendo una mayor concentración de F^- (8.79×10^{-4} M), comparado con el CAG. La liberación de los OH^- va incrementado dando como resultado un aumento en la concentración de F^- adsorbidos en el CAG-La0.05. Lo anterior también se explicó en la distribución de pK_a 's. En la Figura 7.8A se observó que el pico de los grupos fenólicos ($-OH$) aumenta al modificar el CAG con el La^{3+} de 0.1034 a 0.5099 meq/g. Cuando el CAG-La0.05 se puso en contacto con la solución de fluoruros el pico de los $-OH$ disminuyó significativamente (de 0.5099 a 0.1915 meq/g). Dado lo anterior, en la siguiente sección se propone un mecanismo de adsorción de iones F^- en el CAG-La0.05.

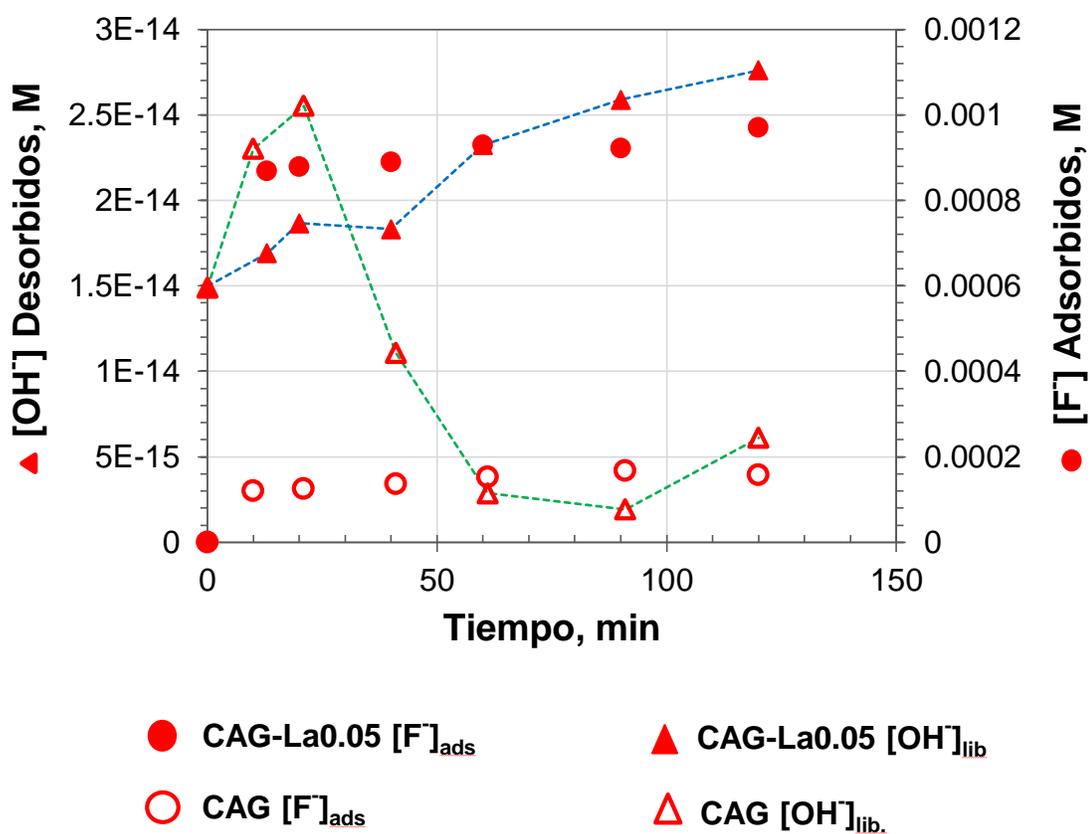


Figura 7.17. Balance de la concentración de OH^- liberados y F^- adsorbidos, durante la cinética de adsorción.

7.9.4. Mecanismo de anclaje del La(III) en el CAG y de adsorción de fluoruros sobre carbón activado modificado con lantano (CAG-La).

Las titulaciones potenciométricas (distribución de pK_a), estudios de espectroscopia (FT-IR) y cambio de pH en la cinética de adsorción proporcionaron información valiosa sobre el proceso de adsorción de fluoruro en el CAG-La0.05. Mediante el análisis de FT-IR se logró identificar los principales grupos funcionales implicados tanto en el anclaje de los iones de La(III) en el carbón activado comercial (F400), como en la incorporación de fluoruro en el CAG-La0.05.

Con los resultados de los análisis anteriores es posible proponer un mecanismo de adsorción de fluoruro. Las especies positivas de La(III) de la hidrólisis en solución acuosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ fueron cargados sobre toda la periferia del carbón activado mediante interacciones electrostáticas con los grupos carboxílicos y fenólicos para formar enlaces O-La. Por lo tanto, es posible proponer una primera interacción entre los grupos funcionales oxigenados ($-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$) de la superficie de carbón activado como se muestra en la Figura 7.18. El $\text{La}(\text{OH})_3$ se ancla en los grupos carboxilos y fenólicos mediante el desplazamiento de iones H^+ , formando una estructura tetraédrica. Para verificar que efectivamente se desplazan los iones H^+ para formar los enlaces O-La en la modificación del carbón activado, se monitorio el pH durante 48 h (tiempo de impregnación). En la Figura 7.19, se presenta el mecanismo de anclaje del lantano en la superficie del carbón activado. En la Figura 7.19A se observa una primera etapa en la cual el pH de la solución antes de ponerla en contacto con el carbón activado fue de 5.4. El pH de la solución incrementó una vez que se puso en contacto con el CAG hasta alcanzar un pH de 7.7, el aumento de pH se atribuye al periodo de estabilización debido a que el carbón activado tiene un pH básico (mayor a 8). Una vez que el material llegó a pH 7.7 se observa la segunda etapa (Figura 7.19B), en la cual el pH de la solución comienza a bajar debido a la liberación de iones H^+ causado por el anclaje del lantano en los grupos

funcionales oxigenados. Aunado a esto se han encontrado reportes en los que indican la afinidad del lantano por los grupos carboxilos (Koner & Goldberg, 2009a, 2009b; Wen-Jing Di, 2011)

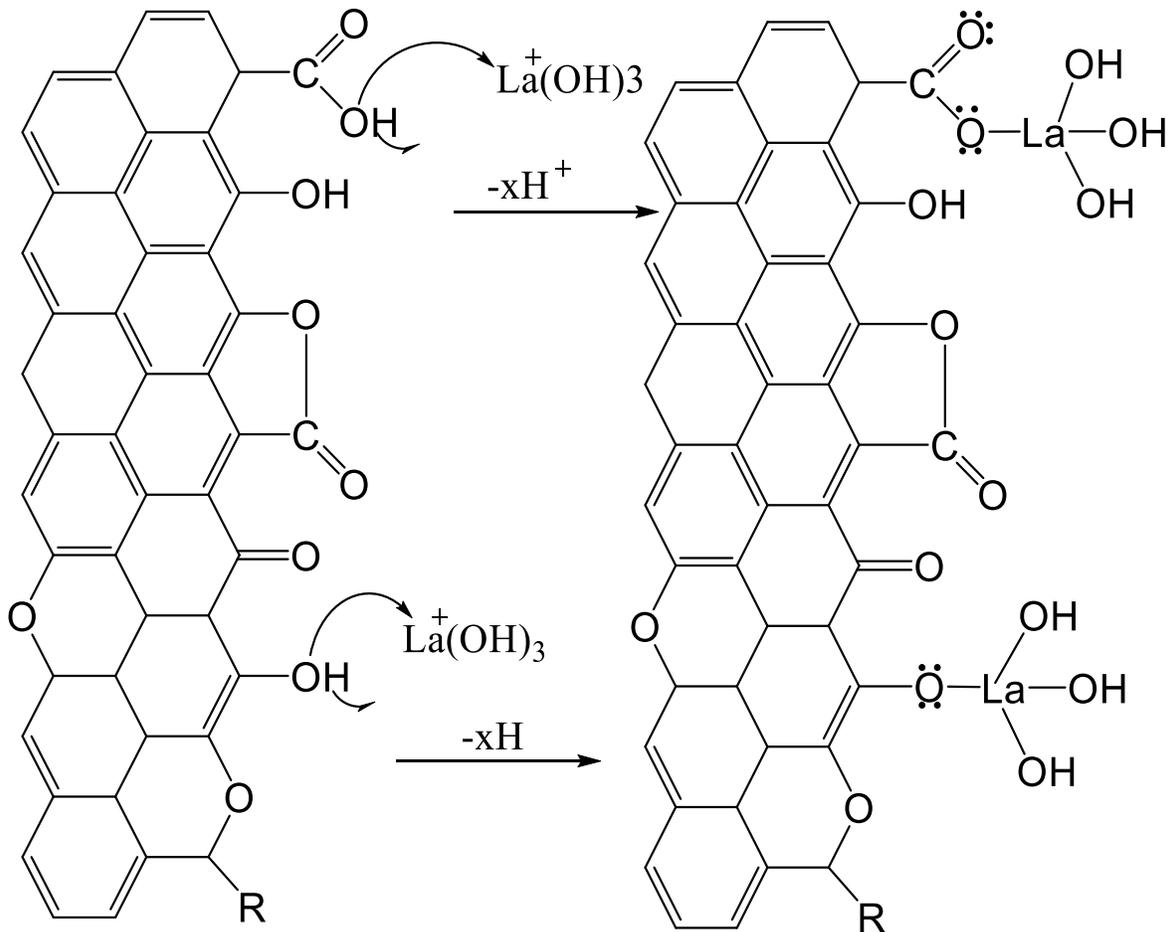


Figura 7.18 Interacción entre los grupos funcionales del carbón activado y el lantano.

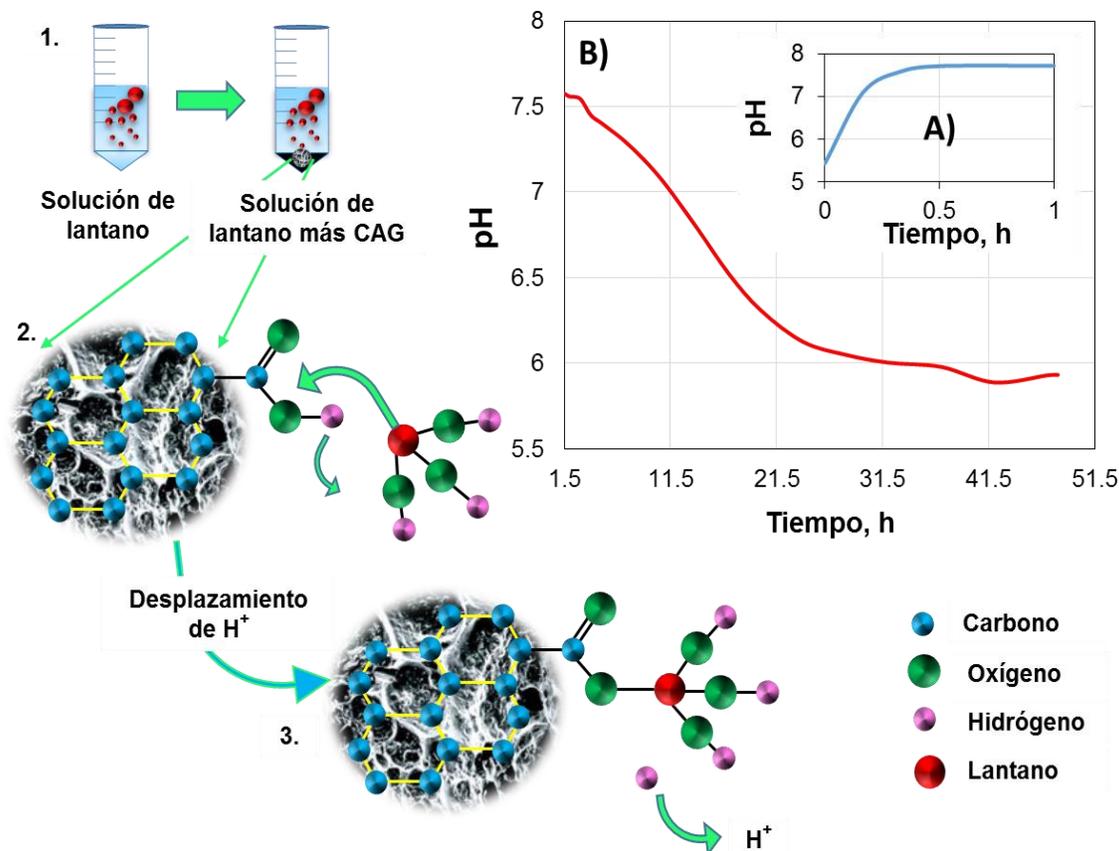
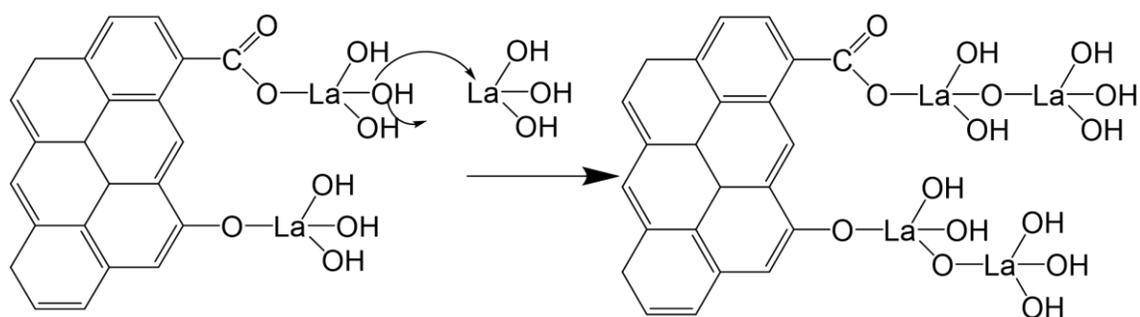


Figura 7.19. Mecanismo de anclaje del lantano en el carbón activado

Por otro lado, los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), mostraron que se formaron clusters de lantano en el material carbonoso, esto se puede atribuir a la interacción del $La(OH)_3$ con los propios OH de los hidróxidos de lantano ya anclados en la superficie carbonosa como se muestra a continuación (Figura 7.20).



7.20. Interacción del Lantano con los OH^- del $La(OH)_3$ ya anclado en la superficie del carbón activado.

En la adsorción de fluoruro en la superficie del CAG-La0.05, el fluoruro será atraído por el La(III) mediante el desplazamiento de OH^- , formando tri-fluoruro de lantano (Na y Park, 2010). En base a nuestros resultados, se puede proponer un simple mecanismo de adsorción de fluoruros sobre el CAG-La0.05 como se indica en la Figura 7.21.

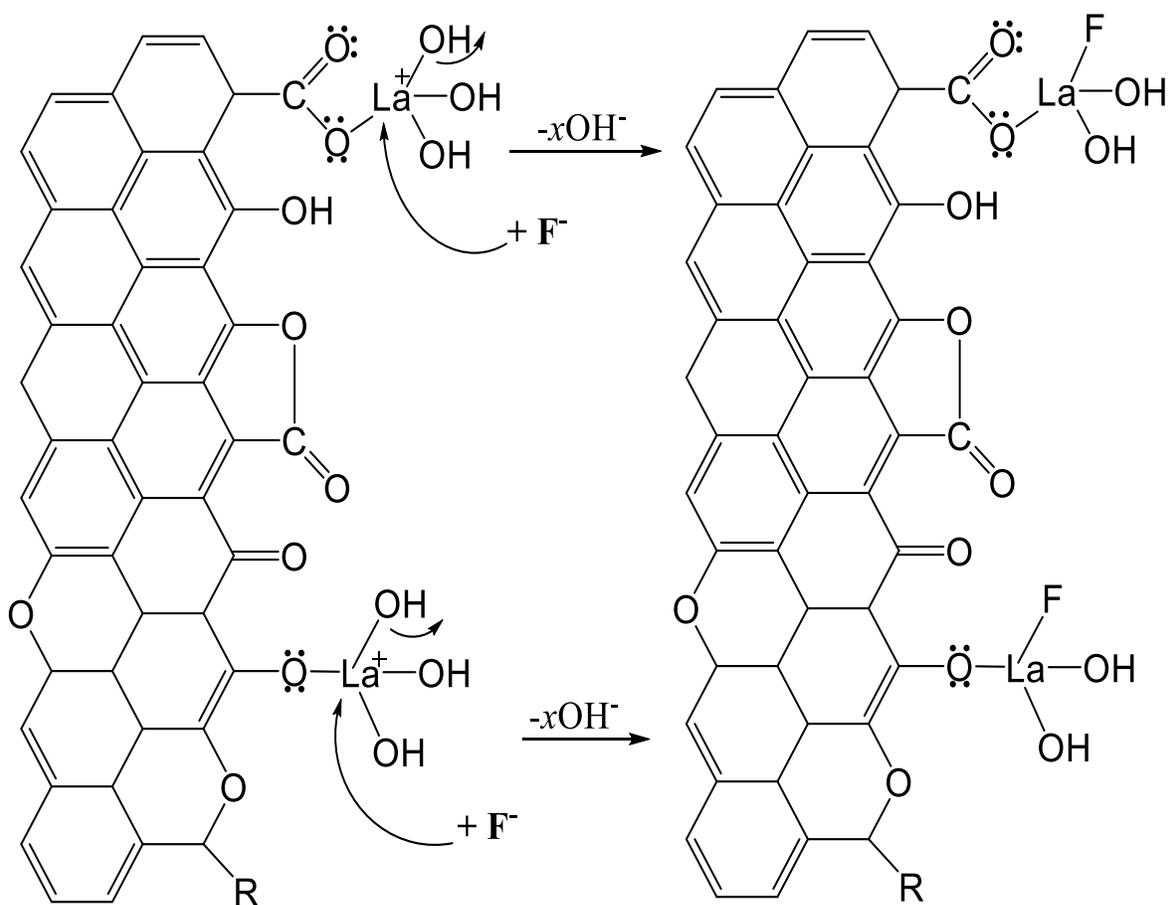


Figura 7.21. Adsorción del fluoruro en el CAG-La0.05

En la Figura 7.22 se observa la variación del pH cuando el CAG-La 0.05 se pone en contacto con la solución de fluoruro. Como se mencionó anteriormente el ión fluoruro desplaza a los OH^- del tri-hidróxido de lantano, debido a este desplazamiento el pH de la solución tiende a aumentar. El pH de la solución de

fluoruros antes de ponerla en contacto con el CAG-La0.05 fue de 6.64. Una vez que el carbón modificado se puso en contacto con la solución de fluoruros el pH aumentó hasta alcanzar un pH de 7.16 en los primeros 60 minutos. El pH de la solución cambió notablemente en la primera hora en la que el material estuvo en contacto con la solución, debido a que es el tiempo requerido para alcanza el equilibrio de acuerdo a los resultados obtenidos en el experimento de cinética de adsorción. Otros autores también han reportado la adsorción de F^- por desplazamiento de iones OH^- en otros materiales (Das, et al., 2005; Mohapatra et al., 2004).

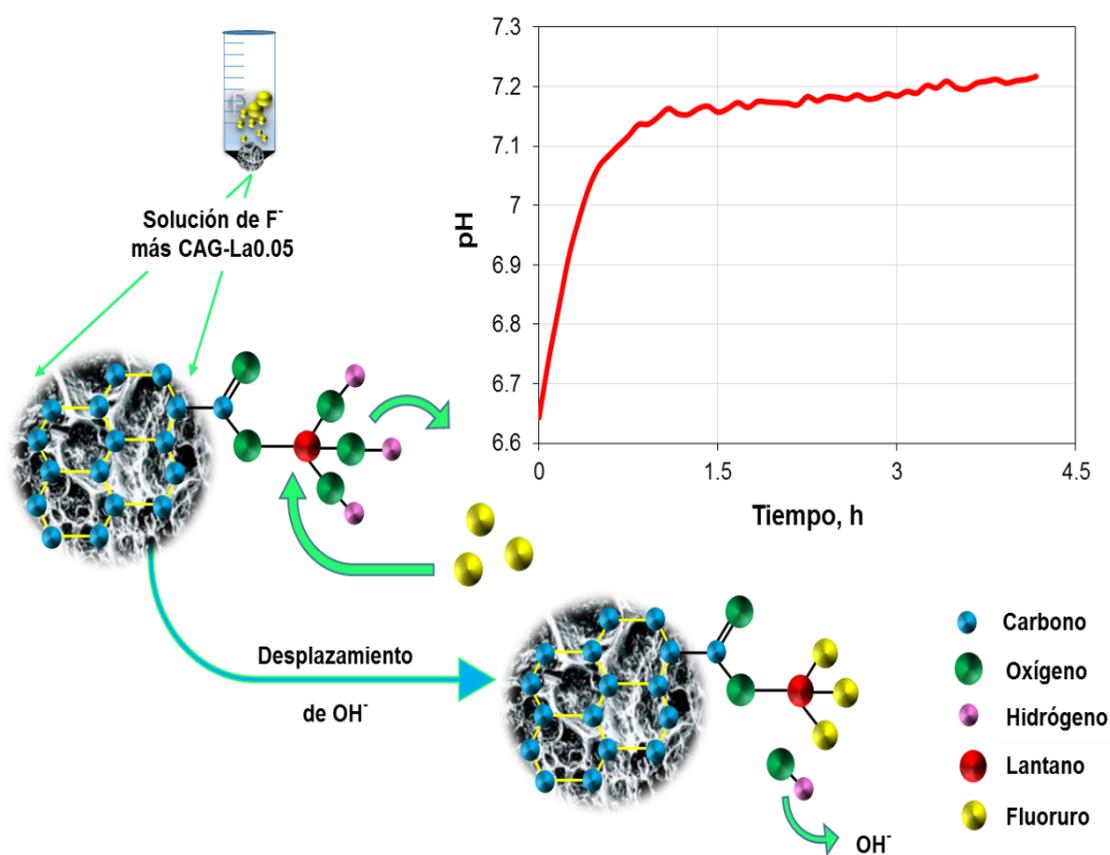
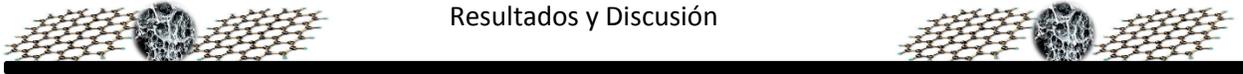


Figura 7.22. Mecanismo de adsorción del fluoruro en el CAG-La0.05

Finalmente, con los resultados obtenidos, el carbón activado ha demostrado ser un soporte eficiente en el anclaje del lantano. La alta capacidad de adsorción y selectividad de fluoruros del carbón modificado con lantano, permite su aplicación en sistemas de tratamiento de agua. El Lantano anclado en el carbón activado



facilita su uso en lechos empacados, sin correr el riesgo de que partículas coloidales de lantano cargadas con concentraciones altas de fluoruros lleguen al efluente de los sistemas de tratamiento. Las ventajas del material adsorbente estudiado (CAG-La0.05) son diversas, algunas de ellas son la alta capacidad y velocidad de adsorción de fluoruros, la presencia de co-aniones a concentración menores de 30 mg/L no afecta la capacidad de adsorción del CAG-La0.05 y se puede usar en un rango de pH de 4 a 8. Aunado a esto el lantano es considerado uno de los lantánidos más abundantes y de bajo costo. Por lo anterior, el CAG-La0.05 es un material prometedor para la adsorción de fluoruros en sistemas de tratamiento de agua.

8. Conclusiones:

De acuerdo a los resultados obtenidos en la investigación de tesis se concluye lo siguiente:

Los resultados mostraron la preferencia del La(III) por hacer enlace con los grupos carboxilos y fenólicos del CAG mediante el desplazamiento de iones H^+ .

El carbón activado modificado con lantano (CA-La0.05) incrementa 5 veces su capacidad de adsorción a una concentración inicial de F^- de 20 mg/L con respecto a la capacidad de adsorción del CAG comercial (F400). Lo anterior debido al aumento de sitios activos selectivos para la adsorción de fluoruros en el material adsorbente.

Los datos obtenidos del equilibrio ajustan al modelo de la isoterma de langmuir y la capacidad máxima de adsorción del material modificado es de 9.98 mg/g.

La presencia de aniones co-existentes no influye en la capacidad de adsorción de fluoruros en el material adsorbente a concentraciones de 5 a 30 mg/L. Sin embargo, a concentraciones de aniones co-existentes mayores a 30 mg/L tienen efecto negativo en la capacidad de adsorción de los iones fluoruros en el CAG-La0.05.

La concentración de materia orgánica afecta significativamente la capacidad de adsorción del fluoruro en el CAG modificado.

De acuerdo a la cinética de adsorción la concentración inicial del fluoruro disminuye un 86% en los primeros 10 minutos. Sin embargo, se consideró que la cinética es rápida debido a que la concentración inicial de F^- disminuye hasta un 92.6% en la primera hora.

La caracterización del material nos permitió elucidar las interacciones del La(III) con los grupos funcionales del carbón activado así como el mecanismo de adsorción del fluoruro. El fluoruro se adsorbe al La(III) mediante el desplazamiento de los OH^- del $La(OH)_3$.

9. Perspectivas

Estos resultados nos dan información muy interesante para investigaciones posteriores, ya que el intento por encontrar materiales con una alta eficiencia en la remoción de fluoruros del agua cada vez es de mayor interés.

Para estudios posteriores sería interesante caracterizar el material mediante XPS, con la finalidad de evaluar más a fondo las interacciones que existen entre los grupos funcionales del carbón activado y el lantano. Además, también sería interesante determinar el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del CAG-La0.05 y realizar experimentos de adsorción y desorción para evaluar la capacidad de regeneración del CAG-L0.05. Finalmente un punto importante que se debe considerar en futuras investigaciones son los experimentos en columnas de lecho empacado con carbón activado modificado, para su posterior aplicación en sistemas de tratamiento de agua.

10. Bibliografía

- Alvarado L. (2001). Cuantificación de arsénico y flúor en agua de consumo en localidades de seis estados de la República Mexicana con hidrofluorosis endémica. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México.
- Adhikary, S. K., Tipnis, U. K., Harkare, W. P., & Govindan, K. P. (1989). Defluoridation during desalination of brackish water by electro dialysis. *Desalination*, 71, 301–312.
- Ahrland, S. (1996). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions: a long story revisited. *Coordination Chemistry Reviews*, 154, 13–18.
- Ahrland, S., Chatt, J., & Davies, N. R. (1958). The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 12, 265–276.
- Alagumuthu, G., & Rajan, M. (2010). Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon. *Chemical Engineering Journal*, 158, 451–457.
- Babaeiveli, K., & Khodadoust, A. P. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of colloid and interface science*, 394, 419–427.
- Bandosz, T. J. (2006). *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Academic Press.
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2010). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press.
- C. R. Hammond. (2000). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (81st Edition.). CRC Press.
- C. R. Nagendra Rao, J. Karthikeyan. (2012). Removal of Fluoride from Water by Adsorption onto Lanthanum Oxide. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, 1101–1114.

- Cárdenas-López, C., Camargo, G., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2007). Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclética Química*, 32, 61–71.
- Carrillo-Rivera, J. J., Cardona, A., & Edmunds, W. M. (2002). Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *Journal of Hydrology*, 261, 24–47.
- Cervantes González ME, Ortiz Burgos J. (1997) Concentración de flúor en ppm de los pozos de agua potable en la Cd. de Salamanca, Gto. *Revista Médica de Aguascalientes*; 4:15A.
- Clifford, D., Subramonian, S., & Sorg, T. J. (1986). Water treatment processes. III. Removing dissolved inorganic contaminants from water. *Environmental Science & Technology*, 20, 1072–1080.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *Water Treatment: Principles and Design, Third Edition*. John Wiley & Sons, Inc.
- D'Alessandro, W. (2006). Human fluorosis related to volcanic activity: A review. *WIT Trans Biomed Health*, 10, 21-30.
- Daifullah, A. A. M., Yakout, S. M., & Elreefy, S. A. (2007). Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 633–643.
- Das, N., Pattanaik, P., & Das, R. (2005). Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 1–10.
- DenBesten, P. K. (1999). Biological mechanisms of dental fluorosis relevant to the use of fluoride supplements. *Community dentistry and oral epidemiology*, 27, 41–47.

- Deng, S., Liu, H., Zhou, W., Huang, J., & Yu, G. (2011). Mn–Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1360–1366.
- Díaz Barriga F., Leyva R., Quistián J., Loyola J., Pozos A. y Grimaldo M. (1997). Endemic fluorosis in San Luis Potosí, México: IV. Sources of fluoride exposure. *Fluoride* 30, 219-222.
- Doğan, M.; Abak, H.; Alkan, M. (2008). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters and Isotherms - Springer. *Water Air Soil Pollut*, 192, 141–153.
- Dubinin, M. M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60, 235–241.
- EFSA (2005). European food safety authority. Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Fluoride. *The EFSA Journal* 192, 1-65.
- Fan, X., Parker, D. J., & Smith, M. D. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37, 4929–4937.
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L., & Magara Y. (2006). *Fluoride in Drinking-water*. World Health Organization.
- Franca, A. S., Oliveira, L. S., Nunes, A. A., & Alves, C. C. O. (2010). Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresource Technology*, 101, 1068–1074.
- Galicia Chacón, L., Molina Frechero, N., Oropeza Oropeza, A., Gaona, E., & Juárez López, L. (2011). Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27, 283–289.

- García-Reyes and Rangel-Méndez, 2009. Biosorption of Chromium (III) by agro waste-materials: characterization, sorption-desorption studies, mechanism, and adsorption kinetics experiments. Tesis de Doctorado. IPICYT. San Luis Potosí, México.
- García-Reyes, R. B., & Rangel-Méndez, J. R. (2010). Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. *Bioresource Technology*, *101*, 8099–8108.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (2003). Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, *38*, 1047–1061.
- Islam, M., & Patel, R. (2011). Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency. *Chemical Engineering Journal*, *169*, 68–77.
- IUPAC, 1972. "Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, Colloid and surface chemistry". *Pure and Applied Chemistry*, *31*, 578-638.
- IUPAC, 1977. "Compendium of chemical terminology: the gold book", segunda edición, recopilado por McNaught, A.D. y Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Jagtap, S., Yenkie, M. K., Das, S., & Rayalu, S. (2011). Synthesis and characterization of lanthanum impregnated chitosan flakes for fluoride removal in water. *Desalination*, *273*, 267–275.
- Jon C. Crittenden. (2005). *Water Treatment: Principles and Design*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Koner, R., & Goldberg, I. (2009a). A unique two-dimensional coordination network of 1-benzofuran-2,3-dicarboxylate with lanthanum(III) obtained by solvothermal synthesis. *Acta crystallographica. Section C, Crystal structure communications*, *65*, m149–151.

- Koner, R., & Goldberg, I. (2009b). Two- and three-dimensional hydrated coordination polymers of diaqualanthanum(3+) ions with 2-hydroxypropanedioate, oxalate and acetate anions as bridging ligands. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 65, m160–m164.
- Landín Rodríguez, (2006). Parámetros fisicoquímicos y concentración de flúor y arsénico en el agua de pozos de la ciudad de San Luis Potosí y zona conurbada. Alternativa de tratamiento: Adsorción de fluoruro y arsénico en la interfase Al₂O₃ activada/solución acuosa. Tesis de Maestría. Facultad de ciencias químicas, ingeniería y medicina. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. San Luis Potosí, México.
- Li, Y., Du, Q., Wang, J., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Xia, L. (2013). Defluoridation from aqueous solution by manganese oxide coated graphene oxide. *Journal of Fluorine Chemistry*, 148, 67–73.
- Li, Z., Deng, S., Zhang, X., Zhou, W., Huang, J., & Yu, G. (2010). Removal of fluoride from water using titanium-based adsorbents. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 4, 414–420.
- Liu, H., Deng, S., Li, Z., Yu, G., & Huang, J. (2010). Preparation of Al–Ce hybrid adsorbent and its application for defluoridation of drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 424–430.
- Lowell, S., & Shields, J. E. (1991). *Powder Surface Area and Porosity*. Springer.
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated carbon*. Amsterdam; London: Elsevier.
- Meenakshi, S., & Viswanathan, N. (2007). Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 438–450.

- Mohapatra, D., Mishra, D., Mishra, S. P., Chaudhury, G. R., & Das, R. P. (2004). Use of oxide minerals to abate fluoride from water. *Journal of colloid and interface science*, 275, 355–359.
- Moore J.E., Zaporozec A. y Mercer J.W. (2005) Una introducción al agua subterránea. Instituto de Geología. Folleto Técnico 128. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 83 pp.
- Na, C.-K., & Park, H.-J. (2010). Defluoridation from aqueous solution by lanthanum hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 512–520.
- Nagendra Rao, C.R. (2003). Fluoride and environment- a review. Proceedings of the third international conference on environment and health, University of Madras and Faculty of environmental studies, York University, 386 -399.
- Nieboer, E., & Richardson, D. H. S. (1980). The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1, 3–26.
- Orellana Vernon, J. A. (1986). Determinación de la concentración natural de Fluoruros en el agua de consumo del departamento de Jutiapa. Tesis (Lic. Cirujano Dentista). Guatemala: Universidad de San Carlos, Universidad de odontología 92p
- Ortega-Guerrero, M. A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 26, 143–161.
- Ortiz-Pérez, D., Rodríguez-Martínez, M., Martínez, F., Borja-Aburto, V. H., Castelo, J., Grimaldo, J. I., Díaz-Barriga, F. (2003). Fluoride-induced disruption of reproductive hormones in men. *Environmental Research*, 93, 20–30.

- Piñeda, H., Reartes, N., Sereno, S., Frangie, S., Bologna, C., Sereno, L., AIDIS. (1998). Eliminación de fluoruros utilizando hidroxapatita (pp. 1–11). Presented at the Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 26 (AIDIS 98), APIS.
- Price, M. (2003). *Agua subterránea: introducing groundwater*. Editorial Limusa S.A. De C.V.
- Ramírez-Montoya, L. A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Montes-Morán, M. A., Tovar-Gómez, R., & Moreno-Virgen, M. R. (2014). Preparation, characterization and analyses of carbons with natural and induced calcium compounds for the adsorption of fluoride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 75–82.
- Rodríguez, P., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2010). Influencia del pH sobre la adsorción en carbón activado de Cd(II) y Ni(II) desde soluciones acuosas. *Revista Colombiana de Química*, 39, 401–412.
- Ruixia, L., Jinlong, G., & Hongxiao, T. (2002). Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on a New Type of Ion Exchange Fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, 268–274.
- Saha, S. (1993). Treatment of aqueous effluent for fluoride removal. *Water Research*, 27, 1347–1350.
- Salavati-Niasari, M., Hosseinzadeh, G., & Davar, F. (2011). Synthesis of lanthanum hydroxide and lanthanum oxide nanoparticles by sonochemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4098–4103.
- Schneiter, R. W., & Middlebrooks, E. J. (1983). Arsenic and fluoride removal from groundwater by reverse osmosis. *Environment International*, 9, 289–291.
- Simons, R. (1993). Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis. *Desalination*, 89, 325–341.

- Sivasankar, V., Muruges, S., Rajkumar, S., & Darchen, A. (2013). Cerium dispersed in carbon (CeDC) and its adsorption behavior: A first example of tailored adsorbent for fluoride removal from drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 214, 45–54.
- SSA (2000). Modificación a la 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. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación. 22 de Noviembre de 2000.
- SSA (2002). Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002. Productos y Servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación. 18 de Octubre 2002.
- Tchomgui-Kamga, E., Alonzo, V., Nanseu-Njiki, C. P., Audebrand, N., Ngameni, E., & Darchen, A. (2010). Preparation and characterization of charcoals that contain dispersed aluminum oxide as adsorbents for removal of fluoride from drinking water. *Carbon*, 48, 333–343.
- Trejo-Vázquez, R., & Bonilla-Petriciolet, A. (2001). Exposure to fluorides from drinking water in the city of Aguascalientes, Mexico. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 10, 108–113.
- Uddin, M. T., Islam, M. A., Mahmud, S., & Rukanuzzaman, M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 53–60.
- U.S. EPA (2010). United States Environmental Protection Agency. Fluoride. Exposure and relative source contribution analysis. Health and ecological criteria division office of water. December 2010.

- Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., Sol, J. A., & Reyes, J. A. (2011). Alternativas para la Eliminación Doméstica de Fluor en el Agua de Consumo Humano. *Información tecnológica*, 22, 23–32.
- Velazquez-Jimenez, L. H., Hurt, R. H., Matos, J., & Rangel-Mendez, J. R. (2014). Zirconium-Carbon Hybrid Sorbent for Removal of Fluoride from Water: Oxalic Acid Mediated Zr(IV) Assembly and Adsorption Mechanism. *Environmental science & technology*, 48, 1166–1174.
- Viswanathan, N., & Meenakshi, S. (2008). Enhanced fluoride sorption using La(III) incorporated carboxylated chitosan beads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 375–383.
- Wang, S.-G., Ma, Y., Shi, Y.-J., & Gong, W.-X. (2009). Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84, 1043–1050.
- Wang, S.-X., Wang, Z.-H., Cheng, X.-T., Li, J., Sang, Z.-P., Zhang, X.-D., ... Wang, Z.-Q. (2007). Arsenic and fluoride exposure in drinking water: children's IQ and growth in Shanyin county, Shanxi province, China. *Environmental health perspectives*, 115, 643–647.
- Wasay, S. A., Haron, M. J., & Tokunaga, S. (1996). Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on Lanthanum-Impregnated Silica Gel. *Water Environment Research*, 68, 295–300.
- Wasay, S. A., Tokunaga, S., & Park, S.-W. (1996). Removal of Hazardous Anions from Aqueous Solutions by La(III)- and Y(III)-Impregnated Alumina. *Separation Science and Technology*, 31, 1501–1514.
- Wen-Jing Di, S.-M. L. (2011). Poly[[tetra- $\mu(3)$ -acetato-hexa- $\mu(2)$ -acetato-diaqua- $\mu(2)$ -oxalato-tetra-lanthanum(III)] dihydrate]. *Acta crystallographica. Section E, Structure reports online*, 67, m1436–7.

- 
- 
-
- Wu, X., Zhang, Y., Dou, X., & Yang, M. (2007). Fluoride removal performance of a novel Fe–Al–Ce trimetal oxide adsorbent. *Chemosphere*, 69, 1758–1764.
- Wu, X., Zhang, Y., Dou, X., Zhao, B., & Yang, M. (2013). Fluoride adsorption on a Fe–Al–Ce trimetal hydrous oxide: Characterization of adsorption sites and adsorbed fluorine complex species. *Chemical Engineering Journal*, 223, 364–370.
- Zhang, S., Lu, Y., Lin, X., Su, X., & Zhang, Y. (2014). Removal of fluoride from groundwater by adsorption onto La(III)- Al(III) loaded scoria adsorbent. *Applied Surface Science*. doi:10.1016/j.apsusc.2014.01.169
- Zhou, Y., Yu, C., & Shan, Y. (2004). Adsorption of fluoride from aqueous solution on La³⁺-impregnated cross-linked gelatin. *Separation and Purification Technology*, 36, 89–94.