



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ZIF-67 COMO MEDIO ADSORBENTE DE  
FLUORUROS EN SOLUCIÓN ACUOSA”**

# **TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO. EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:**

**SALVADOR CABRAL HERNÁNDEZ**

**ASESORES DE TESIS:**

**DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ**

**DR. VICTOR VARELA GUERRERO**

**DRA. MARÍA FERNANDA BALLESTEROS RIVAS**

---

---



# ÍNDICE

Introducción .....	1
CAPITULO I .....	2
1.1 Flúor .....	2
1.2 Fluoruros .....	3
1.3 Fluoración del agua potable.....	6
1.4 Beneficios y Riesgos del Flúor para la salud humana.....	7
1.5 Métodos actuales para la eliminación de fluoruros en el agua .....	8
1.6 Adsorción. ....	9
1.7 Equilibrio de adsorción.....	12
1.8 Materiales Adsorbentes .....	18
1.9 Adsorbentes inorgánicos.....	21
1.10 Factores que afectan la adsorción en fase líquida .....	24
1.11 Materiales Porosos.....	25
1.12 Membranas .....	26
1.12.1 Clasificación de las membranas .....	27
1.13 Estructuras Metal-Orgánicas (MOF).....	27
1.14 Estructuras Zeolíticas de Imidazol (ZIF), una subclase de MOF .....	28
1.14 Características de los sitios metálicos no coordinados en las estructuras ZIF.....	28
1.15 ZIF-67 .....	29
1.16 Efectos del soporte.....	31
1.17 Efectos en la modificación de la superficie del soporte.....	32
1.18 Efectos de los desprotonadores y de los solventes .....	32
1.19 Activación de la membrana.....	33
1.20 Clasificación de la síntesis de membranas ZIF .....	34
Hipótesis:.....	36
Objetivo General. ....	36
Objetivos Particulares. ....	36
CAPÍTULO II. Metodología.....	37
2.1 Síntesis de ZIF-67 soportado en $\alpha$ -alúmina.....	37
2.1.1 Metodología .....	38
2.1.2 Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	40
2.1.3 Difracción de rayos X.....	41

2.2 Adsorción de Fluoruros en solución acuosa.....	41
2.2.1 Adsorción de fluoruros.....	42
CAPÍTULO III. Resultados y discusiones.....	44
3.1 Caracterización del ZIF-67 (SEM y DRX) .....	44
3.2 Adsorción de fluoruros.....	46
3.2.1 Cinéticas de adsorción del fluoruro de sodio.....	47
3.2.2 $qt$ en relación con el tiempo.....	54
3.2.3 Porcentaje de remoción en relación con el tiempo y $qt$ .....	56
3.3. Análisis micro elemental SEM-EDS.....	60
3.4. Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X.....	63
CAPÍTULO IV Conclusiones .....	65
Referencias.....	66

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imagen representativa del proceso de adsorción .....	10
Figura 2. Clasificación de isothermas según la iupac .....	14
Figura 3. Ecuaciones representativas de los modelos de equilibrio de adsorción .....	18
Figura 4. Nanotubos de carbono (a) mwcnt y (b) swcnt .....	23
Figura 5. Representación de una membrana.....	26
Figura 6. Estructura del ZIF-67 3x3x3 .....	30
Figura 7. Estructura química del ZIF-67.....	30
Figura 8. Esquema del proceso de síntesis de membranas ZIF por los métodos de crecimiento in situ y crecimiento secundario bajo condiciones solvothermal .....	35
Figura 9. Modificación de soporte previo al crecimiento de cristales ZIF .....	39
Figura 10. Cristales en la superficie del soporte vistos en microscopio óptico.....	40
Figura 11. Arreglo experimental para la adsorción de fluoruros en solución acuosa .....	43
Figura 11 a). celda de permeación con admisión de muestra problema y salida para muestreo .....	43
Figura 11 b). membrana de ZIF-67 en el interior de la celda de permeación .....	43
Figura 12. Imágenes SEM .....	44
Figura 12 a). cristales de ZIF-67 .....	44
Figura 12 b). membrana de ZIF-67 sobre soporte de $\alpha$ -alúmina .....	44
Figura 12 c). corte transversal de la membrana de ZIF-67 .....	44
Figura 13. DRX soporte de alfa alúmina/ ZIF-67.....	45
Figura 13 a) Difractograma de soporte de alfa alúmina.....	49
Figura 13 b) Difractograma de membrana de ZIF-67 soportada en alfa-alúmina.....	49
Figura 14. Espectro EDS de membrana de ZIF-67 antes de la adsorción.....	60
Figura 15. Espectro EDS de membrana de ZIF-67 después de la adsorción.....	61
Figura 16. SEM-EDS membrana de ZIF-67.....	62
Figura 16 a) distribución de flúor en una sección de la membrana.....	62
Figura 16 b) distribución del flúor y sodio.....	62
Figura 17. XPS de la superficie de la membrana de ZIF-67 después de la adsorción.....	63
Figura 18. XPS. Deconvolución de los picos en la región típica de apreciación de flúor.....	63

**“ZIF-67 como medio adsorbente de fluoruros en solución acuosa”**

## Introducción

Actualmente, en nuestro país, la presencia de Flúor en agua potable en cantidades que sobrepasa la indicada por la NOM-127-SSA1-1994 (0.7 ppm) es una problemática que se debe abordar y solucionar de manera inmediata, debido a los efectos nocivos que el Flúor en grandes concentraciones puede ocasionar en distintos tejidos del organismo y de manera particular sobre el sistema nervioso, además, de padecimientos denominados fluorosis dental y fluorosis esquelética.

A pesar de que en México se han registrado casos en donde la concentración de flúor en el agua destinada al consumo humano se encuentra entre 1.1 ppm y 6.8 ppm, no existen suficientes estudios sobre tal problemática, además, de que según se menciona en la normativa sobre consumo de flúor vigente, la población no debe consumir sal fluorada si el agua presenta estas condiciones.

Ante tal problemática, existen numerosos estudios que proponen la utilización de distintos materiales o tecnologías para la remoción de fluoruros que se encuentran en el agua potable, pero sin embargo el costo o la poca capacidad para implementarlos a gran escala no ha permitido la viabilidad de su uso.

En este proyecto se propone un método de remoción de fluoruros implementando una membrana de ZIF-67 soportada en alfa-alúmina como medio adsorbente. Las estructuras ZIF por sus siglas en inglés (Zeolitic Imidazolate Frameworks), se encuentran catalogadas como una subclase de los MOF (metal organic frameworks) y se caracterizan por estar formadas por iones metálicos como Zn, Co, Cd, entre otros, por sus ángulos de formación muy parecidos a los formados en las zeolitas minerales, su estabilidad química y en el caso del ZIF-67 la nula reacción con el agua.

Para la evaluación de la capacidad de absorción, se utilizaron diluciones con concentraciones de 150, 200 y 250 ppm de Fluoruro de Sodio (NaF) en agua desionizada. Poniendo en contacto el agua con la membrana de ZIF-67 en un sistema continuo conformado por una celda de permeación y un depósito para la muestra problema, la cual se mantuvo en reflujo durante 90 min. Finalmente se evaluaron las concentraciones finales en el agua que pasó a través de la membrana utilizando la técnica de potenciometría de ion selectivo.

Una de las principales ventajas del uso de estos materiales para la remoción de iones de flúor del agua es su vida útil y la facilidad que ofrece para su reuso.

# CAPITULO I

## 1.1 Flúor

La palabra flúor proviene del griego “fluere” que significa fluir. El flúor como elemento químico no existe libre en la naturaleza, pero al combinarse con algunos minerales se convierte en fluoruro. Entre los más abundantes se conocen el espato de flúor constituido por fluoruro de calcio; la criolita constituida por fluoruros combinados con aluminio y sodio, además, de la apatita que generalmente es un compuesto de calcio, fluoruros, carbonatos y sulfatos. Este también se encuentra en el agua del mar en aproximadamente 1.4 mg/L, en los ríos y los manantiales minerales, en los tallos de ciertas hierbas, en los huesos y dientes (Higashida., 2001).

El flúor es un gas diatómico de color amarillo pálido. Es el miembro más liviano de los halógenos. Su masa atómica es de 18.99u punto de fusión es de 53.54 K y el punto de ebullición es de 85.02 K. La energía de ionización del gas es de 402 kcal/mol. Su potencial de reducción estándar es de 2.9 V y es el más electronegativo de todos los elementos (4.10 en la escala de Alfred-Rechow, 3.98 en la escala de Pauling y 3.91 en la escala de Miiliken). El radio covalente es de 71 pm y el radio iónico en un ion fluoruro coordinado octaédricamente es de 133 pm

Una vez aislado, el flúor reacciona con sustancias oxidativas, incluso algunos materiales considerados estables. Es demasiado reactivo para existir en su estado elemental en la naturaleza, además los enlaces que forma con átomos de otros elementos son relativamente fuertes (L. Valdez-Jiménez, 2011).

Se ha reportado que el flúor es un elemento altamente reactivo en combinación iónica o covalente con algunos elementos; se presenta principalmente en rocas ígneas y suelos alcalinos. La fluorita es el compuesto de mayor disponibilidad, el cual se encuentra en granito y pegmatita. La concentración de fluoruro en el agua de un acuífero depende de varios factores, entre los que destacan concentración de flúor en minerales, descomposición, disociación, disolución, tiempo de residencia y cinética de la reacción química. Algunos estudios indican que la solubilidad del fluoruro en el agua difiere según el tipo de roca.

## 1.2 Fluoruros

Los fluoruros pueden ser definidos como compuestos binarios o sales de flúor y otro elemento. Algunos ejemplos de fluoruros son el fluoruro de sodio y el fluoruro de calcio, ambos se caracterizan por ser sólidos blancos. El fluoruro de sodio se añade a menudo a los suministros de agua potable y a una variedad de productos dentales, como por ejemplo pastas dentales y enjuagues bucales para prevenir caries dentales.

Los fluoruros se encuentran principalmente en el agua potable, la sal y en bebidas embotelladas que constituyen las fuentes principales para el consumo humano. Por otra parte, se puede encontrar en menores concentraciones en alimentos. Cabe mencionar que, a partir de la década de los ochenta, los dentífricos presentan altas concentraciones de fluoruro para su empleo en la población infantil (Hernández-Guerrero J.C., 2005).

La ingesta crónica de Flúor ya sea mediante agua fluorada, alimentos con alto contenido de este elemento y en algunos casos, productos de limpieza dental deriva en un problema de salud denominado fluorosis (Pardo. H.A., 2013).

La fluorosis esquelética es una condición que resulta de la acumulación excesiva de flúor en los huesos, lo que provoca cambios en la estructura de los huesos, haciéndolos extremadamente frágiles y quebradizos. Las primeras etapas de la fluorosis esquelética están caracterizadas por un aumento de la masa ósea que se puede detectar con rayos X. Si se siguen ingiriendo grandes cantidades de fluoruros durante varios años, los cambios en el esqueleto provocan gran rigidez y dolor en las articulaciones.

La forma más aguda de fluorosis esquelética se denomina "fluorosis invalidante". Los síntomas son la calcificación de los ligamentos, inmovilidad, pérdida de masa muscular y problemas neurológicos debidos a la compresión de la médula espinal. (Laboratory Kettering ., 2010). Por otro lado, la fluorosis dental se caracteriza clínicamente por esmalte de aspecto moteado que va desde una ligera opacidad a manchas marrones intensas con severas porosidades en la superficie del esmalte, formándose fosetas o espacios que llegan hasta la dentina. Este padecimiento ha

sido definido como una patología endémica y se entiende como el primer signo de sobredosis de flúor debido a la ingestión crónica del mismo (Pardo. H.A., 2013).

En el estudio publicado por (Galicia, 2011) se realizó un estudio descriptivo del agua de dieciocho zonas de Tláhuac, Cd. de México, con el objetivo de determinar la concentración de fluoruros en el agua potable.

Se analizaron 144 muestras de agua obtenidas de los pozos y zonas vecinas de la delegación. El contenido de fluoruros fue analizado y cuantificado como lo establece la NMX-AA-077-SCFI-2001. Los resultados aseguran que la concentración de fluoruros en las muestras de agua varió entre 0.44 a 1.28 ppm, con una concentración promedio de  $0.86 \pm 0.19$  ppm. Los niveles de fluoruro detectados en el agua de la mayoría de los pozos de la zona estudiada fueron superiores a los niveles establecidos por la normatividad con relación al consumo de sal fluorada. Es esencial que las autoridades de salud implementen medidas preventivas para evitar el consumo de sal fluorada y otros fluoruros adicionales porque se ha incrementado la prevalencia de fluorosis dental en la Ciudad de México.

En México, 5 millones de personas (aproximadamente 6% de la población) son afectadas por el fluoruro debido al consumo de agua subterránea, que en muchos casos es de origen hidrotermal, las cuales se caracterizan por tener elementos químicos potencialmente tóxicos, entre ellos el flúor, y se han detectado concentraciones de hasta 6,8 ppm. Cabe mencionar que la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda una concentración de 0,7 ppm para el agua potable (Hernández-Guerrero J, 2006). La exposición crónica a concentraciones de fluoruros en agua mayores a 1.5 ppm además de provocar fluorosis, también predispone a 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 S.X., 2007).

Distintas investigaciones han sugerido que la acumulación de flúor en el tejido cerebral puede interrumpir la síntesis de ciertos neurotransmisores y receptores en las células nerviosas, y puede llegar a producir una displasia neural u otros daños (Hernández-Guerrero J, 2006). Asimismo, se ha reportado que el flúor ejerce un efecto específico sobre la síntesis de proteínas en el cerebro, lo que conlleva a

cambios degenerativos en las neuronas, pérdida en diferente grado de la sustancia gris y cambios en las células de Purkinje en la corteza cerebelar (Shivarajashankara YM, 2012).

Se han encontrado casos de fluorosis dental en varias zonas del norte y centro de la República Mexicana, en los estados de Aguascalientes, Jalisco, Chihuahua, Durango, Tamaulipas y Baja California donde la concentración de fluoruro en agua es superior a 0.7 ppm. Por otra parte, se ha documentado fluorosis dental en zonas donde la concentración de fluoruro en agua es baja debido a la disponibilidad de otros productos como dentífricos, medicamentos, bebidas embotelladas y comestibles (Galicia, 2011).

En la Ciudad de México y el área metropolitana se ha detectado un incremento en los casos de fluorosis dental, incluso en zonas donde se considera que el agua potable tiene concentraciones bajas de fluoruro. (Molina-Frechero N., 2010). En particular, en el municipio de Nezahualcóyotl se reportó la prevalencia de fluorosis dental de 73.4 % en poblaciones donde el agua de la red presenta niveles bajos de fluoruro; lo anterior se debe al consumo de bebidas que son transportadas de regiones donde el agua presenta concentraciones superiores a las establecidas por la norma (Galicia, 2011).

Las autoridades mexicanas, a través de la normatividad PROY-NOM-040-SSA1-2000, señalaron la conveniencia de reducir la concentración óptima de fluoruro de 1.5 a 0.7 ppm, bajo la consideración de que el clima cálido aumenta el consumo de bebidas. La Secretaría de Salud recomienda que la población no use sal fluorada en zonas donde la concentración de fluoruro en agua sobrepasa 0.7 ppm, debido a que la ingesta de concentraciones superiores a 1.5 ppm deriva en fluorosis, que se manifiesta principalmente en dientes y huesos (PROY-NOM-040-SSA1-2000, 2000).

En un estudio realizado por (Hernández-Guerrero J.C., 2005) sobre la concentración de fluoruro en el agua de algunas delegaciones, sin incluir la de Tláhuac. Reportando una concentración de fluoruros mayor a la permitida en el agua de

consumo humano, además de la inexistencia sobre datos anteriores y de referencia en el conteo de concentraciones de Flúor.

### **1.3 Fluoración del agua potable**

La fluoración del agua potable referido a veces como fluorización del agua potable consiste en la acción controlada de añadir un compuesto fluorado en el agua de abastecimiento público con el fin de elevar sus niveles de flúor hasta una concentración óptima para prevenir la caries dental. Se considera la concentración óptima de flúor aquella que reduce los niveles de caries, sin que ello provoque una saturación en los tejidos expuestos (fluorosis dental).

La caries dental sigue siendo un problema de salud pública en muchos países en desarrollo y en las poblaciones desfavorecidas de los países desarrollados. Las primeras actividades de investigación y desarrollo se centraron en el consumo de fluoruros a través del agua, ya fuera porque ésta los contuviera naturalmente o porque se añadieran a ella, así como en sus efectos en la prevalencia y la incidencia de caries dental y fluorosis dental. En la segunda mitad del siglo XX las investigaciones pasaron a centrarse en los dentífricos y los colutorios fluorados. Más recientemente, las revisiones sistemáticas efectuadas en las amplias bases de datos existentes al respecto muestran que la fluoración del agua y los dentífricos fluorados han contribuido ambos a reducir sustancialmente la prevalencia y la incidencia de caries dental (OMS, Uso eficaz de fluoruros en la salud pública, 2017).

En 1992 en México, se optó por la fluoración de sal de mesa en todo el territorio nacional al considerar que es un vehículo adecuado para que el fluoruro llegue a todas las comunidades, incluso a aquellas que carecen de agua potable o que son abastecidas por diferentes fuentes y pozos donde la fluoración del agua resulta inoperante. En las regiones donde la concentración de flúor es adecuada o excesiva, por ejemplo, en Zacatecas, Durango, San Luis Potosí, Jalisco, Chihuahua, Aguascalientes, por citar las más importantes, las autoridades competentes controlarán la distribución de la sal fluorada para su venta y su consumo.

La NOM-013-SSA2-1994, en el capítulo 7.2.2.1 establece que la protección específica masiva contra la caries dental debe realizarse mediante la adición de

fluoruro a la sal de consumo humano, razón por la que no debe adicionarse fluoruro a ningún otro condimento, alimento, golosina, refresco, goma de mascar y agua (redes de suministro a la población o envasada).

En el caso de la prevención contra la fluorosis, existe la norma NOM-013-SSA2-1994 que en el capítulo 7 que se refiere a la prevención de enfermedades bucales, indica específicamente lo siguiente: Fluorosis dental: la protección específica a nivel masivo, grupal e individual, se basa en la detección de fuentes de abastecimientos de agua de consumo humano con concentraciones mayores de 0.7 ppm de flúor y la aplicación de métodos de desfluoruración de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana vigente sobre calidad del agua de consumo humano. En localidades donde el contenido de ion flúor en agua de consumo humano sea mayor o igual a 0.7 ppm se debe evitar consumir sal fluorada, consumir suplementos de fluoruro por vía sistémica y la ingesta de pasta dental (NOM-013-SSA2-1994, 1995).

Dada la problemática anterior, es necesario tomar acciones en el control y en la implementación de tecnologías que permitan reducir las concentraciones contaminantes de iones flúor que como se ha demostrado anteriormente en los estudios realizados cuando son ingeridos por un largo periodo de tiempo y en cantidades altas pueden causar problemas graves de salud.

#### **1.4 Beneficios y Riesgos del Flúor para la salud humana**

Los fluoruros protegen el esmalte de los dientes contra los ácidos que causan la caries dental. El uso de fluoruro para la prevención de las caries dentales está avalado por más de 90 organizaciones nacionales e internacionales de salud profesional, incluyendo a Health Canadá, la Asociación Canadiense de Salud Pública, la Asociación Dental Canadiense, la Asociación Médica Canadiense, la Administración de Alimentos y Medicamentos de los EE. UU. Organización de la Salud. (FDA, 2010)

En la actualidad se ha descrito la presencia de Fluoruros en agua de consumo humano. El agua que presenta la mayor concentración de fluoruros corresponde a recursos hídricos localizados en zonas montañosas o en áreas con depósitos geológicos de origen marino, como en el sudeste asiático y el noroeste de África.

El Flúor puede acumularse en el organismo y se ha demostrado que la exposición crónica al mismo produce efectos nocivos sobre distintos tejidos del organismo y de manera particular sobre el sistema nervioso, sin producir malformaciones físicas previas. (OMS, Criterios de Salud Ambiental 227, Fluoruros, 2002)

Según datos de Organización Mundial de la Salud los efectos sobre el hueso se consideran los más relevantes para la evaluación de los efectos adversos de la exposición a largo plazo de los seres humanos a fluoruro. Fluorosis esquelética es una discapacidad invalidante que afecta a millones de personas en varias regiones de África, India y China, que tiene importante para la salud pública y el impacto socioeconómico. La ingesta de fluoruro en el agua y / o productos alimenticios es el principal factor causal en la incidencia de fluorosis esquelético-endémica. (OMS, Criterios de Salud Ambiental 227, Fluoruros, 2002).

### **1.5 Métodos actuales para la eliminación de fluoruros en el agua**

Ante la creciente problemática que representan las concentraciones elevadas de fluoruros presentes en agua de consumo humano, diversas técnicas han sido propuestas para su eliminación. Sin embargo, aún son pocas las investigaciones que abordan este tema.

Estas técnicas de tratamiento pueden dividirse en dos grupos según el costo que implica su uso.

**1.- Métodos de remoción de alto costo:** Incluyen Osmosis Inversa, Intercambio iónico, métodos electroquímicos y destilación. Por su costo y sofisticación, no son susceptibles de aplicarse de forma masiva en los pozos de nuestro país.

**2.- Métodos de remoción de bajo costo:** Incluyen coagulación-precipitación, adsorción con alúmina activada, con carbón animal, o con materiales locales de fácil adquisición. Pueden ser viables económicamente, pero las eficiencias de remoción no son suficientemente estables.

Cabe destacar que Para las condiciones socioeconómicas de México los métodos de alto costo no son factibles. Los procesos basados en coagulación-precipitación

implican la adición de químicos al agua, los cuales podrían dejar residuos en ella, por lo que tampoco son recomendables para el medio mexicano (Trejo, 2004)

En adición a estos tratamientos para la remoción de fluoruros del agua, se han reportado distintos trabajos en los cuales el uso de zeolitas naturales como medio adsorbente.

Las zeolitas naturales presentan como características relevantes, una estructura microporosa que le confiere propiedades adsorbentes y una gran capacidad de intercambio catiónico debido a un desequilibrio de cargas que es función de la relación Si y Al. Los resultados más prometedores del uso de zeolitas como adsorbentes se relacionan con estudios de tratamiento de efluentes con contaminantes orgánicos e inclusive contaminados con metales pesados. La desventaja que existe ante el uso de zeolitas naturales es que después de un cierto tiempo deben volver a someterse a tratamientos de activación para regenerar las características deseadas.

Como reporta (Pérez-Escobedo. A, 2016) en sus estudios la modificación de zeolitas con quitosano para la adsorción de fluoruros que el pH juega un papel importante en este proceso, siendo un pH 7 el óptimo para tener una mejor capacidad de adsorción por parte del material. Además, señala que las zeolitas por sí solas tienen una capacidad baja de adsorción y su activación mediante tratamientos físicos o químicos es lo que aumenta su capacidad adsorbente.

Por otra parte (Cota, 2012) sugiere que el uso de zeolitas es eficiente cuando el tiempo de adsorción se estima en 48 hrs. mientras que la eficiencia de remoción de flúor aumentó al disminuir la concentración inicial. Asimismo, la capacidad total de adsorción aumentó a medida que la concentración inicial de flúor se incrementó.

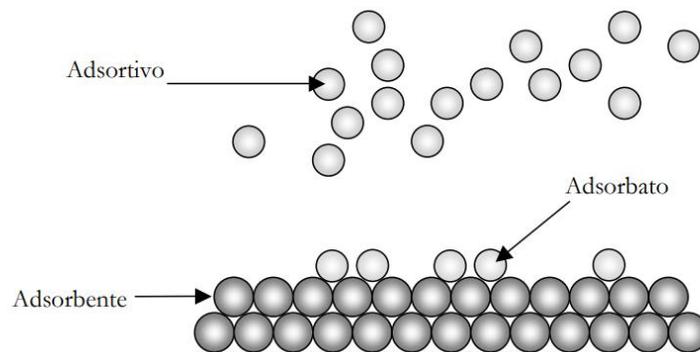
## **1.6 Adsorción.**

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son atrapados o retenidos en una superficie en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. Es decir, la adsorción es un proceso en el cual, por ejemplo, un contaminante soluble (adsorbato) es eliminado del agua

mediante el contacto con una superficie sólida (adsorbente). El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción. (R. Brant, 1993)

Según la definición dada por la IUPAC, la adsorción se define entonces como: el incremento en la concentración de una sustancia en la interfaz de un condensado y una capa líquida o gaseosa debido a la operación de las fuerzas de superficie.

En la figura 1 se ejemplifica el fenómeno de adsorción.



**Fig 1. Imagen representativa del proceso de adsorción**

En el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato llegan desde afuera de las partículas de adsorbente y se difunden dentro de las partículas para ocupar completamente los sitios de adsorción. Dependiendo de la estructura del adsorbente, diferentes mecanismos de difusión son los dominantes en el proceso, y algunas veces compiten o cooperan entre ellos.

También es posible definir la adsorción como la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. La adsorción a diferencia de la absorción (rellenado de los poros de un sólido) es un fenómeno superficial, el adsorbato se acumula en la superficie del sólido debido a las interacciones existentes entre la superficie y el adsorbato.

Esta adherencia de las sustancias adsorbidas sobre la superficie sólida debe atribuirse al campo de fuerzas moleculares que se crean en la superficie del sólido. Las fuerzas de adsorción pueden clasificarse en:

- Enlaces del tipo Van der Waals que son del origen de la adsorción física (fisisorción)

- Enlaces de valencia o covalencia que son del origen de la adsorción química (quimisorción)

**Fisisorción.** - La adsorción física es un fenómeno reversible que resulta de las interacciones intramoleculares débiles en los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato en solución. Las interacciones pueden ser electrostáticas de los siguientes tipos: ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo. Las interacciones de Van der Waals son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas debidas a interacciones dipolares y comprenden los siguientes tipos de fuerzas: dipolo permanente-dipolo permanente, dipolo permanente-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo inducido. Estas últimas fuerzas llegan a ser más débiles y también son conocidas como fuerzas de dispersión de London. Las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y se pueden mover libremente en la superficie.

**Quimisorción.** - la adsorción química se debe a una interacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Se caracteriza por involucrar generalmente enlaces químicos, este tipo de adsorción suele ser irreversible; el calor de adsorción es muy alto y muy similar al de una reacción química. La adsorción química suele ser muy específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente (Sun, 2011)

El mecanismo dominante depende también del sistema adsorbato-adsorbente en cuestión, así como de las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso, como la temperatura y la concentración (Susuki, 1990).

## Comparación entre fisisorción y quimisorción

<b>Fisisorción</b>	<b>Quimisorción</b>
Calores de adsorción bajos usualmente en el rango de 20-40 kJ/mol	Calores de adsorción altos en el rango de 40-400 kJ/mol
La fuerza de atracción es la fuerza de Van der Waals	Las fuerzas de atracción son enlaces químicos
Generalmente se lleva a cabo a temperaturas bajas y disminuye al aumentar la temperatura	Se lleva a cabo a altas temperaturas
Es reversible	Es irreversible
Se relaciona con la facilidad de licuefacción del gas	El grado de adsorción generalmente no se relaciona a la licuefacción del gas
No es muy específico	Es altamente específico
Forma capas multi-moleculares	Forma capas mono-moleculares
No se requiere energía de activación	Requiere de energía de activación

Tabla 1. Diferencias entre fisisorción y quimisorción

El proceso de adsorción consta de una serie de etapas. Cuando el fluido pasa alrededor de la partícula en un lecho fijo, el soluto primero se difunde desde el volumen del fluido hacia toda la superficie exterior de la partícula. Luego, el soluto se difunde desde el interior del poro hasta la superficie de este. Por último, el soluto se adsorbe sobre la superficie.

La acumulación por unidad de área es pequeña; por consiguiente, se prefieren los sólidos altamente porosos con áreas internas muy grandes por unidad de volumen. Generalmente las superficies son irregulares y las energías de enlace son debidas básicamente a las fuerzas de van der Waals.

### 1.7 Equilibrio de adsorción

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente. Las isotermas de adsorción, se pueden clasificar atendiendo a seis tipos (figura 2). Esta clasificación fue propuesta por Brunauer y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad

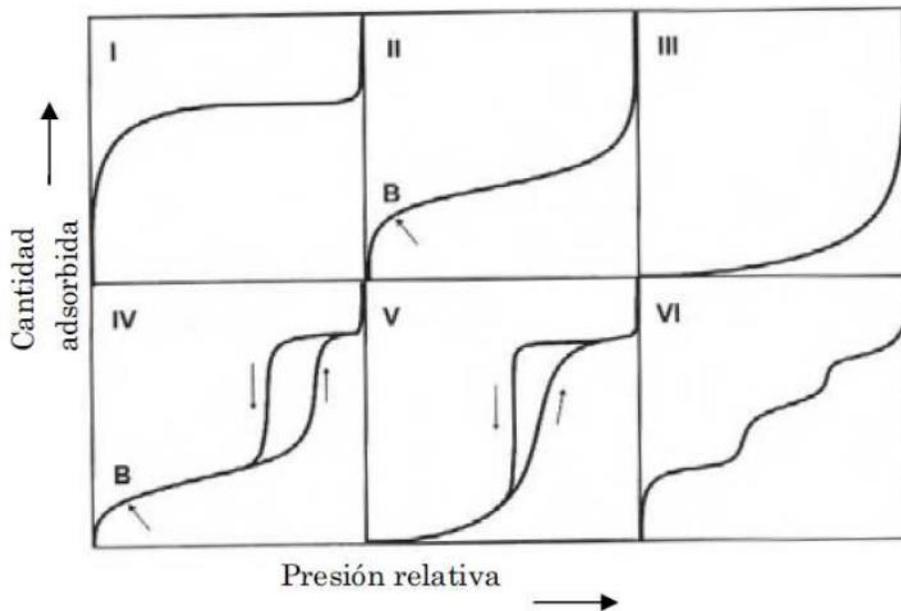
es la recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Cuando el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar la estructura porosa de los materiales, se suele utilizar la adsorción de gases a su temperatura de ebullición a presión atmosférica (nitrógeno a 77 K, argón a 87 K o  $CO_2$  a 273 K). De esta forma, el grado de condensación del gas en la fase adsorbato hace que se refleje de una forma muy directa la estructura del sólido (Jiang, 2005).

Utilizando la clasificación de Brunauer, se pueden inferir las características de los materiales porosos atendiendo a la forma de la isoterma, según los seis tipos antes mencionados:

1. La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Las isotermas de este tipo corresponden a sólidos microporosos. El límite de adsorción está determinado, en mayor extensión, por el volumen accesible frente al tamaño de poro.
2. La isoterma de tipo II es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macroporoso. Representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B señalado en la Figura 1, indica el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa.
3. La isoterma de tipo III es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.
4. La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión

relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos

5. La isoterma de tipo V se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.
6. La isoterma de tipo VI representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse, por ejemplo, en la adsorción de argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado.



**Fig 2. Clasificación de isotermas según la IUPAC**

**Tomado de** (Romero, 2015)

Existen diversas teorías implicadas en el análisis del equilibrio de adsorción. La forma más sencilla de representar el equilibrio de adsorción es suponer que para concentraciones muy bajas de adsorbato en la superficie del adsorbente, las moléculas de adsorbato son independientes unas de otras. De esta forma, se puede

asumir que la fase adsorbida, que se presenta diluida, se comporta como un gas ideal bidimensional, pudiéndole ser aplicada la ley de los gases ideales para el caso particular de un sistema no volumétrico. En este caso, se puede establecer la proporcionalidad entre la extensión de la adsorción y la concentración o la presión parcial del adsorbato en el límite de llenado cero, lo que al final se reduce a la ley de Henry. En el siguiente apartado se describirán las características principales de aquellas que tienen mayor relevancia histórica o uso habitual.

- **Ecuación de Langmuir.** representa adecuadamente ciertos casos de quimisorción y ha sido de especial relevancia para el desarrollo de posteriores modelos de fisorción. Los fundamentos de esta teoría se basan en la teoría cinética de los gases. Así, se supone que el adsorbente dispone de un número finito de sitios de adsorción, estando parte de ellos ocupados por moléculas de adsorbato y otra parte libres. La velocidad de adsorción depende de la presión y del número de sitios libres, mientras que la velocidad de desorción es dependiente del número de sitios ocupados. El estado de equilibrio se obtiene cuando ambas velocidades de adsorción y desorción se igualan, para cierto valor de presión y proporción de sitios libres. No se consideran las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato, por tanto, se puede establecer el valor de la energía del proceso de forma independiente al grado de llenado del adsorbente. En la ecuación de Langmuir,  $K$  es la constante del equilibrio de este proceso. Cuando el adsorbente se ha saturado de adsorbato, la cantidad que recubre su superficie corresponde al llenado de la monocapa,  $n^m$  (Langmuir, 1916).
- **Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET).** considera el llenado de los poros por adsorción en múltiples capas de adsorbato. En el trabajo original de estos autores se ampliaba la teoría cinética de Langmuir a la formación de un número infinito de capas adsorbidas en una superficie, generando una isoterma tipo II. De forma análoga a la teoría de Langmuir, se consideró que las moléculas adsorbidas en la primera capa (monocapa), actuaban como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así

sucesivamente, de forma que se aplica la teoría cinética de los gases para cada una de las capas adsorbidas, alcanzándose en cada caso el equilibrio para ciertos valores de presión y grado de recubrimiento de la capa anterior. Se hicieron dos aproximaciones relevantes: considerar que la energía implicada en la adsorción en la segunda y sucesivas capas era igual a la de condensación de un vapor, y que el espesor de la multicapa para una presión relativa igual a la unidad era infinito. En la expresión final de la isoterma BET se incluye un parámetro,  $C$ , relacionado con la energía molar de adsorción. Al ser consideradas las propiedades de las capas siguientes a la primera como si se tratara de una fase líquida, y suponerse igual la energía asociada a cada una de ellas, la estimación que se puede hacer de la energía de adsorción a partir de la variación del valor del parámetro  $C$ , no resulta realista (Brunauer, 1938)

- **n-BET.** Es una extensión del modelo BET conocida como la isoterma BDDT que incluye un parámetro que contabiliza el número de capas adsorbidas y en la que se asigna directamente el calor de adsorción; pero la ecuación resultante es un modelo complicado que apenas se utiliza. Si el número de capas en la adsorción se presenta limitado, la ecuación de BET se puede modificar para que tenga en cuenta esto último (Gregg, 1982).
- **Fowler y Guggenheim.** Es una modificación de la ecuación de Langmuir, que tiene en cuenta las interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato. Estas interacciones se contabilizan a partir de un parámetro para la energía de interacción y del número de moléculas más próximas con las que se permite la interacción. Este modelo se ha utilizado para la obtención de la distribución de la energía de adsorción. Los resultados de modelización de la adsorción no mejoran mucho respecto de los obtenidos a partir de la isoterma de Langmuir (Rouquerol, 1999)

Existen además una serie de ecuaciones empíricas para el ajuste de datos de adsorción:

- **Modelo de Freundlich.** tiene en cuenta aquellos comportamientos no lineales entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión parcial de la fase fluida; por tanto, propone una relación lineal entre las funciones logarítmicas de  $n$  y  $p$ . Además, no establece un valor límite de la cantidad adsorbida según aumenta la presión. Este modelo no reproduce correctamente los datos de sistemas confinados a baja temperatura o a presión elevada.
- **Isoterma de Sips.** También conocida como modelo de Freundlich generalizado Este modelo fue propuesto para aumentar el grado de ajuste de los datos experimentales que presentan un valor límite de la cantidad adsorbida, se propuso un modelo híbrido entre la isoterma de Langmuir y la de Freundlich. al igual que el modelo de Freundlich, no se reduce a la ley de Henry para el límite de presión cero (Gregg, 1982)
- **Ecuación de Toth.** Una variante empírica de la isoterma de Sips que sí reproduce el límite de presión cero al tiempo que establece un valor asintótico de la cantidad adsorbida para valores de presión próximos a la saturación.

En la figura 3 se muestran las ecuaciones que describen los diferentes modelos de adsorción

Nombre	Ecuación	Observaciones
Ley de Henry	$n = K_H \cdot p$	$K_H$ , constante de Henry
Langmuir	$n = \frac{K_L \cdot n^m \cdot p}{1 + K_L \cdot p}$	$n^m$ , llenado de monocapa
BET	$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n^m \cdot C} + \frac{C-1}{n^m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$	$C \propto \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ $E_1$ , energía adsorción $E_L$ , energía condensación
n-BET	$\frac{n}{n^m} = \frac{C \cdot (p/p_0)}{1 - p/p_0} \cdot \frac{1 - (L+1) \cdot (p/p_0)^L + L \cdot (p/p_0)^{L+1}}{1 + (C+1) \cdot (p/p_0)^L + C \cdot (p/p_0)^{L+1}}$	$L$ : número de capas
Fowler-Guggenheim	$n/n^m = \frac{K \cdot p \cdot \exp(c \cdot \varepsilon_{an} \cdot (n/n^m)/k_B \cdot T)}{1 + K \cdot p \cdot \exp(c \cdot \varepsilon_{an} \cdot (n/n^m)/k_B \cdot T)}$	$\varepsilon_{an}$ , energía interacciones laterales $c$ , nº de interacciones $K = K^0 \cdot \exp(-U/k_B T)$
Freundlich	$n = D \cdot p^b$	$D, b$ , parámetros empíricos
Sips	$n/n_L = \frac{(k \cdot p)^{1/m}}{1 + (k \cdot p)^{1/m}}$	$n_L$ , capacidad de adsorción límite $m$ , parámetro empírico
Toth	$n/n_L = \frac{p}{(b + p^m)^{1/m}}$	$n_L$ , capacidad de adsorción límite $m$ , parámetro empírico $b$ , parámetro empírico

**Fig 3. Ecuaciones representativas de los modelos de equilibrio de adsorción**

Tomado de (Romero, 2015)

## 1.8 Materiales Adsorbentes

Al ser la acumulación de adsorbato por unidad de superficie muy pequeña, la adsorción se suele llevar a cabo en materiales porosos, de elevada superficie específica y volumen de poros, disponiendo así de una elevada capacidad de adsorción. La superficie específica  $a_s$  de un material poroso se define como la superficie de la estructura porosa del material sumada con la superficie externa de las partículas de adsorbente, por unidad de masa de este. El volumen de poros  $V_p$  de un adsorbente es el volumen de adsorbato que puede retener por unidad de masa. Ambos parámetros están relacionados con el tamaño de poro  $d_p$  que posea el material. Se pueden fabricar adsorbentes con un área superficial interna

(superficie específica) desde los  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , hasta valores de este parámetro  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ , aunque los materiales que suelen aplicarse en la práctica en adsorción tienen una superficie específica entre  $300$  y  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dependiendo del tamaño de poro del material adsorbente se distinguen diferentes mecanismos de adsorción: interacción muy favorecida en el caso de microporos, condensación capilar en los mesoporos y condensación de vapores en los macroporos. Las características principales de un material que son evaluables en su uso como adsorbente son: la capacidad de adsorción, la selectividad hacia determinados adsorbatos, su facilidad de regeneración, la cinética de adsorción, la compatibilidad con la totalidad de los componentes de la corriente, sus propiedades mecánicas y su coste.

1. La capacidad de adsorción es una de las características más importantes de un adsorbente. Se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. La capacidad de adsorción se relaciona directamente con la superficie específica del material y con su volumen de poros, así como con el tamaño de poro promedio del material. Este parámetro establece el coste de la operación de adsorción, pues determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria, y por tanto su coste, como el volumen del equipo o dispositivo de adsorción (columna o tanque).
2. La selectividad es el cociente entre la capacidad de adsorción de un componente y la correspondiente a otro en una mezcla dada. De esta forma, la selectividad representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente. Desde un punto de vista práctico, la selectividad relativa de un compuesto  $i$  respecto de otro  $j$ ,  $S_{ij}$ , se define como el cociente de sus relaciones molares en las fases adsorbida y fluida:

$$S_{ij} = \frac{X_i/X_j}{Y_i/Y_j}$$

donde  $x$  es la fracción molar en la fase adsorbida e  $y$  es la fracción molar en la fase fluida

Otra forma de evaluar la selectividad consiste en la relación de las pendientes de las isothermas individuales para valores bajos de concentración o presión parcial, es decir se expresa mediante el cociente de las constantes de Henry para el equilibrio gas o líquido-sólido:

$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$$

3. La regenerabilidad de un adsorbente es la capacidad de mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización. La regeneración de un adsorbente se puede llevar a cabo mediante la elución de un disolvente que tenga mayor afinidad que el adsorbente por el adsorbato; este proceso se conoce como regeneración química. También puede hacerse por calefacción mediante un gas inerte o haciendo vacío. Es frecuente el uso de ciclos de presión y temperatura, integrando en un sistema continuo las etapas de adsorción y desorción
4. La cinética de transferencia de materia se relaciona directamente con la resistencia al transporte en las zonas interarticulares. Resulta muy relevante, pues controla el tiempo de un ciclo en los procesos de adsorción en lecho fijo. En general, la velocidad del proceso de adsorción queda determinada por la difusión interna. Para solventar problemas difusionales se puede hacer uso de un tamaño de partícula inferior, pero este tipo de soluciones suele conllevar un aumento de la pérdida de carga del sistema, lo que en última instancia afecta notablemente al coste de operación. A veces, suele ser más efectivo aumentar la cantidad de adsorbente y mantener el tamaño de partícula.
5. Respecto de las propiedades mecánicas, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica, si éste se va a utilizar en un lecho fijo, y una buena resistencia a la abrasión, en el caso de adsorbentes para lechos móviles, fluidizados o tanques agitados.

Para ciertos adsorbentes resulta determinante el uso de un agente aglomerante que confiera estas propiedades a las partículas del adsorbente. Los adsorbentes se pueden fabricar a partir de materiales naturales y artificiales, y se pueden destacar: los tamices moleculares de tipo zeolítico, la alúmina activada, el gel de sílice, los adsorbentes poliméricos, las arcillas, el carbón activado, los tamices moleculares de carbono y, más recientemente, los adsorbentes mesoporosos silíceos y carbonosos, los nanotubos de carbono y otros adsorbentes de nueva generación, como son los Metal Organic Frameworks (MOF) o las Periodic Mesoporous Silicas (PMO) (Romero, 2015)

## **1.9 Adsorbentes inorgánicos**

### **Gel de sílice.**

Este adsorbente se fabrica tratando con ácido una solución de silicato de sodio y luego secándola. Tiene un área superficial de 600 a 800  $m^2/g$  y un promedio de diámetro de poro de 20 a 50 Å. Se utiliza principalmente para deshidratar gases líquidos y para fraccionar hidrocarburos.

### **Alúmina activada.**

Para preparar este material se activa el óxido de aluminio hidratado calentándolo para extraer el agua. Se usa ante todo para secar gases y líquidos. Las áreas superficiales fluctúan entre 200 y 500  $m^2/g$  con un promedio de diámetro de poro de 20 a 140 Å.

### **Zeolitas tipo tamiz molecular**

Estas zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que forman una red cristalina abierta que tiene poros de uniformidad precisa. Por tanto, el tamaño uniforme del poro es diferente al de otros tipos de adsorbentes que tienen una gama de tamaños de poro. Las diversas zeolitas tienen tamaños de poro que van de cerca de 3 a 10 Å. Las zeolitas se usan para secado, separación de hidrocarburos y de mezclas y muchas otras aplicaciones.

## **Materiales adsorbentes carbonosos**

### **Carbón activo.**

Éste es un material microcristalino que proviene de la descomposición térmica de madera, cortezas vegetales, carbón, etc., y tiene áreas superficiales de 300 a 1200  $m^2/g$  con un promedio de diámetro de poro de 10 a 60 Å. Las sustancias orgánicas generalmente adsorben carbón activo. La preparación del carbón activo consta de dos etapas: una primera de carbonización del material de partida seguida de otra de activación (apertura de poros) del material carbonizado. De forma general, cualquier material carbonoso es susceptible de ser el punto de partida para la preparación del carbón activo. Las propiedades del material de partida y las condiciones del proceso de activación determinaran en gran medida las propiedades del material adsorbente final. La etapa de carbonización del material de partida comienza con una granulación de la materia prima y secado de la misma a unos 200° C. La posterior carbonización implica la descomposición por pirolisis, en condiciones de vacío y a una temperatura de 800° C, del producto secado. El resultado de la pirolisis es un material compuesto por anillos hexagonales de átomos de carbono que forman estructuras planas, denominadas microcristales.

### **Tamices moleculares de carbono**

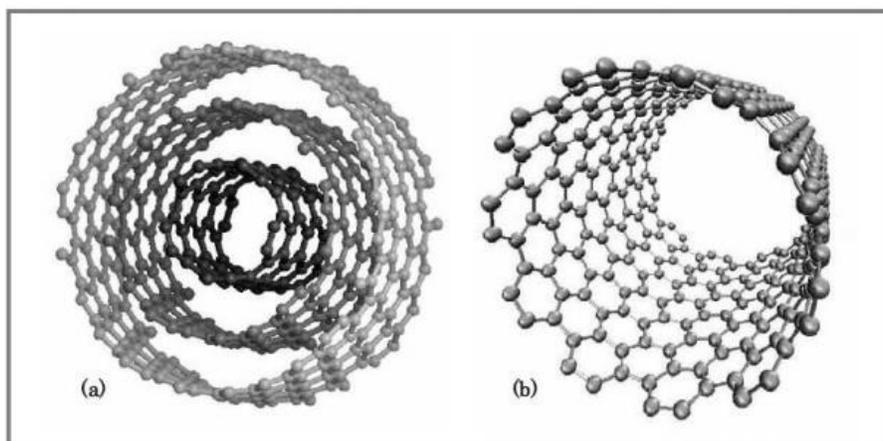
Son materiales carbonosos con una estrecha distribución de tamaños de poro (0,4-0,9 nm) y por tanto presentan la ventaja de ser adsorbentes microporosos frente al carbón activo, que posee además meso y macroporosidad. Existen varios métodos para la obtención de este tipo de materiales. Uno de ellos consiste en la carbonización de polímeros, como el cloruro de poli vinilideno, la celulosa o la cascara de coco. En la actualidad no se suele utilizar por razones económicas. Normalmente, para su obtención, se utiliza un tratamiento del carbón activo que consiste en el revestimiento de la boca de los poros con un polímero carbonizado a altas temperaturas, o bien por craqueo de hidrocarburos sobre un carbón. Este método consigue una reducción en el tamaño de los poros por deposición de coque

## Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se pueden describir como una o varias láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas, dando lugar a nanotubos de una pared (Single Wall Carbon NanoTube o SWCNT) o de pared múltiple (MultiWall Carbon NanoTube o MWCNT), como se muestran en la Figura 4.

Existen principalmente tres técnicas de síntesis de nanotubos de carbono: descarga por arco, ablación láser y deposición química de vapor. La descarga por arco crea nanotubos mediante vaporización por arco de dos varillas de carbono enfrentadas por sus extremos y separadas una distancia de aproximadamente 1 mm, en una atmosfera de gas inerte (helio o argón) a baja presión (50-700 mbar).

La síntesis por deposición química de vapor se lleva a cabo incorporando una fuente de carbono en la fase gaseosa y utilizando una fuente de energía, que puede ser un plasma, para transmitir energía a la molécula de carbono. Las fuentes habituales de carbono en este proceso son el metano, el monóxido de carbono y el acetileno. La fuente de energía se utiliza para romper la molécula fuente de carbono en átomos de carbono reactivos. Estos se difunden hacia un sustrato que se mantiene caliente y suele estar recubierto por un catalizador (que suele ser una varilla de un metal de transición como el Ni, Fe o Co). Sobre este sustrato se enlazan los átomos de carbono. La elección del metal de transición dirige la síntesis hacia estructuras de tipo SWCNT o MWCNT (Sinnot, 1999)



*Fig. 4, Nanotubos de carbono (a) MWCNT y (b) SWCNT*

## **Polímeros o resinas sintéticas.**

Se fabrican polimerizando dos tipos principales de monómeros. Los que se generan a partir de compuestos aromáticos como el estireno y el di-vinilbenceno se usan para adsorber compuestos orgánicos no polares de soluciones acuosas. Los que provienen de esteres acrílicos se utilizan para solutos más polares en soluciones acuosas. El adsorbente que más se suele usar en las máquinas de adsorción es el gel de sílice como la sustancia más común y también carbón activo, alúmina y zeolitas, pero en menor medida (Fernandez, 2014)

### **1.10 Factores que afectan la adsorción en fase líquida**

La adsorción en fase líquida se debe a las interacciones entre los solutos en solución y los grupos funcionales en la superficie del adsorbente sólido. Los principales factores que afectan a la adsorción son los siguientes:

- Las propiedades de textura del adsorbente tales como área específica, diámetro promedio de los poros y volumen de los poros; las propiedades fisicoquímicas del adsorbente tales como la carga de la superficie, concentraciones y tipos de sitios activos (complejos superficiales); y la composición química del adsorbente, entre otros.
- Las características químicas y físicas del adsorbato, entre éstas destacan el tamaño de la molécula, polaridad, solubilidad, composición química y concentración del adsorbato en la solución.
- Las características de la fase líquida, tales como pH, temperatura, fuerza iónica y polaridad.

## 1.11 Materiales Porosos

Los materiales porosos han abarcado numerosas áreas de investigación debido a las diversas aplicaciones que se pueden lograr con ellos. Estos materiales son usados como adsorbentes, sistema de intercambio iónico, separación de compuestos y como catalizadores o soportes catalíticos. Aunque los sólidos porosos poseen una variada composición, ellos tienen en común el espacio accesible en el interior de su estructura.

Los sólidos porosos son clasificados por la IUPAC por su diámetro en el tamaño de poro. Materiales con un diámetro de poro pequeño aproximadamente de 2 nm se denominan microporos, poros en un rango mayor de 50 nm son macroporos y poros con un rango comprendido entre 2 a 50 nm son mesoporos.

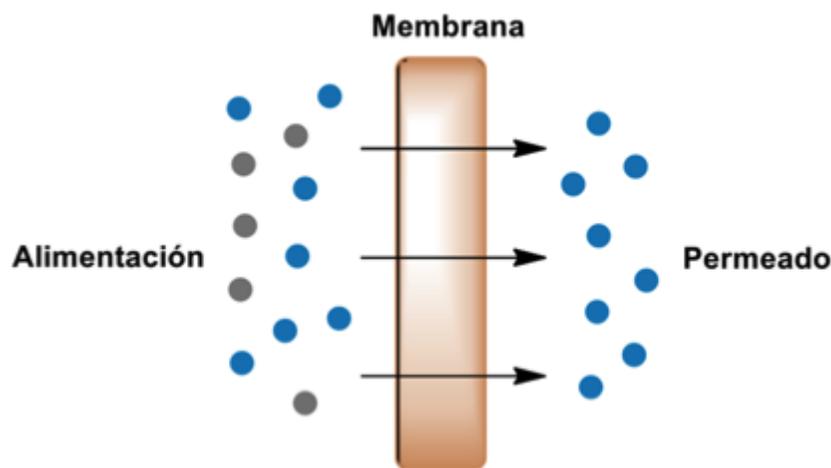
Una subcategoría de materiales porosos consiste en materiales cuya red estructural se compone de una matriz de aluminosilicato, dentro de las cuales, las zeolitas comprenden un amplio rango. (Bergna, 1994)

En uso, un material poroso usualmente estará en contacto con una fase fluida que es un gas (vapor) o un líquido. Si bien los sistemas de gas / sólido son ampliamente estudiados, se ha prestado menos atención a los fenómenos de adsorción que involucran líquidos y porosos, a diferencia de los sólidos no porosos; el logro lento del equilibrio a menudo dificulta los estudios de inmersión. Por lo tanto, los poros rara vez están vacíos; Las características de un adsorbato particular \* dentro de los poros dependerán en gran medida de la temperatura y el tamaño de los poros. Se puede realizar una demarcación aproximada pero conveniente entre los fenómenos de adsorción en los que los efectos de la superficie dominan el comportamiento del adsorbato, y los fenómenos capilares en los que el líquido dentro de los poros es lo suficientemente amplio (ancho) para que las energías libres de superficie y de volumen sean importantes. El tipo de fuerzas intermoleculares que operan en cualquier sistema serán en última instancia responsables de sus propiedades. (Boucher, 1976)

## 1.12 Membranas

El término membrana designa un sistema sólido o líquido, cuyo espesor es muy pequeño comparado con su superficie y que separa dos fases macroscópicas verificando un control selectivo de la transferencia de materia y energía entre ellas. Existen dos formas por las cuales los componentes de las fases pueden pasar a través de la membrana 1) mediante disolución en una cara de la membrana y posterior liberación en la otra. 2) pasando a través de poros, que forman parte de la estructura interna de la membrana. En cualquier caso, el proceso está controlado por las propiedades tanto de la membrana como de las disoluciones en contacto con ellas. Las propiedades de la membrana que más influyen en este proceso de permeación o transporte son: el espesor; la solubilidad de las especies permeantes en la membrana, la carga eléctrica sobre la superficie de la membrana y su densidad, cuando se tratan de permeantes cargados el ancho y la tortuosidad de los poros; la carga y la movilidad de los iones transportados en ellos.

El transporte másico a través de una membrana puede ser debido a la difusión de las moléculas de las fases externas o a un flujo convectivo provocado por un campo eléctrico o por un gradiente de concentración, temperatura o presión, actuando separada o simultáneamente (Mengual, 1989).



*Fig. 5, Representación de una membrana*

### **1.12.1 Clasificación de las membranas**

Según el espesor, que puede variar entre 10 nm y 1 cm las membranas se clasifican en gruesas o delgadas. Se denominan delgadas a aquellas que tienen un espesor macroscópico (superior al micrómetro) en cuanto a las delgadas, presentan espesores comparables con dimensiones moleculares.

En cuanto a su estructura, las membranas pueden ser porosas y compactas. En el primer caso como su nombre lo indica el transporte se realiza mediante poros existentes en la membrana, mientras que en las membranas compactas el permeante o sustancia transportada debe pasar a través del material que la constituye

Una membrana puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica en su estructura, neutra o cargada (carga positiva, negativa o ambas). Una membrana se nombra homogénea, cuando toda ella participa en el proceso de permeación de una sustancia, mientras que en una heterogénea el componente activo que propicia el proceso de transporte está anclado sobre un soporte adecuado (membranas sólidas). Se les denomina membranas simétricas a aquellas que exhiben las mismas características fisicoquímicas en cualquier parte de las mismas; las membranas asimétricas están constituidas por la yuxtaposición de dos o más membranas simétricamente diferentes (Mengual, 1989).

### **1.13 Estructuras Metal-Orgánicas (MOF)**

Las estructuras metálicas-orgánicas por sus siglas en inglés MOF se consideran una clase de compuestos que consiste en iones metálicos o grupo de ellos coordinados por un ligante orgánico que forman estructuras de una, dos o tres dimensiones. Los MOFs son una subclase de los polímeros de coordinación y una de sus principales características es la presencia de poros.

Definiéndolos de una manera estricta, los MOFs son una red de coordinación con ligantes orgánicos que contienen espacios potenciales. A su vez, una red de coordinación es definida como un compuesto de coordinación que se extiende a través de entidades de coordinación repetitivas en dos o tres. dimensiones (Batten, 2013)

La presencia de los ligantes orgánicos y los metales que los conforman junto con el extraordinario grado de variabilidad de los componentes orgánicos e inorgánicos de sus estructuras convierten a las MOFs en un candidato ideal en aplicaciones

relacionadas con energías limpias, significativamente como el almacenamiento de gases (hidrógeno y metano) y como adsorbentes de alta capacidad para satisfacer diversas necesidades de separación. (Zhou H., 2012).

### **1.14 Estructuras Zeolíticas de Imidazol (ZIF), una subclase de MOF**

Las estructuras Zeolíticas de imidazol (ZIF) son parte de una clase de MOFs. La presencia de los ligandos orgánicos en la estructura de estas MOFs les brinda funciones químicas que pueden ser usadas para diversas aplicaciones como separaciones enantioselectivas, sensores químicos, adsorción, entrega de medicamentos, etc. Las ZIFs que exhiben estructuras semejantes a las zeolitas están formadas por un metal tetraédrico enlazado a ligandos de imidazol. Se ha reportado que las ZIFs presentan estabilidad química y térmica, cosa que es inusual para la mayoría de las MOFs. (McCarthy, 2010). Las ZIFs están compuestas de iones de metales de transición coordinados tetraédricamente. (Fe, Co, Cu, Zn) conectados por ligandos orgánicos de imidazol. Las estructuras tridimensionales en estas estructuras consisten en cationes (M) de metales tetraédricos como el  $Co^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , los cuales están unidos a los ligandos de imidazol (Im) mediante enlaces coordinados. El ángulo entre los cationes y el imidazol (M-Im-M) es similar al ángulo de enlace Si-O-Si ( $145^\circ$ ) en las zeolitas. (Melgar-Aceituno, 2015).

### **1.14 Características de los sitios metálicos no coordinados en las estructuras ZIF**

En los complejos de los metales de transición, en general, y en particular en los compuestos organometálicos, el metal que se encuentra como átomo neutro o como catión, está rodeado de ligandos (constituidos a su vez de un solo átomo o por un grupo de átomos), con los que está enlazado formando el conjunto un poliedro. El metal se encuentra en el centro del poliedro y los ligandos, en sus vértices. Las formas geométricas más comunes son las octaédricas (seis lados) y la tetraédrica y la cuadrada plana (cuatro enlaces).

Para comprender la química de estos compuestos es fundamental tener en cuenta que el metal de transición para formar los enlaces con los ligandos utiliza orbitales *d* así como orbitales *s* y *p* más próximos en energía. Esos enlaces pueden formarse:

a) por la combinación de un orbital del metal y un orbital del ligando, aportando cada uno un electrón; b) Por la combinación de un orbital vacío del metal (ácido de Lewis) con un orbital lleno del ligando (base de Lewis); por la combinación de un orbital lleno del metal (base de Lewis) y un orbital vacío del ligando (ácido de Lewis). Hay que considerar que los metales de transición además de orbitales *d* parcialmente llenos pueden poseer orbitales *d* llenos o vacíos y así, un ligando tiene también orbitales llenos o vacíos y podrá unirse por un doble enlace al metal. (Esteban, 2017) La presencia de estos iones metálicos no coordinados, a los cuales se les denominan sitios metálicos activos, en las estructuras ZIF favorece su utilización como medio adsorbente.

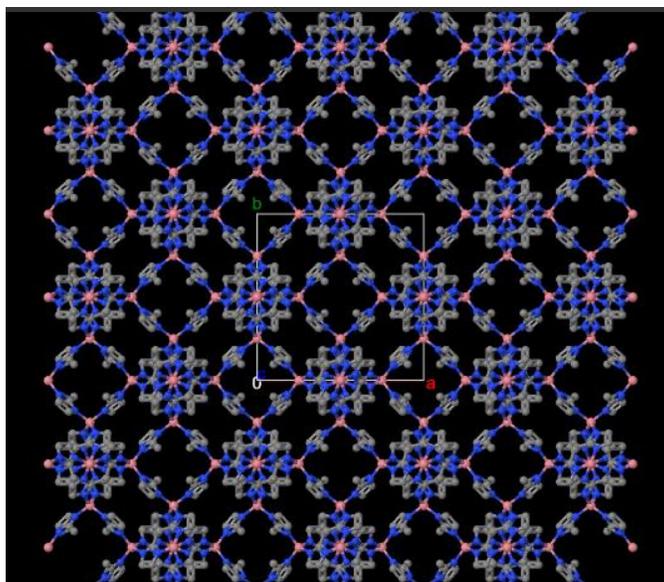
### **1.15 ZIF-67**

Las estructuras zeolíticas de imidazol mejor conocidas como ZIF-67 están compuestas por iones metálicos ( $Co^{2+}$ ) y un compuesto orgánico (2-metilimidazol). En estas estructuras los grupos de coordinación de ( $Co^{2+}$ ) que desempeñan un papel en las unidades de construcción secundarias están coordinados por átomos de hidrógeno y enlazados por el 2-metilimidazol. Su estructura tiene una simetría de cristal cúbico y los parámetros de celda unitaria ( $a=b=c$ ) son de 16.9589 Å. Con una estructura altamente estable, el ZIF-67 y sus derivados han sido investigados para un gran número de aplicaciones, como adsorción de gases, separación molecular, electroquímica, catálisis, entre otras (Guihao Z., 2018).

Cabe mencionar que el parámetro de red hace referencia a la distancia constante de las celdas unitarias o "dimensión de cada celda" con respecto a su estructura cristalina, por eso en una cúbica se tiene  $a=b=c$ . Las estructuras o redes en tres dimensiones generalmente tienen tres parámetros de red, *a*, *b* y *c*.

Los iones de  $Co^{2+}$  del ZIF-67 no se pueden involucrar en ninguna otra reacción o interacción con agua o grupos hidroxilo porque la coordinación de cuatro fuertes ligandos de imidazol descarta cambios en la coordinación o en el estado de valencia. (Li X., 2015)

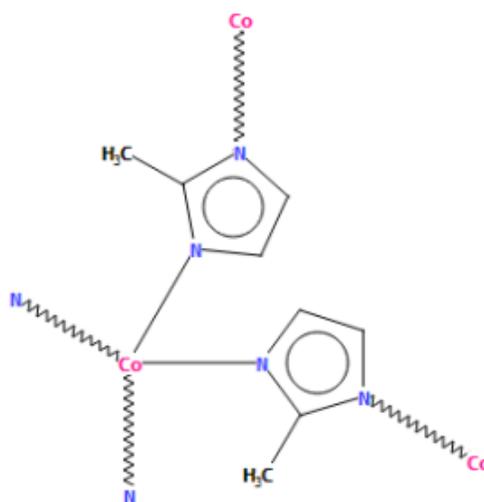
En la imagen 6, se muestra la estructura del ZIF-67. En donde se puede observar la coordinación de los iones de cobalto, la conformación de la red y poro



**Fig 6. Estructura del ZIF-67 3x3x3**

**tomado de** (The Cambridge Crystallographic Data Centre, 2019)

A continuación, en la figura 2 se muestra la estructura química del ZIF-67



**Fig 7. Estructura química del ZIF-67**

**Tomado de** (The Cambridge Crystallographic Data Centre, 2019)

### **1.15.1 Características importantes en la síntesis de membranas ZIF**

Algunas de las características más importantes de las membranas ZIF de alto rendimiento son la continuidad de poro (interconectividad), la ausencia de defectos en la estructura y una buena adherencia al sustrato de la superficie. Las diferentes aplicaciones de las ZIFs y su funcionamiento adecuado son afectadas por varios factores como la orientación de la membrana, composición química del soporte, proceso de activación y el espesor de la membrana (Melgar-Aceituno, 2015).

### **1.16 Efectos del soporte**

La selección del soporte es muy importante durante la síntesis de las membranas ZIF. Los soportes de cerámica y los poliméricos han sido descritos como los más comunes para la síntesis de estas membranas, sin embargo, los soportes de cerámica son los más usados.

Los soportes cerámicos exhiben una estabilidad mecánica y química excelente, la cual permite su uso en procesos que implican altas temperaturas. Los distintos tipos de soportes cerámicos que se han usado para la síntesis de membranas ZIF incluyen la  $\alpha$ -alúmina,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  y  $SiO_2$ . El óxido de titanio es un buen sustituto que promueve la nucleación heterogénea; pero su uso resulta más caro y el material más frágil. El uso de  $\alpha$ -alúmina ofrece una excelente estabilidad mecánica, lo cual permite su extenso uso en la síntesis de membranas ZIF y por esta razón se prefiere como materia para el soporte. Sin embargo, se ha descrito la elaboración de soportes que combinan la estabilidad mecánica de la  $\alpha$ -alúmina y una capa delgada de óxido de titanio.

Otra alternativa para promover la nucleación heterogénea es la modificación del soporte. De hecho, los soportes de  $\alpha$ -alúmina se modifican con ligandos orgánicos para la síntesis de membranas ZIF, con polímeros o una capa de  $ZnO$  para funcionar como la fuente del catión metálico (Melgar-Aceituno, 2015).

### **1.17 Efectos en la modificación de la superficie del soporte**

La nucleación heterogénea es difícil de lograr en soportes sin modificar. Una estrategia para promover la nucleación es la modificación de la superficie de los soportes, para lo cual existen distintas metodologías. Por ejemplo, los ligandos de imidazol suelen usarse para modificar los soportes y obtener enlaces covalentes fuertes entre el ligando orgánico y el soporte. En adición, el 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) también es usado para modificar los soportes cerámicos. El uso del APTES ha demostrado que realiza un efecto aglutinante entre el soporte y la capa de la membrana, esto durante la síntesis de las membranas ZIF-22.

El 3-aminopropiltriétoxissilano actúa como un ligando covalente entre la membrana y el soporte porque sus grupos etoxi reaccionan con los grupos hidroxilo de  $Al_2O_3$  en la superficie de los soportes. Como resultado la nucleación y el crecimiento de los cristales ocurre en sitios donde los ligandos están presentes (Melgar-Aceituno, 2015).

### **1.18 Efectos de los desprotonadores y de los solventes**

Una buena integración de los cristales en las membranas ZIF es requerida para obtener una continuidad de poro. Para lograr esto, usualmente se incluyen bases a la solución precursora de la membrana para incrementar el pH de la solución y promover la desprotonación completa de los ligandos de imidazol, el cual permite el crecimiento de las membranas en todas las direcciones. El formiato de sodio es el desprotonador que más se utiliza y su uso fue propuesto por primera vez por (McCarthy, 2010), quienes investigaron a gran detalle el papel del formiato de sodio en la síntesis de membranas ZIF-8, demostrando que este compuesto y las sales de zinc forman una capa de  $ZnO$  en los soportes de  $\alpha$ -alumina, la cual actúa como sitios de nucleación para la cristalización de las membranas y como una fuente adicional de Zn. (Melgar-Aceituno, 2015).

Después de que la nucleación heterogénea se realiza, el formiato de sodio sirve como un desprotonador para obtener una buena integración de las membranas ZIF-8. De igual manera el hidróxido de amonio se ha utilizado como promotor para

la desprotonación del 2-metilimidazol y promotor de la nucleación en la síntesis de membranas ZIF-8 y ZIF-67 (Yan-Shuo, 2010).

Los tres solventes más usados en la síntesis de membranas ZIF incluyen la N,N-dimetilformamida (DMF), el metanol y el agua. La selección del solvente adecuado para sintetizar satisfactoriamente el tipo de membrana deseado se considera una tarea difícil. Actualmente se buscan nuevas alternativas para la utilización de solventes amigables con el ambiente. Se ha reportado en varios estudios la síntesis de membranas ZIF-8 y 67 con agua como solvente en la solución precursora (McCarthy, 2010).

### **1.19 Activación de la membrana**

La activación es considerada como un paso crítico durante la síntesis de las membranas ZIF. La activación consiste en remover las moléculas de los solventes que pueden obstruir la membrana, normalmente se realiza con solventes de bajo peso molecular, por ejemplo, el metanol.

Considerando el hecho de que la concentración de moléculas obstructoras en el metanol es cero, una gran concentración de gradiente existirá y entonces la velocidad de la transferencia de masa será mayor. Esta velocidad de transferencia de masa provocará el transporte más rápido de las moléculas que obstruyen la membrana hacia la mayor concentración de metanol, en consecuencia, esto dañará la estructura de la ZIF conduciendo a un pobre rendimiento. Para prevenir esto, (Dong, 2012) propuso el uso de soluciones de N,N-dimetil formamida (DMF) y metanol para la activación de membranas ZIF-78 para disminuir la velocidad de difusión de la DMF. En especial sugiere inicial la activación sumergiendo las membranas en la solución N,N-dimetilformamida-metanol con una baja composición de metanol con la finalidad de reducir la concentración de gradiente de la DMF (Melgar-Aceituno, 2015).

## 1.20 Clasificación de la síntesis de membranas ZIF

- **Crecimiento *in situ***

El crecimiento *in situ* comprende el crecimiento de una membrana ZIF en un soporte poroso el cual no contiene ningún cristal adjunto a sus superficies. Esta técnica se logra sumergiendo el soporte en la solución precursora. Después de una cantidad suficiente de tiempo con una temperatura elevada, la nucleación comienza a realizarse y las ZIF comienzan a crecer en el soporte y la membrana es formada eventualmente. En este tipo de síntesis, la nucleación, el crecimiento y el crecimiento interno de los cristales ocurren al mismo tiempo durante un periodo largo de tiempo. El crecimiento *in situ* puede realizarse soportes modificados y no modificados (Melgar-Aceituno, 2015).

- **Crecimiento *in situ* sobre soportes no modificados**

El crecimiento *in situ* de membranas ZIF sobre soportes no modificados resulta un reto debido a que la nucleación es difícil de lograr y la interacción de la membrana ZIF y el soporte es usualmente pobre. Para evitar esas complicaciones el calentamiento usando microondas se ha introducido con la finalidad de facilitar la nucleación y reducir el tiempo de síntesis a 4 horas o menos.

Especialmente el uso de microondas ha sido reportado en la síntesis de ZIF-8 sobre soportes de óxido de titanio usando metanol como solvente (Melgar-Aceituno, 2015).

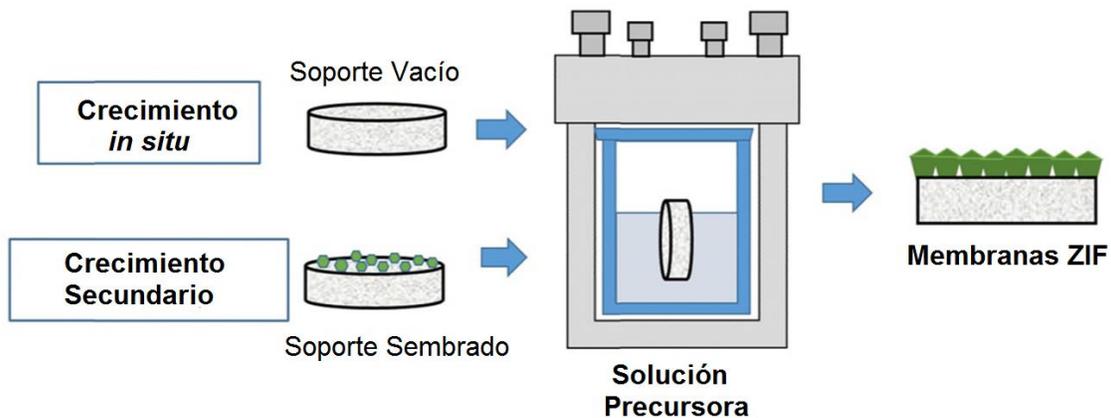
- **Crecimiento *in situ* sobre soportes modificados**

Dada la pobre interacción entre las membranas ZIF y los soportes, la modificación de la superficie es una alternativa como una manera de incrementar la nucleación heterogénea entre los cristales ZIF y el sustrato (soporte). Usualmente la superficie de los soportes es modificada con ligantes orgánicos.

La modificación de los soportes se realiza vertiendo gotas de una solución de metanol y el ligante orgánico sobre la superficie de los soportes de  $\alpha$ -alúmina y posteriormente se calientan a 200°C por 2 horas (Melgar-Aceituno, 2015).

- **Crecimiento Secundario.**

El crecimiento secundario hace referencia a la síntesis de membranas ZIF en soportes que contienen algunos cristales previamente sembrados en los soportes. La mayoría de los cristales pueden ser ligados por tratamientos físicos o químicos. A diferencia de la síntesis *in situ* la nucleación de los cristales y el crecimiento interno no ocurren simultáneamente durante este método. Por otra parte, el crecimiento de la capa de cristales se realiza independientemente del soporte. Dependiendo del modo por el cual los cristales son ligados al soporte, este tipo de síntesis será clasificada como crecimiento secundario sobre soportes con cristales adjuntos vía química o física (Melgar-Aceituno, 2015).



**Fig.8**

**Esquema del proceso de síntesis de membranas ZIF por los métodos de crecimiento *in situ* y crecimiento secundario bajo condiciones solvotermal.** (Melgar-Aceituno, 2015).

**Hipótesis:** La porosidad que exhibe el ZIF-67 y la existencia de sitios metálicos libres de coordinación permiten realizar la adsorción de fluoruros presentes en solución acuosa.

**Objetivo General.**

Evaluar la eficiencia del ZIF-67 como medio adsorbente de fluoruros en solución acuosa.

**Objetivos Particulares.**

- Elaborar una membrana de ZIF-67
- Caracterizar la membrana de ZIF-67
- Determinar el área superficial y el total de gramos en la membrana de ZIF-67.
- Realizar la adsorción de los fluoruros utilizando la membrana de ZIF-67 en un sistema continuo.
- Obtener las concentraciones finales después del tratamiento mediante la técnica de potenciómetro de ion selectivo

## CAPÍTULO II. Metodología

### 2.1 Síntesis de ZIF-67 soportado en $\alpha$ -alúmina

#### Reactivos empleados

- Agua destilada
- Óxido de aluminio  $Al_2O_3$  (99.9% pureza, marca Alfa Aesar)
- 2-metilimidazol (98% pureza, Sigma Aldrich)
- Formiato de Sodio  $COONa$  (bioultra 99% pureza, Aldrich)
- Metanol  $CH_3OH$  (98% pureza, J.T. Baker)
- Cloruro de Cobalto hexahidratado  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (98% pureza, Sigma Aldrich)

#### Materiales

- Vasos de precipitados de 250 mL
- Crisol de porcelana
- Pipeta Pasteur
- Agitador magnético
- Espátulas
- Embudo de separación
- Pipeta volumétrica
- Termómetro
- Tubos de ensayo
- Frascos de vidrio color ámbar

## Equipos

- Balanza analítica
- Parrilla de calentamiento con agitación
- Autoclave
- Sonicador
- Mufla de calentamiento
- Celda térmica
- Controlador de temperatura
- Microscopio electrónico de barrido
- Difractómetro de rayos x de polvos

### 2.1.1 Metodología

Los soportes de  $\alpha$ -alúmina se colocan previamente en una estufa de calentamiento a 200°C durante 30 min. Y durante este tiempo se procede a preparar la solución de ligante con la finalidad de que los cristales vayan depositándose en la superficie del soporte.

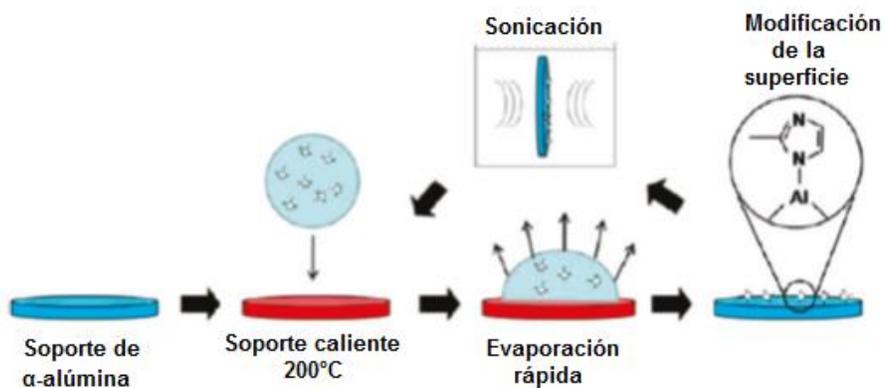
El ZIF-67 usan como ligante el 2-metilimidazol del cual se pesan 3.68 y se disuelven en 50 mL de metanol, se agita y se mantiene a temperatura ambiente.

Una vez que transcurrieron los 30 min. y los soportes se han calentado se vacía con la ayuda de una pipeta Pasteur de 0.5 a 1.0 mL de la solución precursora de ligante cubriendo la totalidad de la superficie del soporte sin sacar el soporte de la estufa, después se deja secando durante 15 min.

Se sacan los soportes de la estufa y se sonicen en metanol 10-20 segundos aproximadamente, con el fin de que el material del ligante que no se haya adherido al soporte se desprenda.

Se colocan los soportes de nuevo a la estufa para que los soportes se sequen y se repite el procedimiento al menos seis veces o hasta que la superficie del soporte exhiba un cambio de coloración a café-oscuro.

La figura 3 ilustra este procedimiento para la modificación de la superficie del soporte.



**Fig. 9**

**Modificación de soporte previo al crecimiento de cristales ZIF.** (McCarthy, 2010)

Para la síntesis del ZIF-67 se prepara una solución de 1.8 gr de Cloruro de Cobalto hexahidratado ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ), 5.19 gr de 2-metilimidazol y 2.87 gr de formiato de sodio disueltos en 80 mL de metanol. La preparación se agita y se mantiene a temperatura ambiente.

Una vez preparada la solución precursora de cristales, el soporte modificado con ligante se coloca en la autoclave de teflón con capacidad de 45 mL a 45° con respecto a la superficie del recipiente y de la superficie del soporte, se vacía la solución precursora.

La autoclave se lleva a la estufa a 120°C durante tres horas. Una vez transcurrido este tiempo la autoclave se retira de la estufa y se deja enfriar gradualmente a temperatura ambiente. Cuando el soporte se enfría se sónica quitar los soportes que no se adhirieron correctamente al soporte. A simple vista es posible observar un brillo sobre la superficie debido a los cristales que forman la membrana.

En la figura 9 se muestra la red cristalina de ZIF-67 soportada en  $\alpha$ -alúmina vista en microscopio óptico.



*Fig. 10*  
*Cristales en la superficie del soporte vistos en microscopio óptico*

### **2.1.2 Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La muestra debe estar seca, y se corta un pequeño pedazo del soporte que contiene el material, en un porta muestra para el SEM se le coloca cinta adhesiva de carbón y se manipula la muestra adhiriéndola a la cinta, se introduce en una bolsa cubriéndola de la humedad para así analizarla en el equipo SEM. (Montesinos, 2013).

### **2.1.3 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos x es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales basado en el fenómeno de la difracción de rayos x por sólidos en estado cristalino.

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo.

El soporte con los cristales de ZIF-67 se colocó dentro del difractor y fue analizado para comprobar la fase cristalina del material, usando como base un difractograma conocido del ZIF-67.

## **2.2 Adsorción de Fluoruros en solución acuosa**

- **Preparación de soluciones de fluoruros:**

### **Reactivos empleados**

- Agua destilada
- Fluoruro de sodio  $NaF$  (grado reactivo, Sigma Aldrich)

### **Materiales**

- Vasos de precipitados de 250, 500 1000 y 2000 mL
- Matraces aforados de 100 y 200 mL
- Agitador Magnético
- Envase de polietileno

### **Equipos**

- Parrilla de agitación
- Potenciometro

Las soluciones de fluoruros se realizaron disolviendo 150, 200 y 250 mg de NaF/L de agua desionizada y almacenados en envases de polietileno en refrigeración.

## **2.2.1 Adsorción de fluoruros**

### **Materiales**

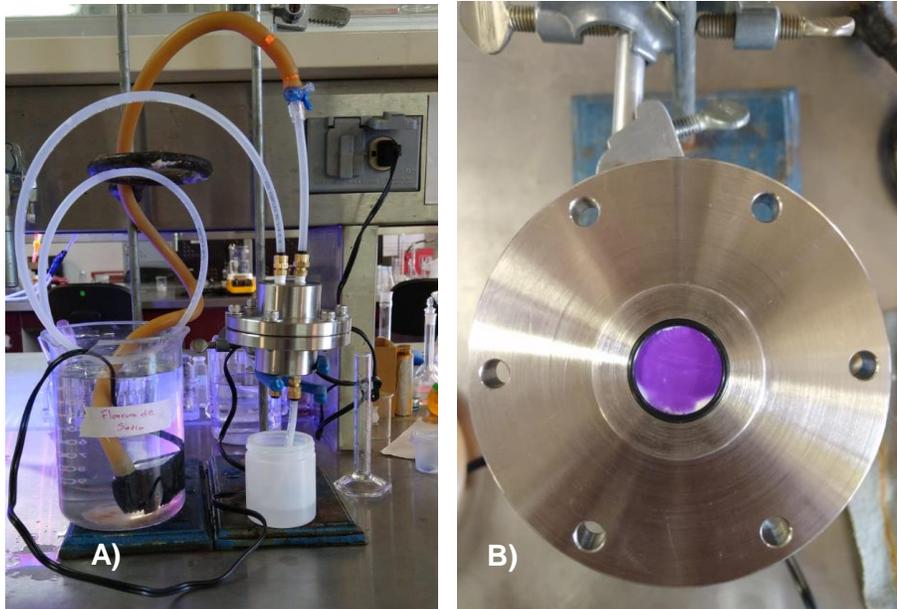
- Vasos de precipitado 500 mL y 1L
- Celda de permeación
- Potenciómetro
- Recipientes de plástico

En orden de evaluar la capacidad de remoción de fluoruro de sodio del ZIF-67, se utilizó un sistema continuo. El ZIF-67 soportado en alúmina se puso en contacto con las soluciones de NaF (150,200 y 250 ppm) acuosas a temperatura ambiente, a pH 7 en una celda con una admisión y una salida. A la celda se conectó un reservorio de 1000mL de muestras circuladas mediante el uso de una bomba con un caudal calculado en 0.09 mL/s. La salida de la celda fue conectada a un recipiente cerrado. Los 1000mL de muestra fueron tratados mediante estas condiciones y colectados en envases de plástico para su análisis. La masa de ZIF-67 utilizado en este estudio como adsorbente se calculó en 0.069 gr.

Todas las soluciones fueron elaboradas utilizando reactivos de grado analítico usando Fluoruro de Sodio y agua desionizada.

La determinación de fluoruros en agua se realizó mediante la metodología descrita en la NMX-AA-077-SCFI-2001 utilizando la técnica de potenciómetro de ion selectivo.

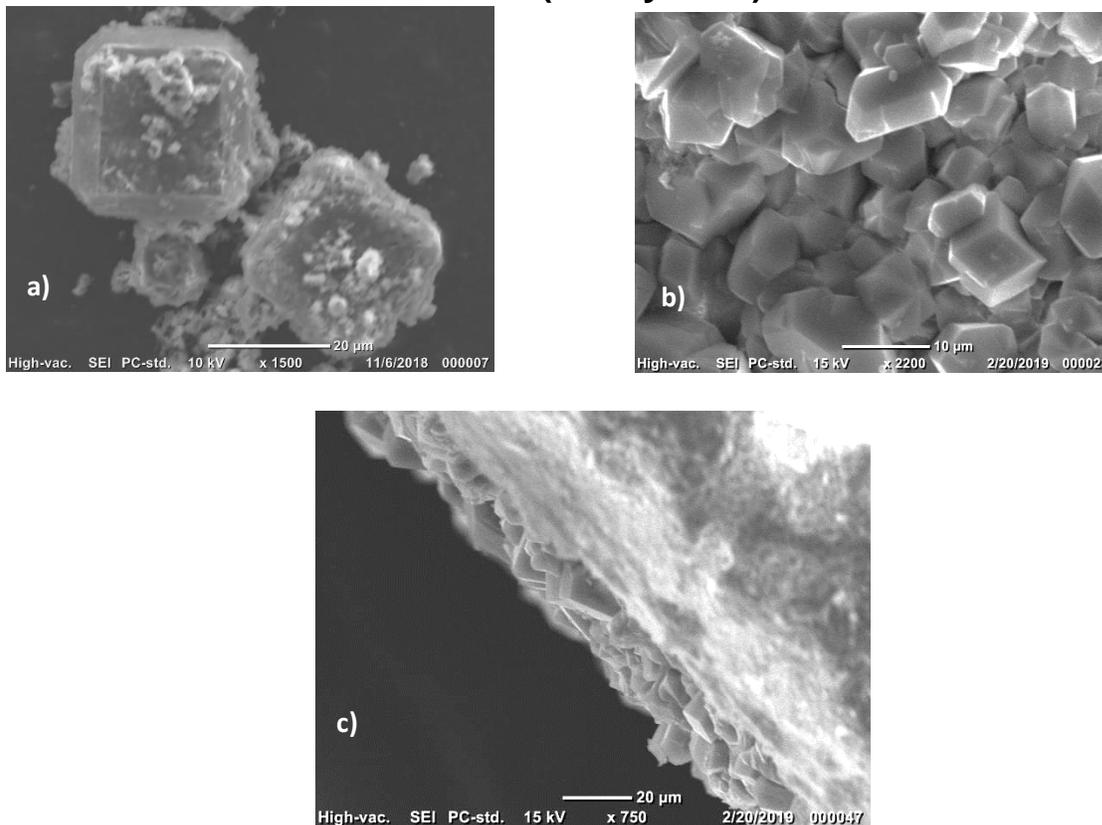
Cada una de las pruebas se realizó por triplicado, reportando en tablas y gráficos cada una de las repeticiones y su promedio.



**Fig. 11. Arreglo experimental para la adsorción de fluoruros en solución acuosa**  
**a) celda de permeación con admisión de muestra problema y salida para muestreo.**  
**b) membrana de ZIF-67 en el interior de la celda de permeación**

## CAPÍTULO III. Resultados y discusiones

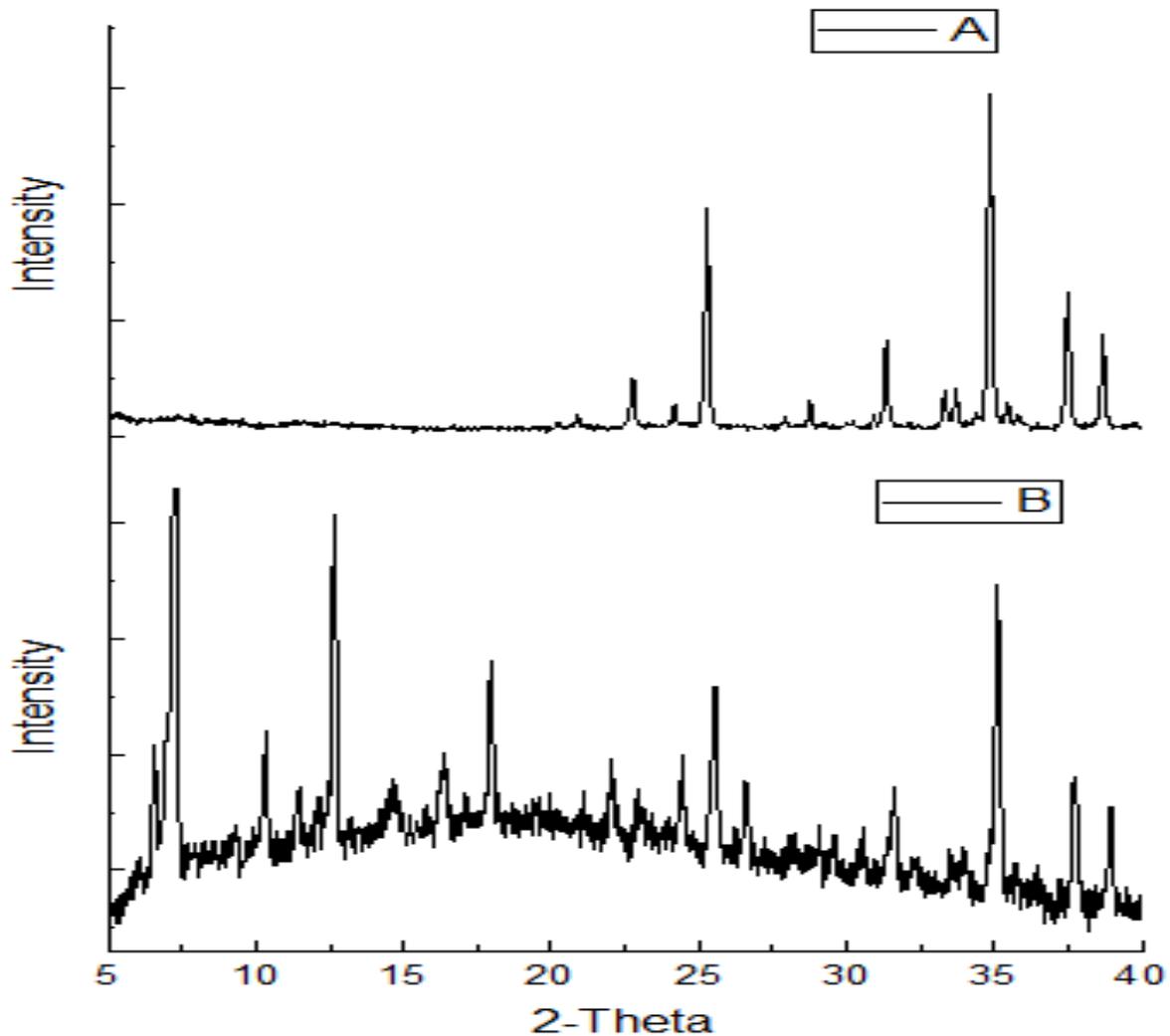
### 3.1 Caracterización del ZIF-67 (SEM y DRX)



**Fig. 12. Imágenes SEM**

**a) Cristales de ZIF-67, b) Membrana de ZIF-67 sobre soporte de  $\alpha$ -alúmina y c) Corte transversal de la membrana de ZIF-67**

En la figura 11 a. Se muestra la morfología del ZIF-67 en la cual se puede apreciar que el material se caracteriza por su forma cúbica tal y como se expuso en el Capítulo I en el apartado dedicado a las características del ZIF-67. Mientras que en la figura 11 b se muestra una membrana de ZIF-67 soportada en alfa-alúmina, en la cual, se distingue la uniformidad de los cristales de ZIF-67 que la conforman, además, de canales bien definidos. En la imagen 10 c se presenta un corte transversal de la misma membrana, donde se puede apreciar como los cristales del ZIF-67 se encuentran anclados al soporte de alúmina.



**Fig. 13. DRX soporte de alfa alumina/ ZIF-67**  
**A) Difractograma de soporte de alfa alumina**  
**B) Difractograma de membrana de ZIF-67 soportada en alfa-alumina.**

En la figura 13 A) se muestra el difractograma del soporte de alfa alumina mientras que en la figura B) se puede apreciar el difractograma de la membrana de ZIF-67 soportada en alfa alumina. Si se pone especial cuidado a los picos del primer difractograma se puede apreciar que en la imagen B) los mismos picos aparecen en la región de 2-Theta pero con una intensidad menor. Esto debido al recubrimiento homogéneo de la membrana de ZIF-67 al soporte de alfa alumina.

## 3.2 Adsorción de fluoruros

### Cálculos

La adsorción que existe entre las dos fases, líquida y sólida; a un determinado tiempo se expresa con la siguiente ecuación

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{W} * V$$

Con la cual se llevó a cabo el cálculo de los resultados provenientes de los análisis de concentraciones, obtenidas durante un periodo de tiempo de 90 min con intervalos de muestreo de 5 min. cada uno.

Donde:  $q_t$  es la cantidad de adsorbato en fase sólida por gramo de adsorbente (mg/g),  $C_0$  es la concentración inicial en fase líquida (mg/L),  $C_t$  la concentración en fase líquida de la solución de adsorbato a un tiempo determinado (mg/L),  $V$  es el volumen de dilución que contiene el adsorbato expresado en (L) y  $W$  es la masa del adsorbente (g).

Por otro lado, se calculó la eficiencia de remoción de fluoruro de sodio utilizando la siguiente ecuación:

$$Y = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

Donde:  $Y$  es el porcentaje de adsorción,  $C_0$  es la concentración inicial en fase líquida (mg/L) y  $C_t$  la concentración en fase líquida de la solución de adsorbato a un tiempo determinado (mg/L)

### 3.2.1 Cinéticas de adsorción del fluoruro de sodio

En las siguientes tablas se presenta la disminución en los valores de las concentraciones en ppm de fluoruro de sodio después de 90 min. a distintas concentraciones iniciales

#### 250 ppm NaF

	1	2	3	Promedio
t min	[NaF] ppm 1	[NaF] ppm 2	[NaF] ppm 3	[NaF] ppm
0	250	250	250	250
5	145	145	149	146.3333333
10	139	143	142	141.3333333
15	137	140	141	139.3333333
20	133	135	139	135.6666667
25	128	127	129	128
30	123	121	120.68	121.56
35	122.6	121	118	120.5333333
40	120	119	116	118.3333333
45	118	117.49	114	116.4966667
50	109	109	105	107.6666667
55	100	98.7	99	99.23333333
60	95	96	94	95
65	83	82	78	81
70	77	75	71	74.33333333
75	64	62	59.6	61.86666667
80	60	59	55	58
85	57	55	52	54.66666667
90	55	52	49.63	52.21

*Tabla 1. Valores en ppm (mg/L) por triplicado de la adsorción de NaF 250 ppm*

### Adsorción de NaF en función del tiempo

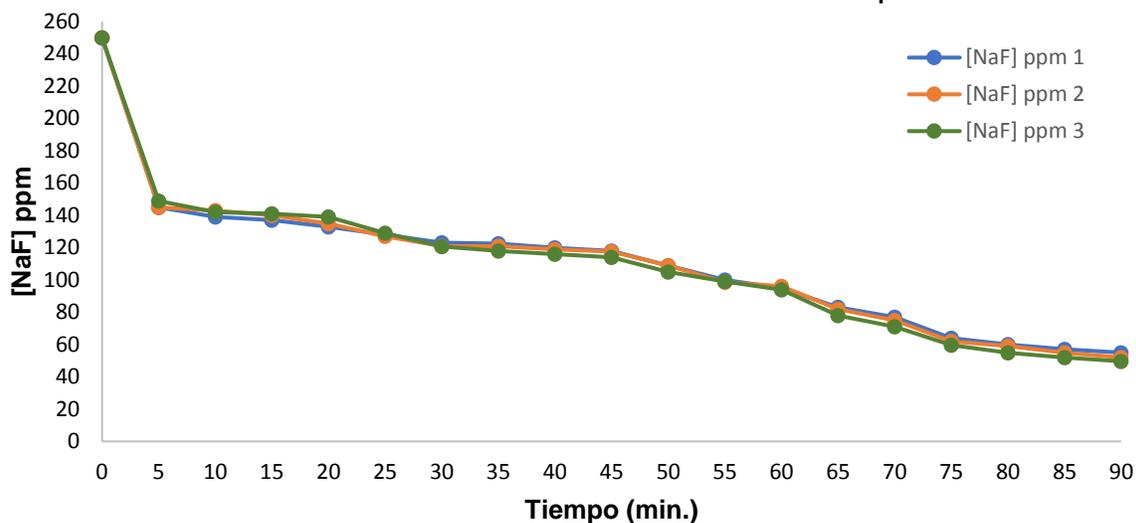


Gráfico 1. Gráfico de dispersión de la repetición por triplicado de la adsorción de NaF a 250 ppm

### Promedio de adsorción de NaF en función del tiempo

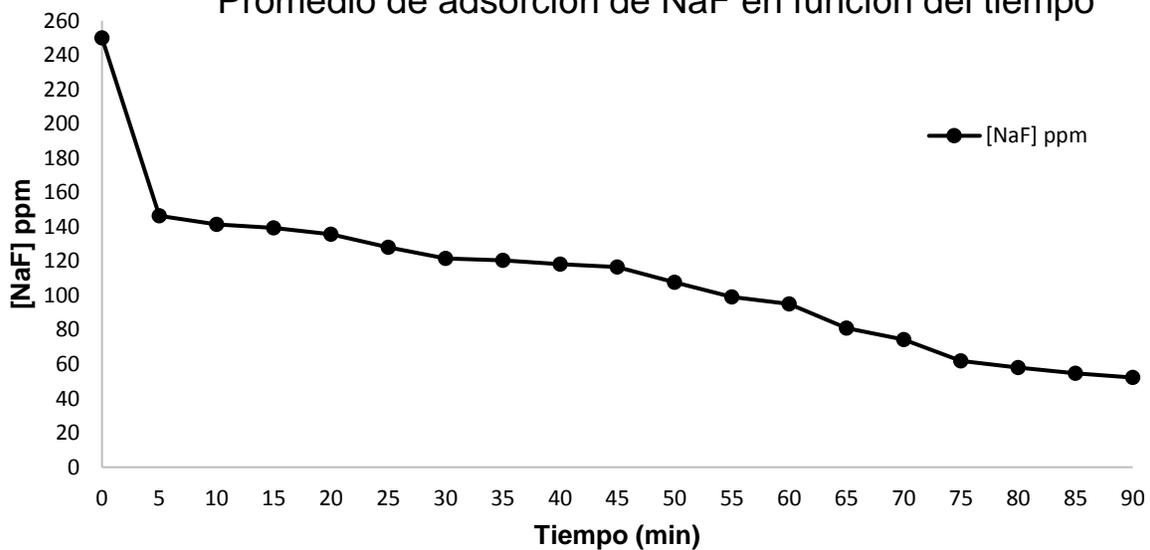
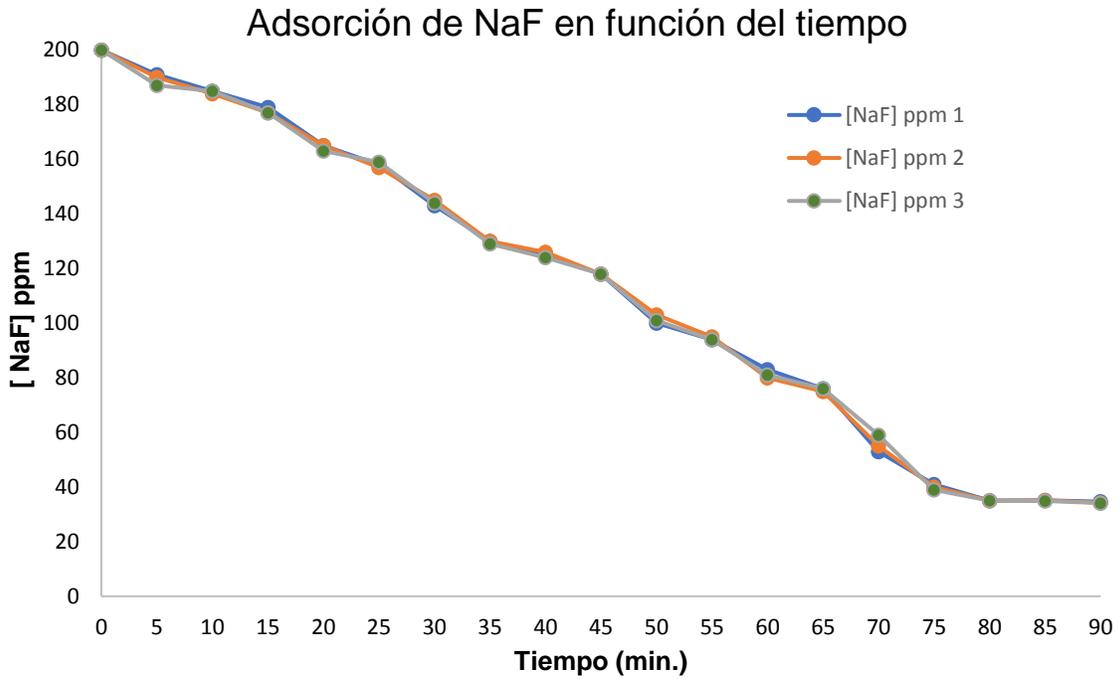


Gráfico 2. Gráfico de dispersión del promedio de las repeticiones de la adsorción de NaF a 200 ppm

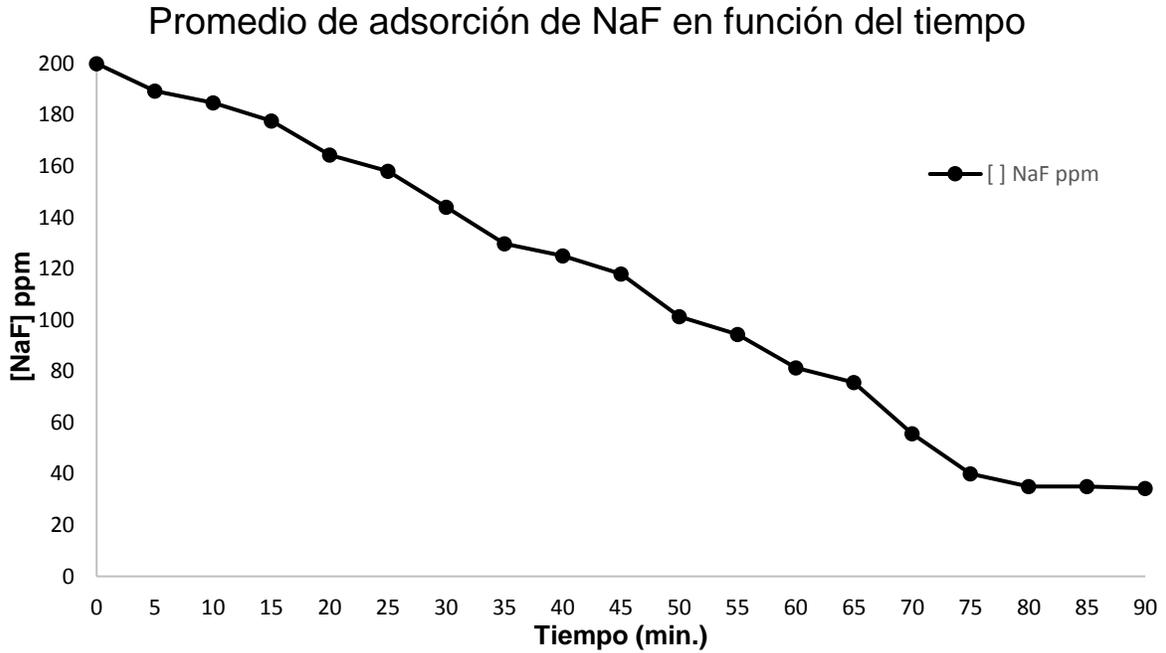
## 200 ppm NaF

	1	2	3	Promedio
t (min)	[NaF] ppm	[NaF] ppm	[NaF] ppm	[NaF] ppm
0	200	200	200	200
5	191	190	187	189.333333
10	185	184	185	184.666667
15	179	177	177	177.666667
20	165	165	163	164.333333
25	158	157	159	158
30	143	145	144	144
35	130	130	129	129.666667
40	125	126	124	125
45	118	118	118	118
50	100	103	101	101.333333
55	94	95	94	94.333333
60	83	80	81	81.333333
65	76	75	76	75.666667
70	53	55	59	55.666667
75	41	40	39	40
80	35	35	35	35
85	35.12	35.1	34.89	35.036667
90	34.65	34.25	34.12	34.34

*Tabla 2. Valores en ppm (mg/L) por triplicado de la adsorción de NaF 200 ppm*



**Gráfico 3. Gráfico de dispersión de la repetición por triplicado de la adsorción de NaF a 200 ppm.**



**Gráfico 4. Gráfico de dispersión del promedio de las repeticiones de la adsorción de NaF a 200 ppm.**

## 100 ppm NaF

	1	2	3	Promedio
t (min)	[NaF] ppm 1	[NaF] ppm 2	[NaF] ppm 3	[NaF] ppm
0	100	100	100	100
5	95	94	92.6	93.8666667
10	87	89	85	87
15	73	74	70	72.3333333
20	64	61	59.36	61.4533333
25	52	50	49.99	50.6633333
30	47	45	42	44.6666667
35	38	34	31	34.3333333
40	26	25	20	23.6666667
45	19.8	18.95	17.41	18.72
50	16	16.58	15.78	16.12
55	13.7	12.96	11	12.5533333
60	10	9	8.61	9.2033333
65	6.7	6.3	6	6.3333333
70	4.69	4.1	3.58	4.1233333
75	2.01	1.95	1.57	1.8433333
80	1.5	1.3	0.96	1.2533333
85	0.79	0.68	0.62	0.6966667
90	0.56	0.5	0.45	0.5033333

*Tabla 3. Valores en ppm (mg/L) por triplicado de la adsorción de NaF 200 ppm*

### Adsorción de NaF en función del tiempo

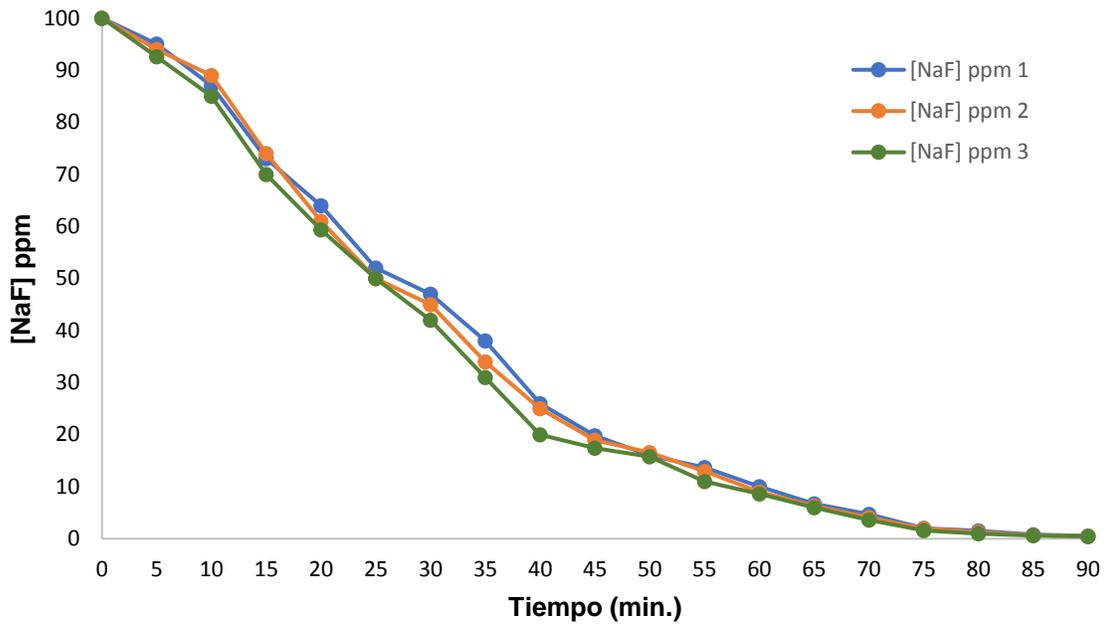


Gráfico 5. Gráfico de dispersión de la repetición por triplicado de la adsorción de NaF a 100 ppm.

### Promedio de adsorción de NaF en función del tiempo

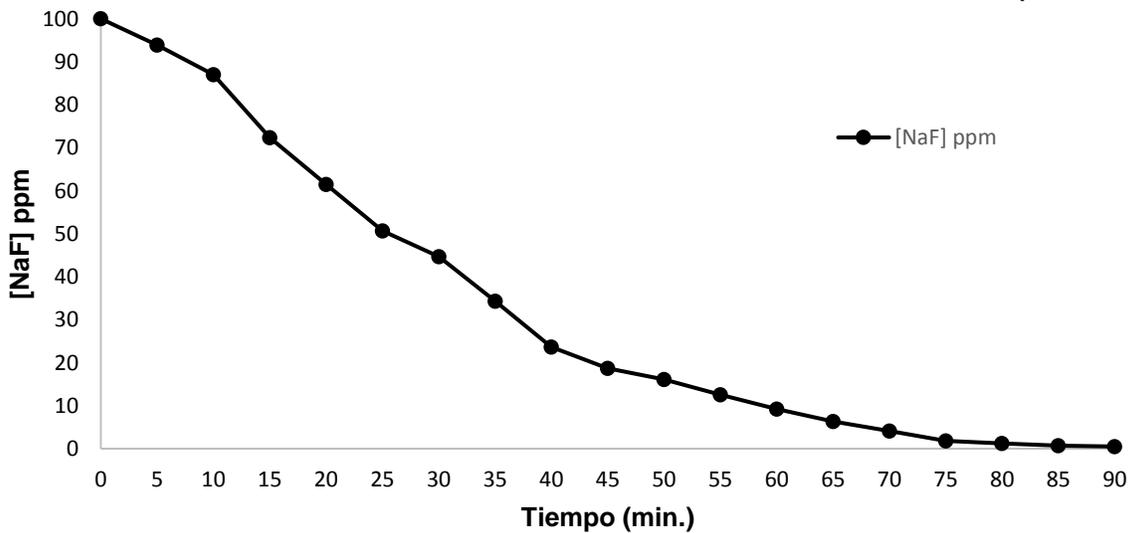
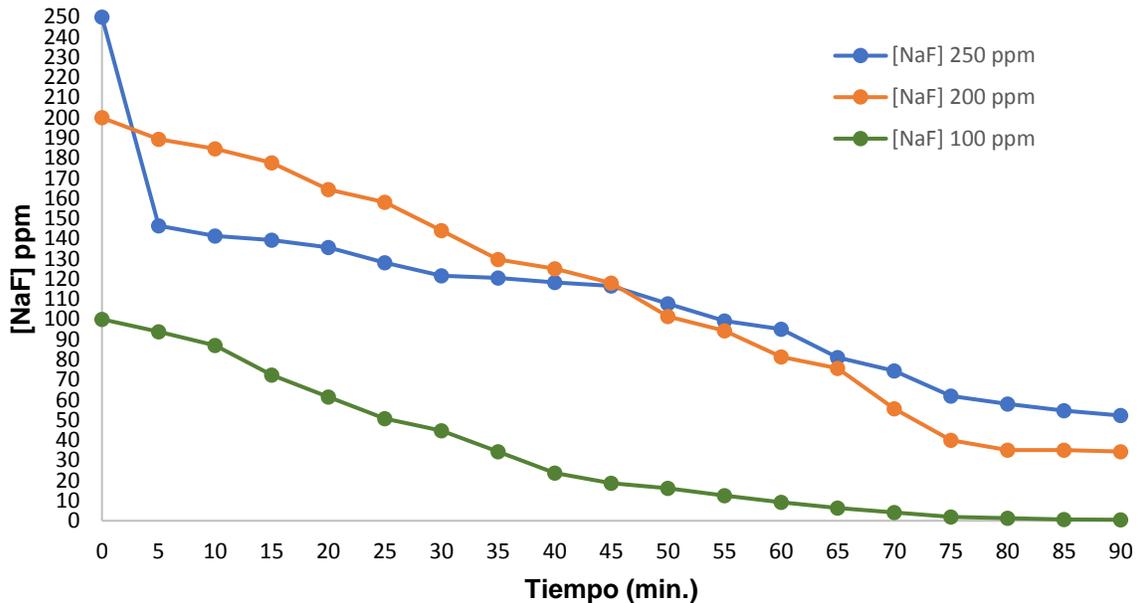


Gráfico 6. Gráfico de dispersión del promedio de las repeticiones de la adsorción de NaF a 100 ppm.

## Adsorción de NaF en función del tiempo



**Gráfico 7. Gráfico de dispersión de la adsorción de NaF a 250,200 y 100 ppm**

En los gráficos 1,3 y 5 se muestran los valores en la remoción de fluoruro de sodio de las repeticiones por triplicado que se realizaron a 100, 200 y 250 ppm usando tres membranas (una para cada concentración). Cabe destacar que las membranas fueron reutilizadas después de ser lavadas con agua desionizada y sonicadas por 15 segundos. Como se puede apreciar, la capacidad de adsorción de cada una de las membranas no cambia significativamente a pesar de ser reutilizada durante los tres ciclos de 90 min.

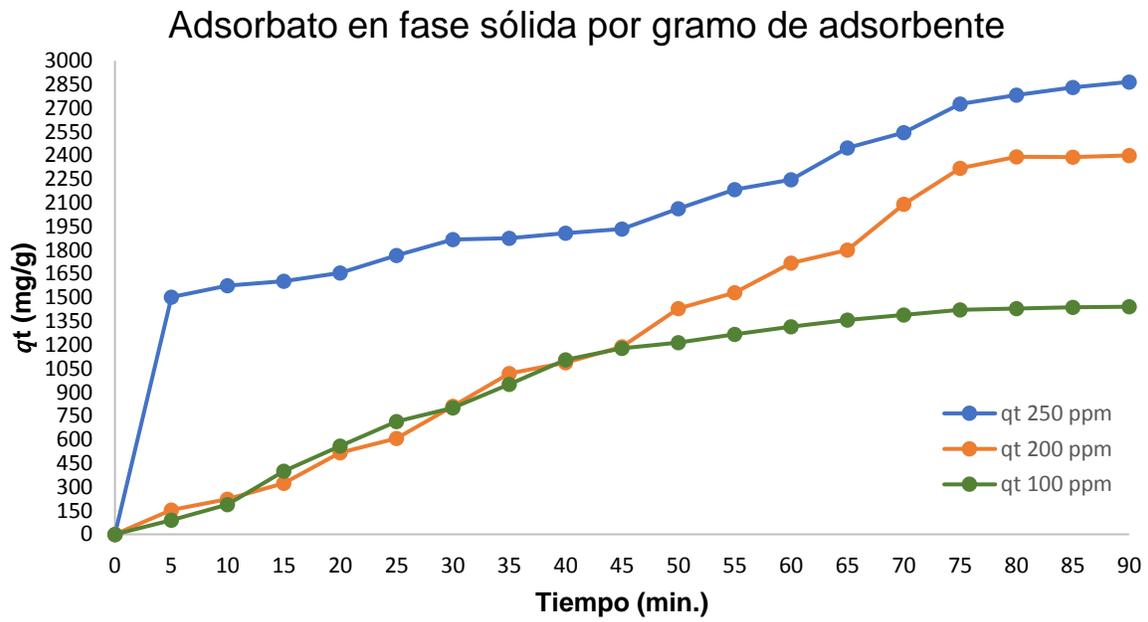
En los gráficos 2,4 y 6 se muestran respectivamente los promedios del triplicado de cada uno de los procesos de adsorción de fluoruro de sodio a 100, 200 y 250 ppm. Mientras que en el gráfico 7 se contrastan las cinéticas de adsorción de cada una de las concentraciones con la finalidad de observar el comportamiento de la adsorción en relación con la concentración inicial de fluoruros.

### 3.2.2 $q_t$ en relación con el tiempo

El cálculo de  $q_t$  es una relación entre los mg de adsorbato en la fase líquida, en este caso el fluoruro de sodio (NaF), que pueden ser absorbidos por gramo de adsorbente ZIF-67. En el gráfico 8 se muestran los valores calculados para las tres concentraciones estudiadas (250,200 y 100 ppm)

t min	qt 250 ppm	qt 200 ppm	qt 100 ppm
0	0	0	0
5	1502.415	154.5894	88.88889
10	1574.879	222.2222	188.4058
15	1603.865	323.6715	400.9662
20	1657.005	516.9082	558.6473
25	1768.116	608.6957	715.0242
30	1867.449	811.5942	801.9324
35	1876.329	1019.324	951.6908
40	1908.213	1086.957	1106.28
45	1934.831	1188.406	1177.971
50	2062.802	1429.952	1215.652
55	2185.024	1531.401	1267.343
60	2246.377	1719.807	1315.894
65	2449.275	1801.932	1357.488
70	2545.894	2091.787	1389.517
75	2726.57	2318.841	1422.56
80	2782.609	2391.304	1431.111
85	2830.918	2390.773	1439.179
90	2866.522	2400.87	1441.981

**Tabla 4. Resultados de la cinética de adsorción para NaF con ZIF-67**



**Gráfico 8. Relación (mg/g) de adsorbato y adsorbente en la adsorción de NaF utilizando ZIF-67**

### 3.2.3 Porcentaje de remoción en relación con el tiempo y $q_t$ 250 ppm NaF

<b>t (min)</b>	<b><math>q_t</math> (mg/g)</b>	<b>% adsorción</b>
0	0	0
5	1502.41546	41.4666667
10	1574.87923	43.4666667
15	1603.86473	44.2666667
20	1657.00483	45.7333333
25	1768.11594	48.8
30	1861.44928	51.376
35	1876.3285	51.7866667
40	1908.21256	52.6666667
45	1934.83092	53.4013333
50	2062.80193	56.9333333
55	2185.02415	60.3066667
60	2246.37681	62
65	2449.27536	67.6
70	2545.89372	70.2666667
75	2726.57005	75.2533333
80	2782.6087	76.8
85	2830.91787	78.1333333
90	2866.52174	79.116

**Tabla 5. Porcentaje de remoción de NaF a 250 ppm vs Tiempo**

## 200 ppm NaF

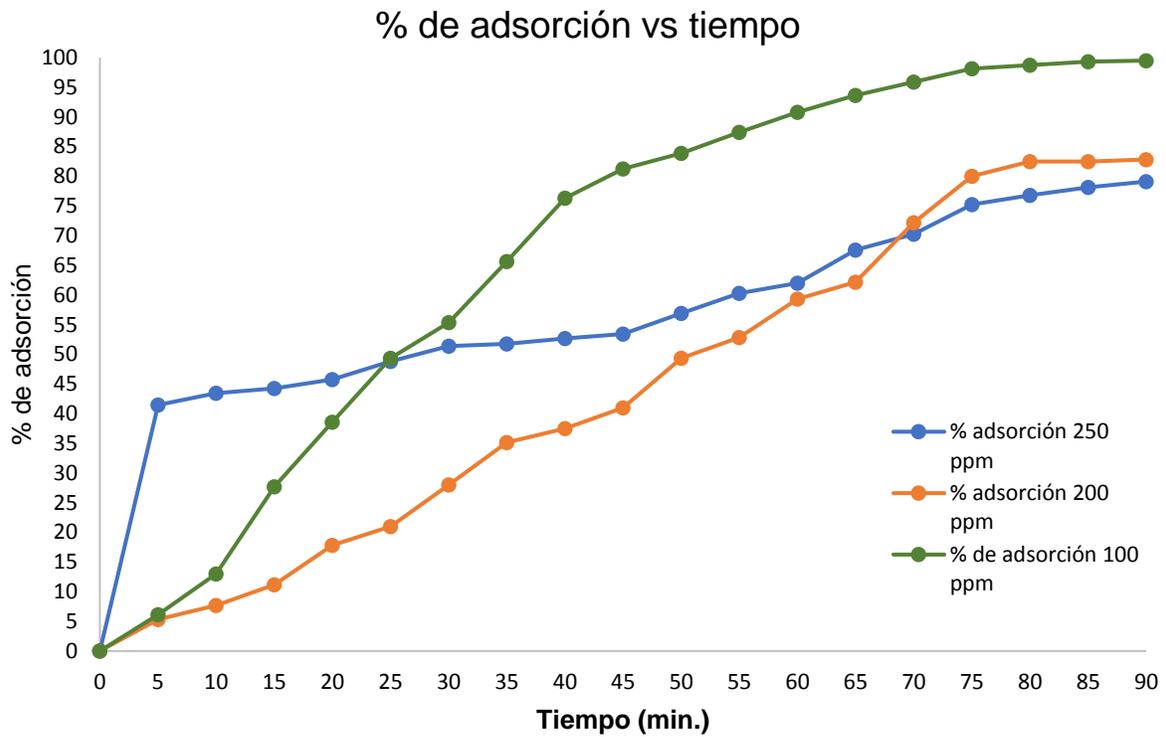
<b>t min</b>	<b><math>q_t</math> mg/g</b>	<b>% adsorción</b>
0	0	0
5	154.589372	5.33333333
10	222.222222	7.66666667
15	323.671498	11.1666667
20	516.908213	17.83333333
25	608.695652	21
30	811.594203	28
35	1019.32367	35.1666667
40	1086.95652	37.5
45	1188.4058	41
50	1429.95169	49.33333333
55	1531.40097	52.83333333
60	1719.80676	59.33333333
65	1801.93237	62.1666667
70	2091.78744	72.1666667
75	2318.84058	80
80	2391.30435	82.5
85	2390.77295	82.4816667
90	2400.86957	82.83

**Tabla 6. Porcentaje de remoción de NaF a 200 ppm vs Tiempo**

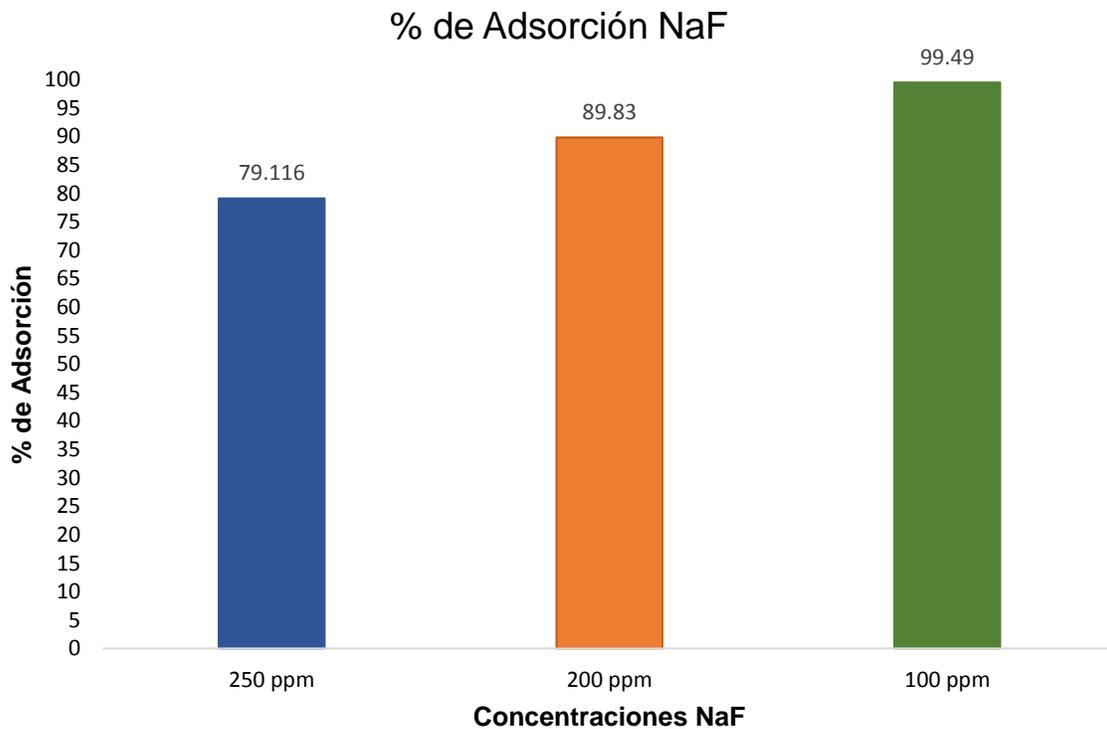
100 ppm

<b>t min</b>	<b><math>q_t</math> mg/g</b>	<b>% adsorción</b>
0	0	0
5	88.8888889	6.13333333
10	188.405797	13
15	400.966184	27.6666667
20	558.647343	38.5466667
25	715.024155	49.3366667
30	801.932367	55.3333333
35	951.690821	65.6666667
40	1106.28019	76.3333333
45	1177.97101	81.28
50	1215.65217	83.88
55	1267.343	87.4466667
60	1315.89372	90.7966667
65	1357.48792	93.6666667
70	1389.51691	95.8766667
75	1422.56039	98.1566667
80	1431.11111	98.7466667
85	1439.17874	99.3033333
90	1441.98068	99.4966667

**Tabla 7. Porcentaje de remoción de NaF a 100 ppm vs Tiempo**

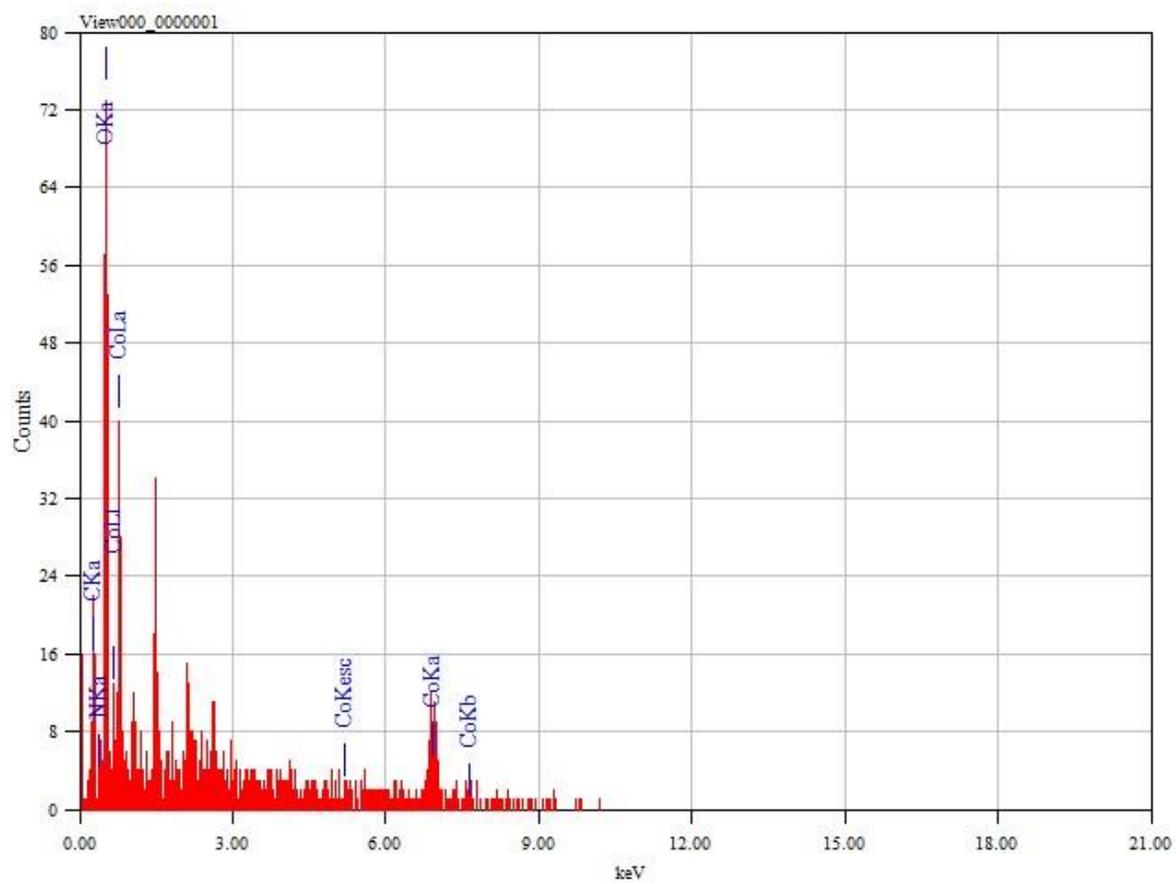


**Gráfico 9. Porcentaje de adsorción vs tiempo a concentraciones 250, 200, 100 ppm**

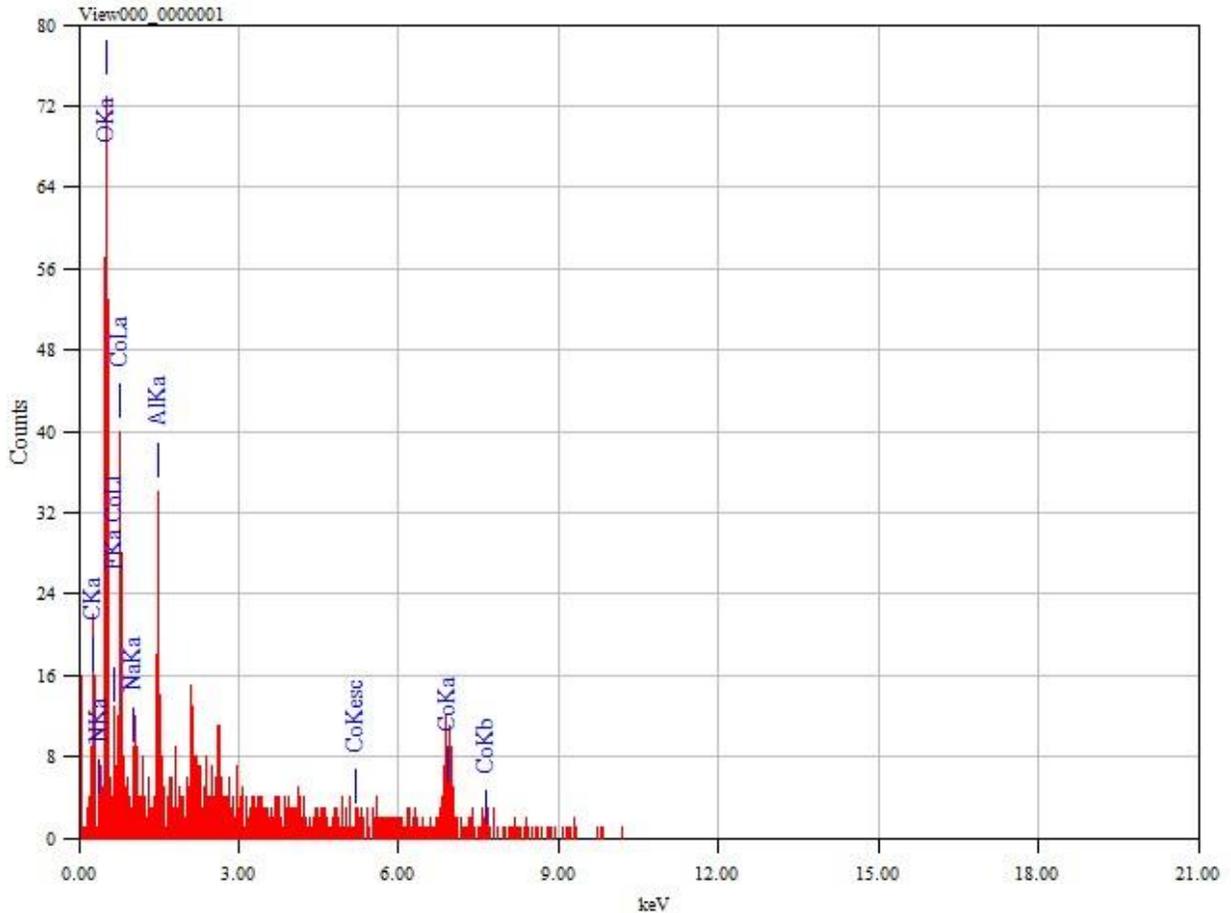


**Gráfico 10. Representación del porcentaje de adsorción para cada una de las concentraciones de NaF**

### 3.3 Análisis micro elemental SEM-EDS

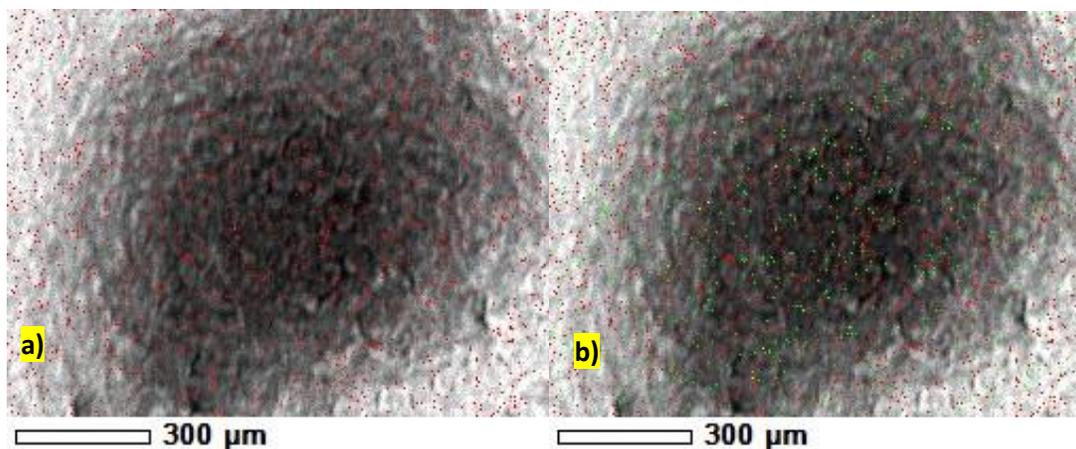


**Fig. 14. Espectro EDS**  
**Análisis micro elemental de la membrana de ZIF-67 antes de la adsorción**



**Fig. 15. Espectro EDS**  
**Análisis micro elemental de la membrana de ZIF-67 después de la adsorción**

El análisis EDS se utilizó para determinar la composición elemental en la superficie de la membrana antes y después de la adsorción. En la figura 14 se puede apreciar que se detectó oxígeno, aluminio, nitrógeno y cobalto, tratándose de la membrana antes de la adsorción. Mientras que en la figura 15 se muestra el espectro de la membrana después de la adsorción en donde se aprecia la presencia de flúor y sodio. Con estos resultados se puede asegurar que es posible realizar la remoción de fluoruros en soluciones acuosas mediante el uso de la membrana de ZIF-67

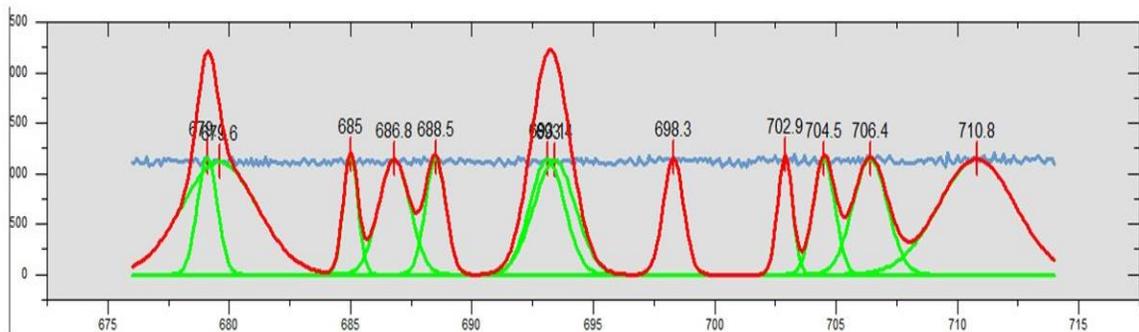


**Fig. 16. SEM-EDS**

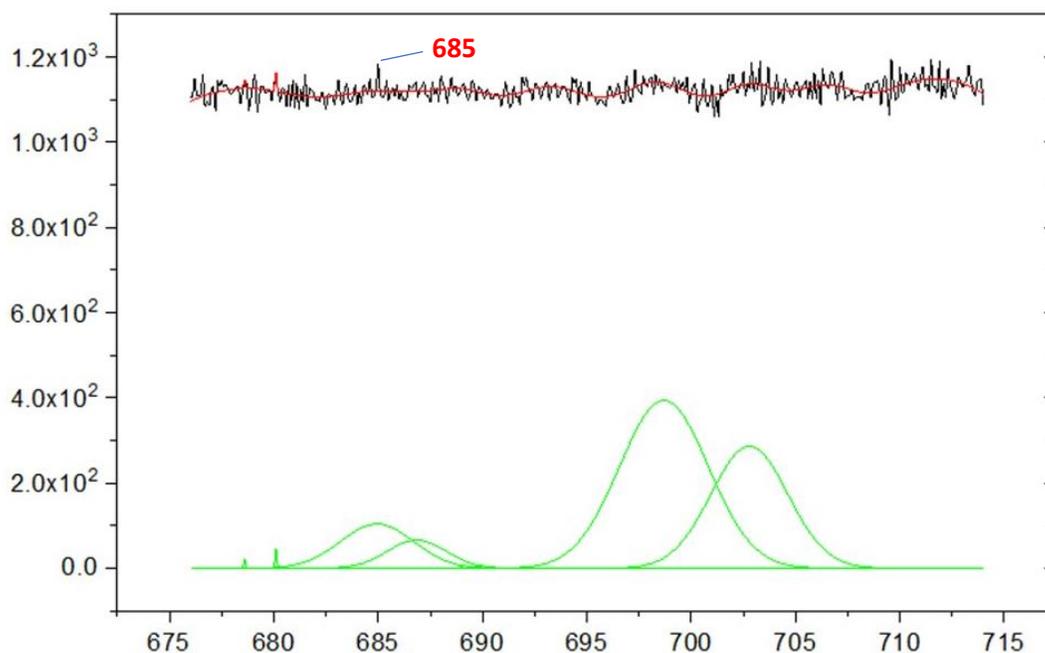
- a) Distribución del flúor en una sección de la membrana**
- b) Distribución del flúor (rojo) y sodio (verde) en la misma sección de la membrana**

Como se puede apreciar en la figura 16 a) existe una distribución de flúor sobre la superficie de la membrana. Mientras que en la imagen 16 b) se aprecia la distribución del flúor y del sodio en la misma sección de la superficie de la membrana de ZIF-67.

### 3.4 Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X



**Fig. 17.** XPS de la superficie de la membrana de ZIF-67 después de la adsorción.



**Fig. 18.** XPS. Deconvolución de los picos en la región típica de apreciación de flúor (684-685.5)

Como se puede apreciar en las figuras 17 y 18, al analizar los resultados obtenidos mediante XPS de la superficie de la membrana de ZIF-67 después de la adsorción de fluoruros, se analizó el espectro obtenido y después de realizar una deconvolución de la zona de interés, permitió determinar que existe señal en la región de 685 eV característica del Flúor. Basados en el libro publicado por

(Moulder, 1993) "handbook of X-ray photoelectron spectroscopy", se puede asegurar que el pico registrado en esta intensidad de enlace corresponde al Flúor presente en la muestra analizada. El valor **1s= 185 eV** permite determinar que el Flúor se encuentra en enlace con un metal. Tomando en cuenta que la estructura del ZIF-67 presenta algunos sitios libres de coordinación donde se puede encontrar iones de  $Co^{+2}$  el registro de un fluoruro metálico en el espectro de XPS proviene del enlace de Flúor y Cobalto

De esta manera, basados en los datos obtenidos, la remoción de fluoruros en solución acuosa está dominada por una adsorción física. Sin embargo, este fenómeno está acompañado de una quimisorción netamente propiciada por las características químicas del material. A pesar de esto, esta adsorción química no tiene un efecto significativo en la eficiencia de remoción de fluoruros

## CAPÍTULO IV Conclusiones

Como resultado de este estudio se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- La capacidad de adsorción máxima alcanzada fue de 99.49%, lo cual indica que el ZIF-67 es un buen adsorbente de fluoruros en solución acuosa a temperatura ambiente.
- La velocidad de adsorción del ZIF-67 depende principalmente de la concentración inicial de los fluoruros. Siendo así, que el porcentaje de adsorción después de 90 min. varía entre las tres concentraciones estudiadas.
- Los resultados obtenidos durante el triplicado de cada una de las pruebas permiten asegurar que la membrana de ZIF-67 puede ser reutilizada sin comprometer su eficiencia.
- Con los resultados obtenidos del SEM-EDS se confirma que el flúor se depositó en el material poroso y que se encuentra distribuido a lo largo de la membrana de ZIF-67
- Basados en el tiempo y las eficiencias de adsorción reportados en este estudio, se puede inferir que se trata de un proceso de fisisorción. Una vez confirmado esto, con los resultados del análisis de XPS también se encontró que existe una señal de menor intensidad de enlaces formados por  $F^-$  y iones de  $Co^{+2}$  los cuales están presentes en los sitios libres de coordinación en la estructura del ZIF-67. Por consiguiente, se concluye que el proceso de adsorción principal es un fenómeno físico; mientras que el fenómeno químico se presenta con menor significancia sobre los resultados obtenidos.
- A diferencia de los estudios reportados hasta la actualidad el uso del ZIF-67 muestra una remoción de fluoruros en un menor tiempo y con eficiencias superiores.
- La implementación de este material como una alternativa al tratamiento de agua de consumo humano con cantidades de Flúor elevadas puede ser sugerida una vez que se hayan hecho los estudios pertinentes ante la competencia de los iones presentes en el agua.

## Referencias

- Aguado S., Q. J. (2014). Antimicrobial activity of cobalt imidazolate metal–organic frameworks. *Chemosphere*, 188-192.
- Batten, S. C. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 1715-1724.
- Bergna, H. (1994). The Colloid Chemistry of Silica. *Advances in Chemistry* 234.
- Boucher, E. (1976). Porous materials: structure, properties and capillary phenomena. *Journal of Materials Science* 11, 1734-1750.
- Brunauer, S. E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319.
- Cota, A. (2012). Eliminación de flúor en agua potable utilizando zeolita natural (Clinoptilolita). *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud*.
- Dong, X. H. (2012). Synthesis of zeolitic imidazolate framework-78 molecular-sieve membrane; defect formation and elimination. *Journal of Materials Chemistry* 36, 19222-19227.
- Esteban, S. S. (2017). *Catálisis en Química Orgánica*. Madrid: UNED.
- FDA. (2010). *Fluoride and Human Health*. Estados Unidos.
- Fernandez, F. (2014). Análisis de los sistemas de refrigeración solar por adsorción, Capítulo 3: Sistemas de adsorción. Sevilla, España.
- Galicia, M. M. (2011). Análisis de la concentración de Fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, Ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambie* 27, 283-289.
- Gregg, S. S. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* 2. Londres: Academic Press.
- Guihao Z., D. L. (2018). The Application of ZIF 67 and its derivatives: Adsorption, Separation, Electrochemistry and Catalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 1887-1899.
- Hernández-Guerrero J, V.-P. I.-M. (2006). Concentración de F- en la orina de niños radicados en la ciudad de México. *Revista Mexicana de Pediatría*, 65, 236-241.
- Hernández-Guerrero J.C., L.-M. C.-N. (2005). Fluoride levels in Mexico City's water supplies. *Rev. Int. Contam. Ambie*. 21, 17-22.
- Higashida., B. (2001). *Odontología Preventiva*. México D. F: Ed. Mc Graw-Hil.
- Jiang, J. S. (2005). Separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> by Adsorption in C168 Schwarzite: A Combination of Quantum Mechanics and Molecular Simulation Study. *Journal of the American Chemical Society* 127, 11989-11997.
- L. Valdez-Jiménez, C. S. (2011). Efectos del flúor sobre el sistema nervioso central. *Neurología*, 26, 297-300.

- Laboratory Kettering . (2010). *The Occurrence and Biological Effects of Fluorine Compounds*. Ohio Cincinnati: University of Cincinnati.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* 11, 2221-2295.
- Li X., G. X. (2015). Mechanistic Insight Into the Interaction and Adsorption of Cr (VI) with Zeolitic Imidazolate Framework-67 microcrystals from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 1852-1889.
- McCarthy, M. V.-G. (2010). Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework Films and Membranes with Controlled Microstructures. *Langmuir Article* 26, 14636-41.
- Melgar-Aceituno, V. K. (2015). Zeolitic imidazolate frameworks membranes for gas separation: A review of synthesis methods and gas separation performance. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry* 28, 1-15.
- Mengual, J. I. (1989). *Fundamentos de los procesos de transporte y separación en membranas*. Madrid: Universidad Murgica, Secretariado de Publicaciones.
- Molina-Frechero N., C.-C. E. (2010). Incremento de la prevalencia y severidad de fluorosis dental en escolares de la delegación Xochimilco en México. *Acta Pediátrica de México* 28, 149-153.
- Montesinos, M. (2013). Aplicaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de la fractura de una aleación. Obtenido de <http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>
- Moulder, J. S. (1993). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* . Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corporation.
- NMX-AA-077-SCFI-2001. (2001). *Análisis de aguas- determinación de fluoruros en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*. Secretaría de Economía.
- NOM-013-SSA2-1994, N. O. (1995). Para la Prevención y Control de Enfermedades Bucales. Secretaría de Salud. *Diario Oficial de la Federación*, 3.
- OMS. (2002). *Criterios de Salud Ambiental 227, Fluoruros*. Ginebra.
- OMS. (2017). *Uso eficaz de fluoruros en la salud pública*.
- Pardo. H.A., A. A. (2013). *Fluorosis dental en escolares: Fluorosis dental en escolares de Padilla, Cauca, Colombia*. España: Editorial Académica Española.
- Pérez-Escobedo. A, P. E.-F. (2016). Fluoride adsorption capacity of composites based on chitosan-zeolite-algae. *Rev. Mex. Ing. Quím vol.15 no.1*.
- PROY-NOM-040-SSA1-2000, N. O. (2000). Bienes y servicios. Sal yodada y sal yodada y fluorurada. Especificaciones sanitarias. *Diario Oficial de la Federación. México*.

- R. Brant, M. R. (1993). The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO<sub>2</sub> of two different particle-size distributions. *Surface Science*, 15-25.
- Romero, M. (2015). *Efecto de la Composición de los gases de combustión EB la captura de CO<sub>2</sub> por nanotubos de carbono: Un estudio de simulación*. Tesis Doctoral.
- Rouquerol, F. R. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Londres: Academic Press.
- Shivarajashankara YM, S. A. (2012). Brain lipid peroxidation and antioxidant systems of young rats in chronic fluoride intoxication. *Fluoride*, 35, 197-203.
- Sinnot, S. A. (1999). Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* 315, 25-30.
- Sun, Y. D. (2011). Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe (III). *Desalination* 277, 121-127.
- Susuki, M. (1990). *Adsorption Engineering 1ª ed*. Tokio: Editoriales Kodansha y. *The Cambridge Crystallographic Data Centre*. (18 de Marzo de 2019). Obtenido de <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Compound=ZIF-67&DatabaseToSearch=Published>
- Trejo, V. H. (2004). Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua. *Conciencia Tecnológica*. 25.
- Wang S.X., W. Z. (2007). Arsenic and fluoride exposure in drinking water children's IQ and growth in Shanyin county Shanxi province, China. *Health Perspect* 117, 643-647.
- Yan-Shuo, L. H.-L. (2010). Controllable Synthesis of Metal-Organic Frameworks: From MOF Nanorods to Oriented MOF Membranes. *Advanced Materials* 22, 3322-26.
- Zhou H., L. J. (2012). Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 673-674.